Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Diagrama de Fontes de Hidrogênio

Joana Lopes Borges

RIO DE JANEIRO

2009

Joana Lopes Borges

DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2009

BORGES, JOANA LOPES.

Diagrama de Fontes de Hidrogênio / Joana Lopes Borges -- 2009.

xvii, 183 f. (EQ/UFRJ, M.Sc., Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2009)

Dissertação – (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

1. Hidrogênio; 2. Análise de metas; 3. Refinaria

I. Queiroz, Eduardo Mach e Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini (Orient.).II Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III Diagrama de Fontes de Hidrogênio.

Joana Lopes Borges

DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Engenharia de Processos.

Orientada por:

_____

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

_____

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Aprovada por:

_____

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

_____

Prof. Ricardo Pires Peçanha, D.Sc.

_____

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2009

Com carinho a toda a minha família,
a todas as AMIs e
a toda a Família Sodálite.

“J´éprouve le besoin de l´infini... Je ne pui, je ne puis contenter ce besoin”.

“Sinto a necessidade de infinito... Eu não posso, não posso satisfazer essa necessidade”.

Chants de Maldoror, Conde de Lautréamont

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pelo chamado que me faz a participar de Sua comunhão de amor!

À minha família, sobretudo aos meus pais, meu profundo e sincero agradecimento por todo amor. Às minhas irmãs, cunhados e sobrinho pela alegria cotidiana.

Aos meus bons amigos, por sempre me lembrarem das perguntas fundamentais e me acompanharem nesse caminho.

A Diogo Rosa por todo o amor, carinho e incentivo.

Aos meus queridos orientadores. Ao Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, pela sincera amizade e orientação integral durante o tempo desta pesquisa. Ao Prof. Eduardo Mach Queiroz pela alegria, cuidado e infinita paciência.

Aos meus professores que mais do que transmitirem conhecimento, ensinaram e educaram.

Aos meus alunos, que me ensinaram que sempre é possível encontrar tempo, ainda que tempo parecesse ser a última coisa que eu pudesse ter; que me mostraram a grandeza de ser professora.

A André Hemerly e Viviane Tavares pela paciência e compreensão por todas as vezes em que me faltou tempo para desdobrar-me e prontamente me ajudaram a não deixar os pratinhos caírem. Por toda a convivência simultânea a essa dissertação.

A todas as excelentes pessoas LADEQ que eu aprendi a amar, pelo convívio produtivo e bem humorado que me acompanharam ao longo dos dois anos de elaboração dessa dissertação.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química / UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO

Joana Lopes Borges

Agosto, 2009

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

O hidrogênio presente nos processos de refino é proveniente de correntes de subprodutos, de processos consumidores de hidrogênio em menor pureza, de sua produção a partir de gás natural ou nafta e de sua importação de plantas de produção. Tradicionalmente, o hidrogênio encontra-se em excesso nas refinarias, uma vez que a quantidade produzida é sistematicamente superior à quantidade consumida. Devido à crescente necessidade de utilização de hidrogênio em processos de tratamento e em novas tecnologias, bem como à redução de sua produção como conseqüência do processamento de gasolina com baixo teor de aromáticos, a suplementação de hidrogênio torna-se cada vez mais necessária. Para isso, a identificação de metas de mínimo consumo de hidrogênio em uma rede de distribuição é fundamental para estabelecer a mínima vazão requerida pela refinaria. Com esta análise, é possível obter informações quantitativas sobre a rede de distribuição e a localização de "gargalos" no processo. Sendo assim, esta dissertação de mestrado teve como objetivo a apresentação do Diagrama de Fontes de Hidrogênio, uma nova metodologia de análise para cálculo da meta de mínimo consumo com síntese simultânea da rede. Esse procedimento é descrito em detalhes em um estudo de caso empregado na literatura por outros autores como forma de demonstrar a amplitude da ferramenta desenvolvida. Os resultados são satisfatórios e, adicionalmente, a rede gerada pode ser facilmente evoluída para atender a restrições da planta. Outros estudos de caso foram realizados obtendo-se redução do consumo de hidrogênio em relação ao fluxograma base, dos custos (inclusive considerando a aquisição de purificadores) e da emissão de poluentes. Além disso, foi possível alcançar novas especificações de combustíveis atendendo à exigência ambiental utilizando um nível mínimo de investimento de capital.

Palavras-chave: hidrogênio, análise de metas, refinaria

Abstract of Thesis presented to Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (EQ/UFRJ) as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

HYDROGEN SOURCE DIAGRAM

Joana Lopes Borges

August, 2009

Advisors: Eduardo Mach Queiroz

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

The existing hydrogen in refining process is from by-products streams, hydrogen-consuming processes in lower purity, its production from natural gas or naphtha, and its importation from an *ex-situ* plant. Traditionally, hydrogen is in excess in refineries, since the produced quantity is constantly greater than the amount consumed. Due to the increasing need of hydrogen in treatment processes and new technologies, and due to the reduction of its production as a result of processing of gasoline with low aromatics, the hydrogen supplementation becomes progressively more necessary. Therefore, the identification of targets for minimum consumption of hydrogen in a distribution network is crucial to establish the minimum flow required by the refinery. With this analysis, it is possible to obtain quantitative information on the distribution network and on the place of process "bottlenecks". Thus, this Master's thesis presented the Hydrogen Sources Diagram, a new analysis method for calculating the minimum consumption target with simultaneous network synthesis. This procedure is described in detail in a case study employed in the literature by other authors as a way of demonstrating the breadth of the developed tool. The results are satisfactory and, additionally, the generated network can easily be evolved to meet the plant restrictions. Other case studies were conducted resulting in reduced consumption of hydrogen compared with the basic flow sheet, of the costs (even considering the purchase of purifiers) and of the pollutants emission. Furthermore, it was possible to achieve new fuel specifications fulfilling environmental requirements using a minimum level of capital investment.

Keywords: hydrogen, *pinch*, refinery

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução ---------- 1

1.1 – Cenário ---------- 1
1.2 – Motivação ---------- 3
1.3 – Rede de hidrogênio nas refinarias ---------- 5
1.4 – Objetivo e apresentação dos capítulos ---------- 10

Capítulo 2 – Gerenciamento de Sistemas de Distribuição de Hidrogênio ---------- 12

2.1 – Determinação do objetivo ---------- 15
2.2 – Mapeamento ---------- 15
2.2.1 – Mapeamento das fontes de hidrogênio ---------- 17
2.2.1.1 – Reforma catalítica ---------- 17
2.2.1.2 – Oxidação parcial / Reforma a vapor / Reforma autotérmica ---------- 21
2.2.2 – Mapeamento dos processos consumidores de hidrogênio ---------- 24
2.2.2.1 – Hidrocraqueamento catalítico (HCC) ---------- 24
2.2.2.2 – Hidrotratamento (HDT) / hidroprocessamento ---------- 27
2.2.2.3 – Isomerização ---------- 30
2.2.3 – Cenários de operação ---------- 31
2.2.4 – Condições operacionais ---------- 31
2.2.5 – Purificação e compressão ---------- 33
2.3 – Fluxograma do processo ---------- 36
2.4 – Identificação de metas ---------- 37
2.5 – Otimização individual ---------- 39
2.6 – Otimização global ---------- 42
2.6.1 – Síntese de redes ---------- 42
2.6.2 – Análise das redes ---------- 44
2.6.2.1 – Análise econômica ---------- 45
2.6.2.2 – Análise de segurança e controlabilidade ---------- 48
2.7 – Projeto conceitual ---------- 49
2.8 – Fluxograma do sistema de gerenciamento ---------- 49

Capítulo 3 –Análise de Metas ---------- 51

3.1 – A Integração de Processos ---------- 51
3.2 – A Integração de Processos na análise de redes de distribuição de hidrogênio --------- 56
3.3 – Descrição das principais metodologias ---------- 59
3.3.1 – Método de Alves e Towler (2002)---------- 59
3.3.2 – Método de el-Halwagi *et al.* (2003) ---------- 64
3.3.3 – Método de Bandyopadhyay (2006)---------- 65
3.3.4 – Método de Zhao *et al.* (2006) ---------- 66
3.3.5 – Método de Manan e Foo (2003) ---------- 68
3.3.5.1 – Metodologia para estudos de caso ---------- 70
3.4 – Considerações finais ---------- 72

Capítulo 4 –Diagrama de Fontes de Hidrogênio ---------- 73

4.1 – Metodologia para máximo reuso ---------- 73
4.1.1 – Primeiro passo: montar Tabela de Oportunidades ---------- 76
4.1.2 – Segundo passo: classificar as operações e calcular a transferência de massa---------- 78
4.1.3 – Terceiro passo: definir os intervalos de concentração de hidrogênio no processo ---------- 80
4.1.4 – Quarto passo: representar as operações no diagrama ---------- 82
4.1.5 – Quinto passo: calcular a massa de hidrogênio transferido nos intervalos do diagrama em cada operação ---------- 82
4.1.6 – Sexto passo: identificar as fontes disponíveis em cada intervalo ---------- 84
4.1.7 – Sétimo passo: calcular a vazão de hidrogênio em cada operação em cada intervalo ---------- 84
4.1.8 – Comparação com métodos da literatura ---------- 90
4.2 – Síntese da rede de distribuição de hidrogênio ---------- 93
4.2.1 – Evolução das redes ---------- 95
4.3 – Considerações finais ---------- 97

Capítulo 5 – Estudos de Caso ---------- 99

5.1 – Estudo de Caso 1 ---------- 99
5.1.1 – Definição do objetivo ---------- 100
5.1.2 – Mapeamento ---------- 100
5.1.3 – Fluxograma do processo ---------- 102
5.1.4 – Identificação de metas ---------- 103
5.1.4.1 – Primeira parte ---------- 103
5.1.4.2 – Segunda parte ---------- 106
5.1.5 – Otimização individual ---------- 109
5.1.6 – Otimização global ---------- 110
5.2 – Estudo de Caso 2 ---------- 111
5.2.1 – Definição do objetivo ---------- 111
5.2.2 – Mapeamento ---------- 111
5.2.3 – Fluxograma do processo ---------- 113
5.2.4 – Identificação de metas ---------- 114
5.2.4.1 – Primeira parte ---------- 114
5.2.4.2 – Segunda parte ---------- 117
5.2.5 – Otimização individual ---------- 123
5.2.6 – Otimização global ---------- 123
5.2.6.1 – Síntese de redes ---------- 123
5.2.6.1.1 – Primeira parte ---------- 124
5.2.6.1.1 – Segunda parte ---------- 128
3.2.6.2 – Análise econômica ---------- 135
5.2.7 – Projeto conceitual ---------- 138
5.3 – Estudo de Caso 3 ---------- 140
5.3.1 – Definição do objetivo ---------- 140
5.3.2 – Mapeamento ---------- 140
5.3.3 – Fluxograma do Processo ---------- 140
5.3.4 – Identificação de metas ---------- 141
5.3.4.1 – Primeira parte ---------- 141
5.3.4.2 – Segunda parte ---------- 145
5.3.5 – Otimização individual ---------- 149
5.3.6 – Otimização global ---------- 149

5.3.7 – Projeto conceitual ---------- 151
5.4 – Estudo de Caso 4 ---------- 153
5.4.1 – Definição do objetivo ---------- 153
5.4.2 – Mapeamento ---------- 153
5.4.3 – Fluxograma do processo ---------- 154
5.4.4 – Identificação de metas ---------- 154
5.4.4.1 – Primeira parte ---------- 154
5.4.4.2 – Segunda parte ---------- 156
5.4.5 – Otimização individual ---------- 158
5.4.6 – Otimização global ---------- 158
5.4.6.1 – Síntese de redes ---------- 158
3.4.6.2 – Análise econômica ---------- 160
5.5 – Estudo de Caso 5 ---------- 162
5.5.1 – Definição do objetivo ---------- 162
5.5.2 – Mapeamento ---------- 162
5.5.3 – Fluxograma do processo ---------- 162
5.5.4 – Identificação de metas ---------- 163
5.5.4.1 – Primeira parte ---------- 164
5.5.4.2 – Segunda parte ---------- 166
5.5.5 – Otimização individual ---------- 170
5.5.6 – Otimização global ---------- 170
5.6 – Considerações finais ---------- 172

Capítulo 6 – Conclusão e Sugestões ---------- 174

Referências Bibliográficas ---------- 177

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Etapas do gerenciamento da rede de hidrogênio ---------- 14
Figura 2.2: Esquema da etapa de mapeamento ---------- 16
Figura 2.3: Diagrama esquemático da reforma catalítica ---------- 18
Figura 2.4: Diagrama esquemático do processo de hidrocraqueamento em dois estágios ---------- 25
Figura 2.5: Processo H-BIO em um esquema típico de refinaria ---------- 30
Figura 2.6: Fluxograma simplificado de uma refinaria hipotética ---------- 36
Figura 2.7: Esquema de otimização global ---------- 42
Figura 2.8: Fluxograma geral do sistema de gerenciamento ---------- 50
Figura 3.1: Representação das fontes e dos consumidores de hidrogênio nos processos que consomem hidrogênio ---------- 60
Figura 3.2: Perfil de pureza das correntes ---------- 61
Figura 3.3: (a) Diagrama do perfil de pureza e (b) diagrama do excesso de hidrogênio correspondente ---------- 63
Figura 3.4: Método gráfico proposto por El-Halwagi *et al.* ---------- 64
Figura 3.5: Método gráfico proposto por Bandyopadhyay ---------- 65
Figura 3.6: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento – Caso 1 ---------- 67
Figura 3.7: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento – Caso 2 ---------- 68
Figura 3.8: Algoritmo de cálculo do programa HYDROMIN ---------- 71
Figura 4.1: Rede de hidrogênio da refinaria hipotética (ALVES e TOWLER, 2002) --------- 75
Figura 4.2: Representação dos intervalos de concentração ---------- 81
Figura 4.3: Representação das operações---------- 82
Figura 4.4: Representação da quantidade de hidrogênio transferida em cada operação, em cada intervalo ---------- 83
Figura 4.5: Resultado da ferramenta Diagrama de Fontes de Hidrogênio proposta para os dados da Tabela 4.3 ---------- 89
Figura 4.6: Fluxograma do processo para mínimo consumo de hidrogênio importado-------- 94
Figura 5.1: Rede de hidrogênio da refinaria hipotética (HALLALE e LIU, 2001)---------- 103
Figura 5.2: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 1 ---------- 108
Figura 5.3: Fluxograma de processo do caso base – Estudo de caso 2 ---------- 113

Figura 5.4: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 2 – Primeira análise (suprimento de 95 mol%H_2) ---------- 120
Figura 5.5: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 2 – Segunda análise (suprimento de 90 mol%H_2) ---------- 121
Figura 5.6: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 2 – Terceira análise (suprimento de 77 mol%H_2) ---------- 122
Figura 5.7: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95 mol%H_2 ---------- 125
Figura 5.8: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 90 mol%H_2 ---------- 126
Figura 5.9: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 77 mol%H_2 ---------- 127
Figura 5.10: Fluxograma originário do DFH – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95 mol%H_2 ---------- 129
Figura 5.11: Fluxograma originário do DFH – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 90 mol%H_2 ---------- 130
Figura 5.12: Fluxograma originário do DFH – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 77 mol%H_2 ---------- 131
Figura 5.13: Fluxograma evoluído – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95 mol%H_2 ---------- 132
Figura 5.14: Fluxograma evoluído – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 90 mol%H_2 ---------- 133
Figura 5.15: Fluxograma evoluído – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 77 mol%H_2 ---------- 134
Figura 5.16: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 2 ---------- 139
Figura 5.17: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 3 – Primeira análise (purificação de corrente 75 mol%H_2) ---------- 146
Figura 5.18: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 3 – Segunda análise (purificação de corrente 70 mol%H_2) ---------- 147
Figura 5.19: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 3 ---------- 152
Figura 5.20: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 4 ---------- 157
Figura 5.21: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 4 – Análise de Cascata de

Hidrogênio ---------- 159
Figura 5.22: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 4 – DFH ---------- 160
Figura 5.23: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 5 – Membrana de separação gasosa ---------- 168
Figura 5.24: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 5 – PSA ---------- 169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Alternativas de produção de hidrogênio ----------6
Tabela 2.1: Comparações entre as tecnologias de produção de hidrogênio ---------- 23
Tabela 2.2: Processos indicados para remoção de alguns contaminantes---------- 27
Tabela 2.3: Processos combinados para remoção de enxofre de correntes de gasolina-------- 29
Tabela 2.4: Dados operacionais limites---------- 32
Tabela 2.5: Permeabilidade relativa em membranas poliméricas---------- 34
Tabela 2.6: Considerações sobre as tecnologias de purificação de hidrogênio ---------- 35
Tabela 2.7: Economias típicas – Análise *Pinch* ---------- 38
Tabela 3.1: Principais aplicações da Integração de Processos---------- 54
Tabela 3.2: Intervalos de balanço de hidrogênio ---------- 69
Tabela 3.3: Cascata de hidrogênio---------- 69
Tabela 4.1: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio---------- 74
Tabela 4.2: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio ---------- 75
Tabela 4.3: Tabela de Oportunidades ---------- 77
Tabela 4.4: Classificação das correntes oriundas da Tabela 4.3 conforme metodologia proposta---------- 79
Tabela 4.5: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação ---------- 80
Tabela 4.6: Intervalos de balanço de hidrogênio ---------- 91
Tabela 4.6: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso de Alves e Towler (2002)---------- 92
Tabela 5.1: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio ---------- 101
Tabela 5.2: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio---------- 101
Tabela 5.3: Tabela de Oportunidades – Estudo de caso 1---------- 104
Tabela 5.4: Intervalos de balanço de hidrogênio – Estudo de caso 1---------- 105
Tabela 5.5: Cascata de hidrogênio –Estudo de caso 1 ---------- 106
Tabela 5.6: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação – Estudo de caso 1 ---------- 107
Tabela 5.7: Custos das redes – Estudo de caso 1 ---------- 110
Tabela 5.8: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio – Estudo de caso 2---------- 112
Tabela 5.9: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio – Estudo de caso 2 ---------- 112
Tabela 5.10: Tabela de Oportunidades – Estudo de caso 2 ---------- 114

Tabela 5.11: Cascata de hidrogênio –Estudo de caso 2 – Suprimento com concentração de 95 mol%H_2 ---------- 115
Tabela 5.12: Cascata de hidrogênio –Estudo de caso 2 – Suprimento com concentração de 90 mol%H_2 ---------- 116
Tabela 5.13: Cascata de hidrogênio –Estudo de caso 2 – Suprimento com concentração de 77 mol%H_2 ---------- 117
Tabela 5.14: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação – Estudo de caso 2 ---------- 118
Tabela 5.15: Dados para cálculos de custos – Estudo de caso 2 ---------- 135
Tabela 5.16: Custos das redes para alternativa de suprimento externo de hidrogênio com pureza de 95%, 90% e 77% molar – Estudo de caso 2 ---------- 137
Tabela 5.17: Cascata de hidrogênio – Purificação na corrente do *pinch* – Estudo de caso 3 ---------- 142
Tabela 5.18: Cascata de hidrogênio – Purificação de 5 MMscfd na corrente abaixo do *pinch* – Estudo de caso 3 ---------- 143
Tabela 5.19: Cascata de hidrogênio – Purificação de 10 MMscfd na corrente abaixo do *pinch* – Estudo de caso 3 ---------- 144
Tabela 5.20: Dados para cálculos de custos – Estudo de caso 3 ---------- 150
Tabela 5.21: Custos operacionais das redes acrescidos da aquisição do purificador – Estudo de caso 3 ---------- 150
Tabela 5.22: Limites operacionais das unidades produtoras e consumidoras de hidrogênio – Estudo de caso 4 ---------- 154
Tabela 5.23: Tabela de Oportunidades – Estudo de caso 4 ---------- 155
Tabela 5.24: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 4 ---------- 155
Tabela 5.25: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação – Estudo de caso 4 ---------- 156
Tabela 5.26: Custos das redes– Estudo de caso 4 ---------- 161
Tabela 5.27: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 5 – Membrana de separação gasosa 165
Tabela 5.28: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 5 – PSA ---------- 166
Tabela 5.29: Dados para cálculos de custos – Estudo de caso 5 ---------- 170
Tabela 5.30: Custos operacionais das redes acrescidos da aquisição do purificador – Estudo de caso 5 ---------- 171

LISTA DE SIGLAS

ACH	Análise de Cascata de Hidrogênio
DGA	Diagrama de Fontes de Água
DFH	Diagrama de Fontes de Hidrogênio
CCR	Unidade de reforma catalítica
CRU	Unidade de reforma catalítica
CNHT	Unidade de hidrotratamento de nafta craqueada
DHT	Unidade de hidrotratamento de diesel
FCC	Unidade de craqueamento catalítico
HC	Unidade de hidrocraqueamento catalítico
HCC	Unidade de hidrocraqueamento catalítico
HDA	Unidade de hidrodesaromatização
HDS	Unidade de hidrodessulfurização
HDT	Unidade de hidrotratamento
IP	Integração de Processos
IS4	Unidade de isomerização
KHT	Unidade de hidrotratamento de querosene
MA	Margem de aproveitamento
NHT	Unidade de hidrotratamento de nafta
PSA	*Process Swing Adsorption*
SRU	Unidade de reforma a vapor
UC	Unidade de coqueamento de resíduo de vácuo
UDA	Unidade de destilação atmosférica
UDV	Unidade de destilação a vácuo

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Cenário

Desde a **Revolução Industrial** a sociedade participa de significativas transformações cada vez mais rápidas e intensas. Inicialmente imaginava-se que o meio ambiente seria capaz de neutralizar a carga poluidora nele lançada (MENDONÇA, 2002). Devido a isso, as sociedades estavam voltadas para a garantia de direitos e liberdades individuais e o progresso era baseado em uma supremacia quase absoluta da livre iniciativa sobre direitos humanos e sobre o meio ambiente.

Esse relacionamento desgovernado com a natureza acarretou contaminação de solos e corpos hídricos, degradação progressiva da atmosfera terrestre e escassez de recursos naturais. A presença do homem sempre ocasionou impactos ao meio ambiente, porém somente com o crescimento populacional e com a industrialização esses efeitos tornaram-se significativos, tomando carater de degradação ambiental (DOZENA, 2000).

A partir da observação de tais fatos os homens conscientizaram-se e passaram a buscar novas formas de interação com o meio ambiente. Atualmente, os problemas ambientais são discutidos tanto no meio científico e acadêmico, quanto no industrial.

As primeiras pesquisas desenvolvidas visando à conservação dos recursos naturais e preocupadas com a degradação da biosfera foram realizadas durante o século XIX e início do século XX. A consequencia desta primeira fase de consciência mundial é uma diversidade de leis para o controle de poluição hídrica e do ar que existem há pelo menos um século, mas que não eram efetivamente aplicadas (DOZENA, 2000). Foi somente a partir da segunda metade do século XX que o assunto tornou-se alvo de preocupações da comunidade científica mundial, motivadas por uma série de problemas de poluição envolvendo acidentes graves (PIOTTO, 2003).

Na década de 1960 surgiram os primeiros movimentos ambientalistas. Os Anos 70 foram um período marcado pela regulamentação e pelo controle ambiental, que teve como ponto alto a Conferência de Estocolmo da Organização das Nações Unidas em 1972. Na década seguinte, dentre outros acontecimentos, foi publicado o relatório *Nosso Futuro Comum* (Relatório Brundtland) da Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento[1], o qual disseminou o conceito de desenvolvimento sustentável. Este foi o marco para o abandono da visão dicotômica entre o meio ambiente e o desenvolvimento econômico das sociedades, passando então a ser adotada a análise de todos os impactos sócio-ambientais das atividades produtivas no meio que as rodeia.

A partir desta mudança de paradigma, nos Anos 90, fomentou-se maior consciência da manutenção do equilíbrio ambiental, com introdução de mecanismos de gestão ambiental, atuação responsável e certificação ambiental. Os problemas ambientais deixaram de ser tema de discussão apenas de universidades e centros de pesquisa e incorporaram-se às preocupações do setor produtivo (MENDONÇA, 2002). A norma britânica BS 7.750, que entrou em vigor em 1992, serviu de base para a elaboração de normas ambientais a nível mundial, e, particularmente, para normas da série ISO 14.000 (FERNANDEZ *et al.*, 2000), normas ambientais de caráter voluntário que têm por objetivo auxiliar as indústrias a integrar aos seus negócios os princípios de desenvolvimento sustentável e gestão ambiental.

Atualmente, a preservação do meio ambiente é um item quase obrigatório dentro das empresas, acarretando modificações das estratégias industriais. Incorporaram-se práticas de prevenção de poluição nos processos produtivos, através do uso de tecnologias limpas,

[1] Instituída pela Assembléia Geral das Nações Unidas em 1983

minimização de resíduos, combate ao desperdício e melhoria de qualidade dos produtos (MENDONÇA, 2002).

O controle ambiental não tende mais a uma realidade fim-de-tubo (*end of pipe*), onde os resíduos e emissões geradas são tratados no final da linha do processo produtivo. Ao contrário, busca-se a minimização (ou mesmo a eliminação) dos custos de adequação às legislações ambientais através de inovações (PORTER e VAN DER LINDE, 1995).

Uma ferramenta de gestão bastante discutida e difundida hoje pela maioria das entidades ambientais é a **Produção Limpa** (COELHO, 2004). Tal ferramenta baseia-se em uma visão holística do produto e do processo (análise do ciclo de vida), buscando a sustentabilidade requerida pela sociedade. Ela demanda compromisso empresarial na reorientação de processos e produtos com a redução na fonte, através da purificação ou substituição de insumos, da mudança na tecnologia, da implementação de boas práticas operacionais e da própria alteração da composição do produto (DEL GRANDE, 2004). Adicionalmente, há ênfase na reciclagem interna e externa de resíduos cuja geração não pode ser evitada.

A **Produção Limpa** pode ser aplicada a todos os setores industriais e vem sendo utilizada, ainda que muitas vezes de forma segmentada, por muitas empresas.

1.2 Motivação

O petróleo exerce enorme influência na vida de cada pessoa, muitas vezes não percebida. Existem, atualmente, diversas previsões sobre um futuro próximo onde a dependência dos produtos derivados do petróleo será substancialmente menor; entretanto, tal situação permanece distante da realidade em que vivemos, e para atingi-la será necessário reformular o comportamento do mundo em que vivemos (MARIANO, 2005).

Enquanto não se pode prescindir do petróleo, todavia, resta-nos o aprimoramento de técnicas que reduzam seu impacto no meio ambiente. Nesse sentido, um dos grandes desafios encontrados na indústria de hidrocarbonetos ao almejar-se o desenvolvimento sustentável e a

Produção Limpa é o segmento do refino. Este é o cerne da indústria petrolífera e, por conseguinte, do funcionamento do mundo como o conhecemos hoje.

A indústria de petróleo, em especial o refino, tem grande potencial para afetar negativamente os meios aquáticos, atmosféricos e os solos. A atividade consome grande quantidade de energia e significativo volume de água, produz muitos despejos líquidos, libera diversos gases nocivos para a atmosfera e gera resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição (MARIANO, 2005).

Em decorrência de tais fatos e do panorama apresentado, o sistema de gestão desse setor é, hoje, voltado para a busca das tecnologias supracitadas. A redução da geração de resíduo e a adequação dos produtos às novas especificações ambientais são prioridade no cenário atual.

Devido a estes aspectos, o hidrogênio começou a ser amplamente empregado em processos para tratamento de correntes que visam tanto à redução do teor de enxofre quanto à melhoria da qualidade dos produtos (menores teores de enxofre e nitrogênio, por exemplo). Também é utilizado para refino de cargas mais difíceis de serem processadas.

A produção *in situ* de hidrogênio, entretanto, acarreta alta emissão de compostos nocivos ao meio ambiente (PHILIPS, 1999) e, adicionalmente, vem sendo reduzida devido a novas orientações de produção (BEALING e HUTTON, 2002).

É consenso entre as indústrias e a comunidade científica, portanto, a necessidade de efetiva otimização e gerenciamento do hidrogênio, de forma que seja possível a minimização de sua necessidade requerida pela planta. No entanto, são escassas as propostas sistematizadas para tal finalidade.

Tendo em vista a necessidade de um desenvolvimento sustentável, este trabalho dá continuidade a estudo anterior em busca de uma metodologia para o gerenciamento do uso de hidrogênio em refinarias de petróleo, que vá ao encontro dos mecanismos de **Produção Limpa**. Com a metodologia visa-se obter redução do capital requerido para futura necessidade de hidrogênio, redução de despesas a fim de se alcançar a especificação dos produtos ou a exigência ambiental, redução do custo de utilidades e da emissão de poluentes pela refinaria.

1.3 Rede de hidrogênio nas refinarias

São produzidas anualmente cerca de 0,1 Gton (0,1 Pg) de hidrogênio (MARBÁN e VALDÉS-SOLÍS, 2007) das quais, aproximadamente, 50% são empregadas na manufatura de amônia e 45% são consumidas em refinarias de petróleo (STUBINITZKY e REIJERKERK, 2006). Sabe-se, também, que a maior parte da produção (93%) é proveniente de correntes de subprodutos e captação de outros processos (USDE, 2002).

Pode-se produzir este composto através de ampla gama de tecnologias. A Tabela 1.1 sintetiza as principais técnicas de produção de hidrogênio hoje disponíveis, tanto dentre aquelas que envolvem processos industriais bem estabelecidos, quanto outras que estão em fase de pesquisa laboratorial.

Apesar da diversidade de possibilidades, o Departamento de Energia dos Estados Unidos afirma que 95% do hidrogênio corrente produzido é via reforma a vapor (USDE, 2001). Já Stubinitzky e Reijerkerk (2006) afirmam que o número correto está em torno de 78% (sendo 48% da produção mundial baseada na reforma a vapor de nafta e 30% na reforma a vapor de gás natural), com 18% da produção se dando através da gaseificação de carvão. Ainda que não haja consenso entre a proporção, seguramente a maior parte da produção de hidrogênio é efetuada via processos de reforma a vapor e gaseificação, sendo as demais tecnologias apresentadas técnicas possíveis, mas não utilizadas em grande escala.

Tabela 1.1: Alternativas de produção de hidrogênio

Fonte			Vantagens	Desvantagens
	Processo	**Matéria-prima**		
Fontes não-renováveis	Reforma a vapor	Gás-natural ou outros hidrocarbonetos leves	Processo comercializável mais eficiente energeticamente[1] Quando aplicável a cargas constantes e grandes é o processo que apresenta melhor relação custo-benefício[1]	Alto custo de capital caso seja empregado oxigênio puro para minimização da quantidade do gás que precisa ser posteriormente tratado[2]
	Oxidação parcial	Hidrocarbonetos pesados / Carvão	Grande variedade de cargas podem ser utilizadas, incluindo hidrocarbonetos leves Cargas de menor custo podem ser utilizadas	Custo de produção a partir de carvão em plantas grandes é cerca de 20% maior que produção por reforma a vapor de gás natural[3] Só é competitivo com a Reforma a vapor onde o custo do gás natural é elevado[4] A produção a partir de carvão é um processo complexo comparado com a oxidação parcial de hidrocarbonetos líquidos[1] Impactos ambientais relacionados ao uso de carvão Liberação de 5 kg de carbono por kg de H_2 produzido[3] Necessidade de oxigênio puro[4]

Fonte: Elaboração própria a partir de [1]USDE (2001), [2]Stubinitzky e Reijerkerk (2006), [3]Doty (2004), [4]Padró e Putsche (1999) e [5]Marbán e Valdés-Solís (2007)

Tabela 1.1: Continuação

Fonte			Vantagens	Desvantagens
	Processo	**Matéria-prima**		
Fontes não-renováveis	Oxidação parcial	Hidrocarbonetos pesados / Carvão		Menor eficiência (50%) que a reforma a vapor (65%-75%)[4]
Fontes renováveis	Produção Biológica	Algas ou bactérias	Grande fonte potencial[1]	Taxas de produção lentas[1] Grande área requerida[1] Em fase de pesquisa
	Gaseificação	Biomassa	Pode ser usada para sólidos ou líquidos	Necessário alto grau de purificação posterior[2] Ainda não está disponível comercialmente Implicações de uso da terra Competição com combustíveis produzidos a partir de biomassa A produção com biomassa residual é cerca de 10% mais cara que a produção a partir de carvão[3]
	Projeção de água através de ciclos termoquímicos	Água	Potencial para produção em larga escala, com baixo custo e baixas emissões de gases do efeito estufa[1]	Ainda não comercial Necessidade de reator nuclear de alta temperatura (HTR) ou concentrador de energia solar Eficiência de 40%[5]
	Reforma a vapor	Etanol / biogás	Matéria-prima renovável	Competição com outras indústrias

Fonte: Elaboração própria a partir de [1]USDE (2001), [2]Stubinitzky e Reijerkerk (2006), [3]Doty (2004), [4]Padró e Putsche (1999) e [5]Marbán e Valdés-Solís (2007)

Tabela 1.1: Continuação

Fonte			Vantagens	Desvantagens
	Processo	**Matéria-prima**		
Fontes renováveis	Eletrólise	Água	Inexistência de emissões quando a fonte de energia elétrica é a hidroeletricidade Produz hidrogênio com alta pureza para o uso na indústria eletrônica, farmacêutica e alimentícia[2]	Alto custo de equipamentos[2] Alto custo energético[2] Competição com uso direto da água para eletricidade Eficiência de 40-50%5

Fonte: Elaboração própria a partir de [1]USDE (2001), [2]Stubinitzky e Reijerkerk (2006), [3]Doty (2004), [4]Padró e Putsche (1999) e [5]Marbán e Valdés-Solís (2007)

Segundo Szklo (2005), o hidrogênio vem sendo usado nas refinarias em etapas de craqueamento para a supressão da formação de materiais residuais pesados, aumentando o rendimento dos processos, e no tratamento de correntes, a fim de preservar o catalisador e melhorar as características dos produtos (redução da quantidade de enxofre, por exemplo).

O hidrogênio é também utilizado como combustível, uma vez que limitações nas emissões gasosas implicaram que as refinarias não pudessem mais queimar o óleo combustível que produziam, forçando-as a buscar combustíveis alternativos com menores teores de carbono (dentre eles gases contendo grande porcentagem de hidrogênio). Além disso, a quantidade de energia, em base mássica, produzida durante a combustão do hidrogênio é superior à liberada pelos combustíveis convencionais (PHILIPS, 1999).

O atendimento a imperativos regulatórios, no entanto, não é a única razão pela qual as refinarias têm se interessado mais significativamente na otimização da utilização deste composto. O gás tem sido amplamente estudado para modificações de processos convencionais e no desenvolvimento de novas tecnologias de refino, visando melhorar a

conversão de hidrocarbonetos (em especial aqueles contidos em cargas pesadas, devido à atual escassez de reservas de petróleo leve).

Apesar das vantagens apresentadas com a utilização do hidrogênio no Esquema de Refino[2], fora o sistema de utilidades, a produção de hidrogênio, junto com a unidade de FCC, é o processo que mais impacta a emissão de CO_2 da refinaria (MOORE, 2005). Ainda que o Brasil não esteja atualmente entre os países com metas específicas de redução de gases do efeito estufa, é preciso estar atento a este aspecto ao se almejar o desenvolvimento sustentável e para prever a necessidade a futuras especificações de emissões das refinarias.

Existe, tradicionalmente, hidrogênio em excesso nas refinarias, uma vez que a quantidade produzida é sistematicamente superior à quantidade consumida. Esse excesso é usado para suplementar o sistema de gás combustível ou é diretamente queimado em *flares*. Com a crescente necessidade de hidrogênio nos processos de tratamentos e nas novas tecnologias de processo, e com a diminuição da produção como conseqüência da produção de gasolinas com baixos teores de aromáticos, passa a ser cada vez mais necessária a suplementação de hidrogênio (BEALING e HUTTON, 2002).

Normalmente, o hidrogênio existente na planta de refino deriva das seguintes fontes (WORRELL e GALITSKY, 2005):

i. subproduto de processos;
ii. correntes de saídas de processos consumidores de hidrogênio em menor pureza;
iii. produção de hidrogênio a partir de gás natural ou nafta;
iv. importação de plantas de produção de hidrogênio.

Segundo Hallale *et al*. (2003) o que se encontra hoje são basicamente três tipos de situações. Na primeira, caso a refinaria possua excesso de hidrogênio, ele é usado como gás combustível, não havendo preocupação com seu balanço de massa. A reforma catalítica tende a ser a única fonte de hidrogênio cujo preço é baseado em seu valor como combustível (em torno de U$350/ton). No segundo caso, existe déficit de hidrogênio, de modo que a operação e o lucro da refinaria estão limitados por seu balanço. O preço do gás é, então, baseado na redução de lucros da refinaria (subprodução de derivados) e gira em torno de U$1000/ton. No

[2] Entende-se por Esquema de Refino o encadeamento de unidades de processamento dentro de uma refinaria, para processamento de uma carga determinada, visando à produção de uma cesta específica de produtos derivados de petróleo (Szklo, 2005).

terceiro caso importa-se hidrogênio ou produz-se via reforma a vapor. Nesta situação o preço está baseado na produção marginal de hidrogênio ou no valor de importação e gira em torno de U$900/ton.

Uma vez que o mundo vive um momento em que grande parte das refinarias já não se encontra mais na primeira situação, é fundamental a busca de soluções que as conduzam da segunda para a terceira condição.

1.4 Objetivo e apresentação dos capítulos

O objetivo geral desta dissertação é dar continuidade ao desenvolvimento de uma metodologia para o gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio em refinarias de petróleo (BORGES, 2007) através da apresentação de uma ferramenta de Integração de Processos (IP)[3] facilmente aplicável.

Apresenta-se o **Diagrama de Fontes de Hidrogênio** (DFH) com o qual é possível recomendar uma reestruturação e otimização da rede. Almeja-se com isso, uma diminuição do desperdício, de demanda de importação e de emissão de poluentes, possibilitando uma melhoria nos resultados financeiros da unidade produtiva.

O DFH possibilita aperfeiçoar a distribuição de hidrogênio de forma que isso não signifique um elevado investimento que, em diversos casos, não é justificado economicamente.

O hidrogênio também é utilizado na manufatura de produtos químicos, produção de amônia e metanol, no tratamento de metais, na indústria alimentícia e em aplicações eletrônicas, além de potencialmente como combustível automotivo. Embora figure como uma das promessas tecnológicas de energia, apenas uma pequena fração da produção total é utilizada para esse fim, especialmente pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration*). Diversas rotas tecnológicas de produção, armazenamento e distribuição vêm sendo desenvolvidas para viabilizar este emprego em larga escala. Sendo assim, acredita-se

[3] O conceito de Integração de Processos é explicado no Capítulo 3.

que, futuramente, o gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio em refinarias possa ser facilmente adaptado e amplamente empregado em plantas de produção de hidrogênio para fins energéticos e demais utilizações.

Os objetivos específicos deste trabalho são os seguintes:

i. consolidar o procedimento de gerenciamento da rede de distribuição de hidrogênio em refinarias desenvolvido como Projeto de Final de Curso;
ii. apresentar o emprego do Digrama de Fontes de Hidrogênio em diversas situações de 'operação normal' de uma refinaria;
iii. ilustrar o uso do DFH para problemas com inclusão de novos purificadores;
iv. explicitar a facilidade do DFH para a síntese de redes de distribuição de hidrogênio.

O trabalho é dividido em seis capítulos, incluindo este introdutório. O segundo capítulo expõe o procedimento de gerenciamento da rede de distribuição de hidrogênio em refinarias. Nele é apresentado um panorama da utilização do hidrogênio em refinarias de petróleo baseado em um estudo das tecnologias disponíveis, a fim de estabelecer as bases da proposta apresentada, os desafios e as melhorias pretendidas.

O terceiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os procedimentos para análise de metas, através da qual é estabelecida a máxima economia que é possível atingir com as propostas de novos desenhos da rede ou de otimização de processos. O Diagrama de Fontes de Hidrogênio, desenvolvido e apresentado nesta dissertação, é uma ferramenta simples para a análise de metas que supre as lacunas existentes na literatura.

O capítulo seguinte sistematiza a aplicação do Diagrama de Fontes de Hidrogênio através da resolução de um exemplo clássico na literatura.

O capítulo cinco traz diversos estudos de casos apresentando as possibilidades de aplicação da metodologia e comparação com a literatura.

Finalmente, no último capítulo apresentam-se as conclusões obtidas e sugestões para a realização de futuros trabalhos nessa área.

CAPÍTULO 2

Gerenciamento de Sistemas de Distribuição de Hidrogênio

A importância do refino dentro da cadeia produtiva do petróleo não é apenas técnica, mas também ambiental e econômica, uma vez que uma parcela significativa da poluição gerada por essa indústria provém desta etapa e nela é aplicada grande quantidade de recursos. Dessa forma, é preciso ter uma visão global do Esquema de Refino, considerando as variáveis custo, mercado consumidor, variáveis ambientais e de Integração de Processos, a fim de tornar esta atividade mais econômica, limpa e eficiente.

Novos marcos legais, decorrentes da maior conscientização sobre a qualidade do ar, têm forçado as refinarias a realizarem grandes investimentos buscando a redução dos níveis de emissão na planta e, principalmente, a produção de combustíveis de queima mais limpa. A refinaria precisa adequar-se às exigências da sociedade o que muitas vezes implica alterações substanciais nos processos produtivos em termos de insumos, de processos e de produtos. Em geral, essa adequação encontra no suprimento de hidrogênio um fator limitante (SMITH, 2000).

Efetivamente, poucos países expandiram recentemente de forma significativa sua capacidade de processamento primário, entretanto as refinarias existentes vêm sofrendo transformações relevantes, especialmente em relação às unidades de conversão e tratamento (SZKLO, 2005). Como exceção pode-se citar China e Índia, que estão entre os poucos países que vivenciaram ultimamente expressivas expansões no setor de refino.

Tendo em vista este panorama, faz-se necessária a utilização mais eficiente do hidrogênio na refinaria. Para tanto, serão apresentadas, no decorrer deste capítulo, algumas questões sobre o sistema de refino de petróleo e as dificuldades que precisam ser contornadas para que a otimização pretendida seja possível.

O gerenciamento da rede de distribuição de hidrogênio implica a necessidade de controle e conhecimento de todos os aspectos e oportunidades relacionadas ao suprimento e à demanda desta substância. Não basta apenas ter ciência dos processos que envolvem seu uso, mas também dispor de ferramentas adequadas que auxiliem a tomada de decisões futuras. É preciso, ainda, possuir capacidade de previsão e avaliação econômica dos possíveis projetos, bem como informações das oportunidades potenciais próximas à refinaria (pode haver, por exemplo, próximo à refinaria um vendedor local de hidrogênio ou um complexo petroquímico que seja fonte desse gás). Adicionalmente, é imprescindível considerar o contexto da estratégia global de investimento da refinaria.

A proposta de gerenciamento, apresentada como **Projeto de Final de Curso** pela autora do presente trabalho e detalhada no presente capítulo, baseia-se em metodologias de otimização do uso e reuso de água em indústrias, dentre as quais, sobretudo o trabalho de Bresciani *et al.* (2006) forneceu importantes fundamentos para organização das etapas iniciais.

Os principais passos para o gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio estão esboçados na Figura 2.1 e serão discutidos no decorrer do presente capítulo.

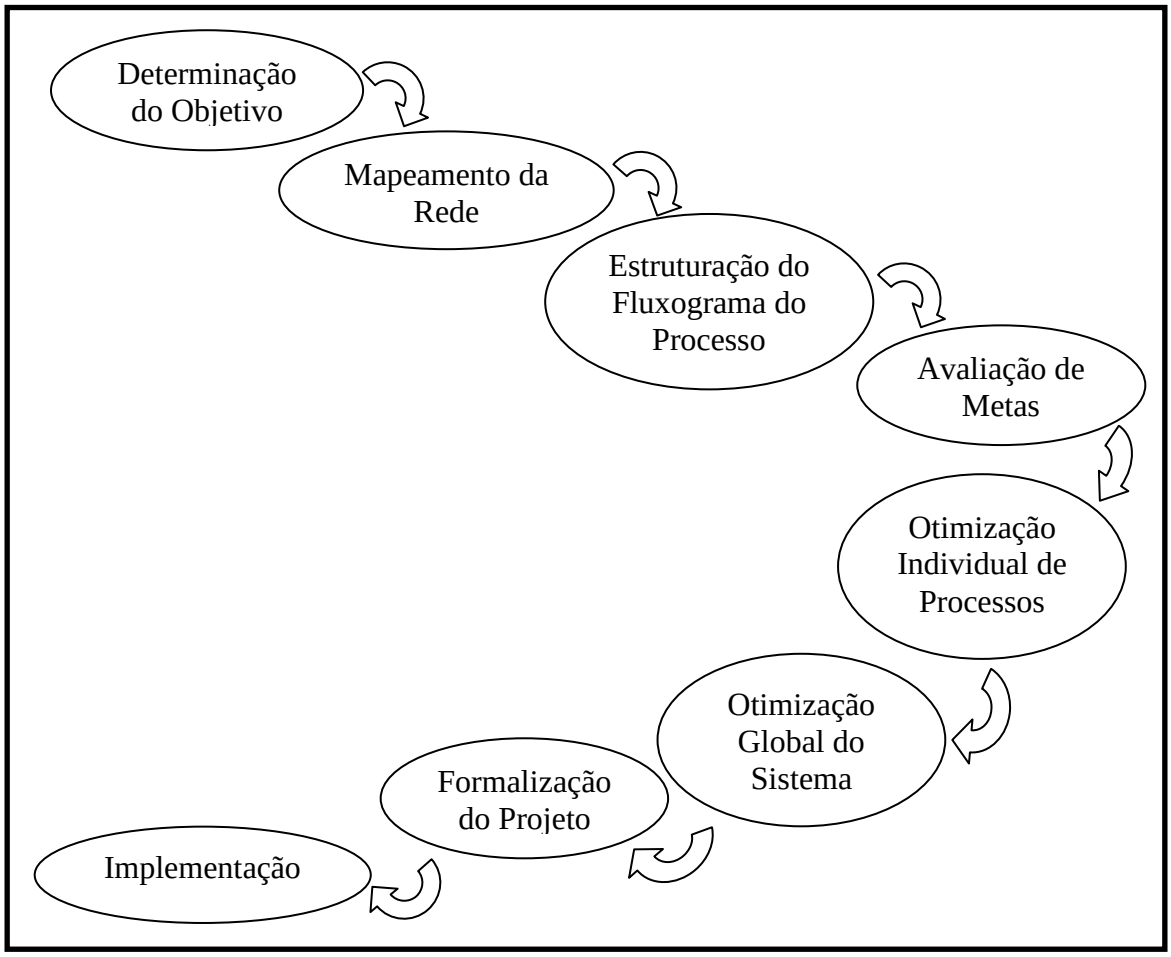

Figura 2.1: Etapas do gerenciamento da rede de hidrogênio

A primeira seção deste capítulo aborda, portanto, a etapa de determinação do objetivo da análise. Em seguida, será tratada de forma cuidadosa a questão do mapeamento dos processos, com identificação dos principais processos produtores e consumidores de hidrogênio em uma planta de refino. O próximo passo, identificado na Figura 2.1, é o desenvolvimento do fluxograma do processo (que usa como insumos as informações obtidas na etapa anterior, de mapeamento), essencial para a correta avaliação das metas a serem alcançadas, tema da próxima etapa da metodologia. Uma vez avaliadas e definidas as metas a serem alcançadas, as etapas seguintes são de otimização individual e global dos processos. A sétima etapa é a elaboração de um projeto conceitual das alterações propostas a partir das etapas de otimização, para posterior formalização e implementação. No final do capítulo é apresentado um quadro com o procedimento de gerenciamento estruturado.

2.1 Determinação do objetivo

A primeira etapa do gerenciamento é a definição do objetivo que se deseja alcançar com a análise. Este pode ser a maximização do uso do gás através de recuperação; a dissociação da operação de reforma catalítica da necessidade de produção de H_2; a redução de custos de uma planta de geração de hidrogênio interna à refinaria ou expansão desta planta; o aproveitamento da pureza de uma corrente para consumos específicos; a melhoria na confiança da produção de H_2; a integração com plantas de exportação do composto; a identificação de processos chaves e potenciais modificações em processos; ou ainda, outros objetivos não citados.

É possível realizar estudos visando à otimização da atual rede de distribuição de uma refinaria ou à elaboração de propostas de alterações com baixo custo de investimento. Além disso, pode-se empregar a sistematização proposta para identificação e avaliação de benefícios trazidos pelo emprego de novos compressores, purificadores ou unidades de processamento, assim como por modificações nos processos (identificação dos impactos de *desengargalamento* da rede).

A etapa de determinação do objeto da análise é, pois, essencial para guiar os passos seguintes.

2.2 Mapeamento

Após a definição dos objetivos, deve-se desenvolver um mapa da rede. Os pontos-chave desta etapa, representados na Figura 2.2, envolvem:

i. mapeamento das fontes de hidrogênio na refinaria;
ii. mapeamento de todos os processos que consomem hidrogênio;
iii. estabelecimento dos cenários de operação (tipos de petróleo processados, verão / inverno, futura projeção de consumo, situações de paradas etc);

iv. estabelecimento das vazões mínimas requeridas, das concentrações máximas e mínimas de contaminantes, e das pressões máxima e mínima na entrada e na saída de cada processo relevante;

v. mapeamento da disponibilidade de purificação e compressão.

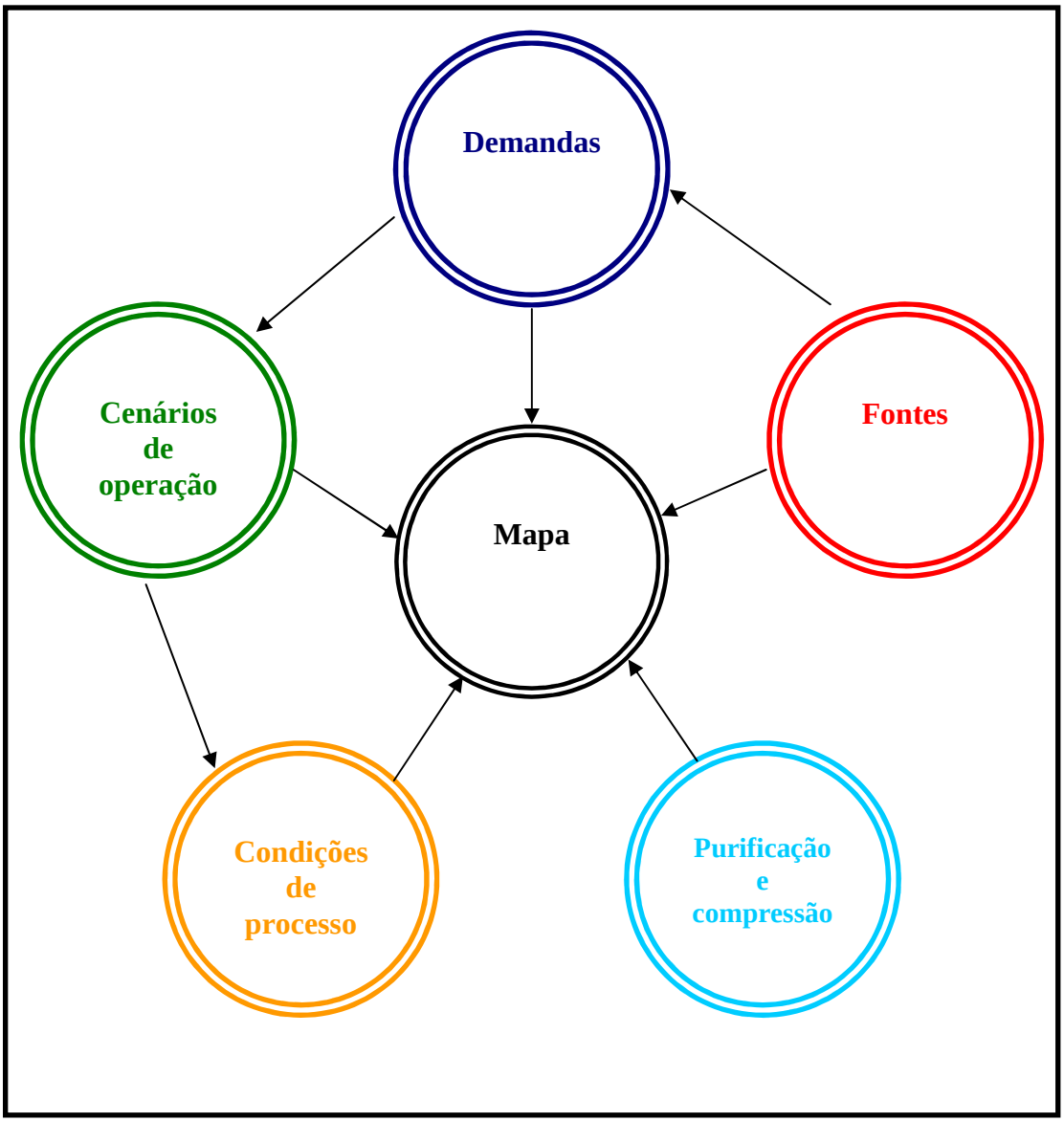

Figura 2.2: Esquema da etapa de mapeamento

O mapa da rede é composto, deste modo, pelos processos geradores e consumidores de hidrogênio, cujas condições operacionais são determinadas pelos cenários de operação. Também o integram, os purificadores e os compressores existentes na condição base.

Cada item envolvido nesta etapa será explicado nas subseções a seguir.

2.2.1– Mapeamento das fontes de hidrogênio

O hidrogênio existente na planta de refino deriva de unidades de produção específica deste composto, de processos que o produzem como subproduto, de correntes de saída de processos consumidores de hidrogênio em menor pureza ou de importação de outras plantas produtoras. Cada corrente fonte deve ser identificada e as características gerais de seu processo gerador entendido de forma que seja possível caracterizá-las posteriormente.

A produção de hidrogênio, como subproduto de processo (reforma catalítica) e resultante de produção específica (em unidades de reforma a vapor ou oxidação parcial), será o foco da análise nessa subseção, sendo apresentada nos dois itens subseqüentes. Os processos consumidores de hidrogênio serão analisados no item 2.2.2.

2.2.1.1 – Reforma catalítica

A reforma catalítica (ou reformação catalítica) é empregada na refinaria para converter moléculas alifáticas em compostos aromáticos. O objetivo é obter derivados com alto índice de octanagem, próprios para queima em motores de altas taxas de compressão (ciclo Otto), ou aromáticos leves (ABADIE, 2001). A orientação desejada é atingida através de variações na carga de alimentação da unidade.

Uma mistura de hidrocarbonetos (normalmente nafta pesada) reage com hidrogênio a 470-530^{0}C, em pressão de 10 a 40 kg/cm^2, com o emprego de catalisadores de platina associada a um ou dois outros elementos de transição (rênio, ródio ou germânio) suportados em alumina (ABADIE, 2001). Em decorrência disto, um conjunto complexo de reações de ciclização e desidrogenação produz uma corrente rica em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos, produtos leves, hidrogênio e coque.

O processo é composto de três etapas: pré-tratamento, reformação e estabilização. A Figura 2.3 apresenta um diagrama esquemático de uma unidade de reforma catalítica.

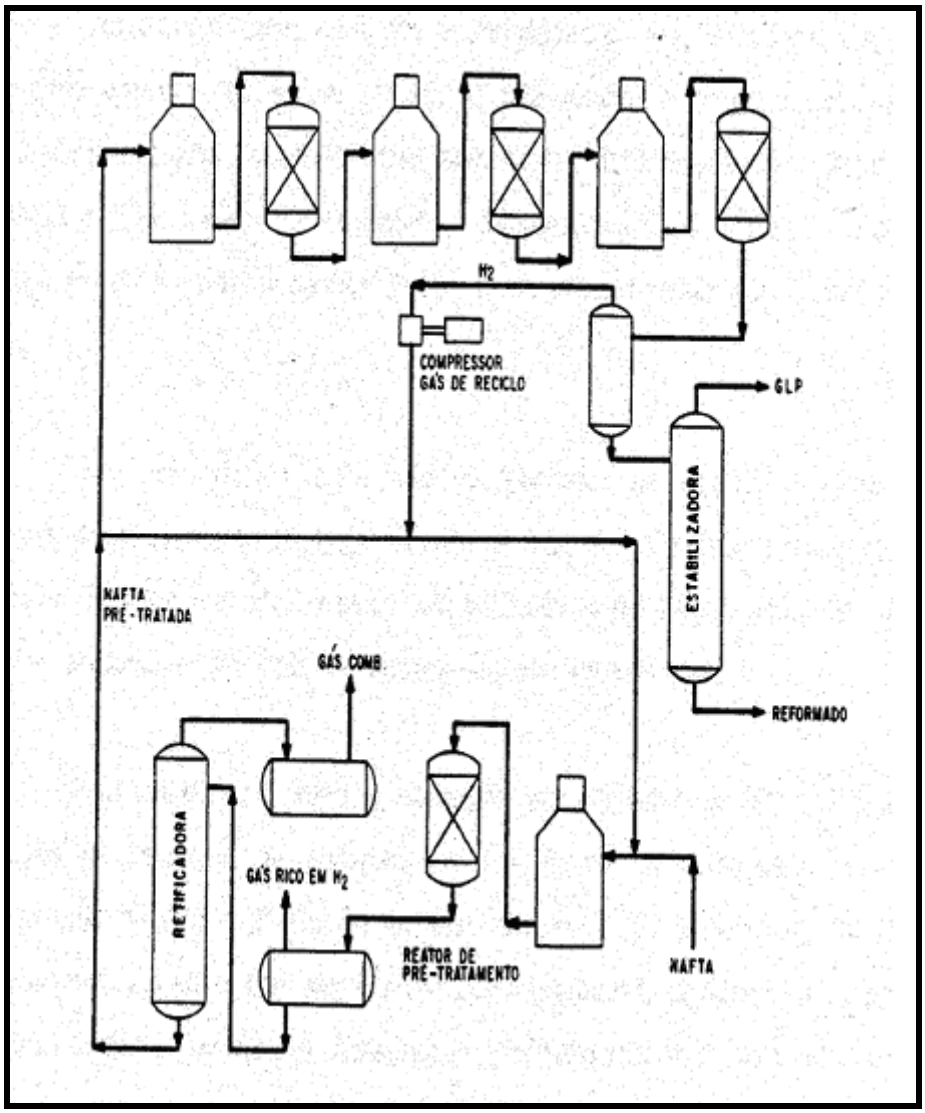

Figura 2.3: Diagrama esquemático da reforma catalítica
Fonte: Abadie (2001)

Inicialmente, a carga alimentada misturada ao hidrogênio reciclado é tratada para retirada de contaminantes a fim de proteger o catalisador de reforma. Para isso utilizam-se óxidos de cobalto e molibidênio suportados em γ-Al_2O_3 em temperaturas que variam de 260 a 340°C e pressões variando de 300 a 500 psig (ABADIE, 2001). O Quadro 2.1 esquematiza as reações que ocorrem nesta etapa de pré-tratamento.

Quadro 2.1: Reações do pré-tratamento

Reações com compostos sulfurados $R\text{-}SH + H_2 \rightarrow R\text{-}H + H_2S$
Reações com compostos nitrogenados $R\text{-}NH_2 + H_2 \rightarrow R\text{-}H + NH_3$
Reações com compostos oxigenados $R\text{-}OH + H_2 \rightarrow R\text{-}H + H_2O$
Conversão de olefinas à parafinas $C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$
Adsorção de metais na superfície do catalisador

Na etapa seguinte ocorrem as reações de desidrogenação, isomerização, desidrociclização e hidrocraqueamento (sintetizadas no Quadro 2.2).

Quadro 2.2: Reações da seção de reformação

Desidrogenação de hidrocarbonetos naftênicos Reação fortemente endotérmica e muito rápida Predominância no primeiro reator Gera hidrogênio
Isomerização de hidrocarbonetos naftênicos Reação menos rápida e ligeiramente exotérmica Ocorre principalmente no segundo reator, podendo passar-se também no primeiro Gera hidrogênio
Desidrociclização de hidrocarbonetos parafínicos Reação lenta e fortemente exotérmica Ocorre principalmente no segundo reator, podendo passar-se também no último Gera hidrogênio

Fonte: Adaptado de Abadie (2001)

Quadro 2.2: Continuação

Isomerização de hidrocarbonetos parafínicos Reação rápida e levemente exotérmica Ocorre normalmente nos dois primeiros reatores
Hidrocraqueamento de naftênicos Reação muito lenta e fortemente exotérmica Ocorre principalmente no terceiro reator Consome hidrogênio
Hidrocraqueamento de parafinas Reação muito lenta e fortemente exotérmica Ocorre principalmente no terceiro reator Consome hidrogênio
Reações que levam à formação de coque Favorecidas pela presença de olefinas, policíclicos e diminuição da pressão parcial de H_2

Fonte: Adaptado de Abadie (2001)

A reformaçao pode ser realizada utilizando reatores de leito fixo ou de leito fluidizado, podendo haver séries de três a seis reatores (SZKLO, 2005). Para controle de temperatura, há fornos intercalando-se entre os reatores, de modo que as reações paralelas são minimizadas e a conversão é maximizada.

Apesar dos benefícios deste processo, atualmente a reforma catalítica não é uma opção econômica para a produção de derivados de alta octanagem, devido ao elevado preço da nafta decorrente do crescimento da indústria petroquímica, sendo usualmente substituída pela unidade de craqueamento catalítico (ABADIE, 2001). Além disso, existem restrições crescentes ao teor máximo de aromáticos em gasolinas, o que diminui o interesse na utilização da nafta reformada para compor a mistura final deste produto. O processo é, então, direcionado à produção de aromáticos leves, que possuem maior valor agregado e cujo mercado possui menor elasticidade-preço.

Como resultado, gradualmente, menores proporções de hidrogênio têm sido produzidas em plantas de refino. Neste contexto, é importante que a rede de distribuição de hidrogênio não seja demasiadamente dependente da unidade de reforma, sendo imprescindível a atenção às variações do mercado e às futuras exigências ambientais, de forma que se possa prever a quantidade de hidrogênio a ser produzida futuramente.

2.2.1.2 – Oxidação parcial / Reforma a vapor / Reforma autotérmica

As plantas de produção de hidrogênio (internas ou externas à refinaria) baseiam-se na oxidação parcial de frações pesadas de hidrocarbonetos, ou na reforma a vapor de frações leves e gás natural. Existe, também, a possibilidade de integração de processos de gaseificação de hidrocarbonetos não derivados de petróleo, como carvão ou biomassa, para geração de eletricidade em ciclo combinado (*Integrates Gasification Combined Cycle - IGCC*) e produção de hidrogênio (SZKLO, 2005). No Esquema de Refino, essas unidades integram-se com as demais através do consumo dos resíduos de diversos processos, da produção do hidrogênio necessário para outras unidades e da geração de parte da eletricidade demandada pela refinaria.

De forma sumarizada, os processos consistem na geração inicial de gás de síntese[11]. Em seguida, a corrente produzida é convertida em um reator de *shift* a CO_2 e H_2, com o auxílio de catalisadores à base de cobalto. Em uma terceira etapa, ocorre a purificação da corrente gerada através da remoção de traços de monóxido e de dióxido de carbono por absorção, com o auxílio de membranas, e por metanação[12].

Na oxidação parcial, a carga reage com oxigênio de alta pureza em uma proporção de cerca de 30 a 40% da relação estequiométrica ideal, produzindo monóxido de carbono e hidrogênio a 1300-1500°C (ABADIE, 2001). Como as reações não atingem o equilíbrio, devido ao baixo tempo de contato entre os reagentes, permanece uma quantidade residual destes no gás produzido, que posteriormente precisa ser separada. O reator opera a pressões

[11] Mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

[12] A oxidação parcial produz hidrogênio com pureza de 97-98% (v/v), chegando a 99,900-99,999% (v/v) com o emprego de outras tecnologias de purificação (SZKLO, 2005).

entre 400 e 1100 psig (conforme o tipo de gaseificador e os produtos desejados), produzindo cinzas que contêm carbono e traços de metais e são recirculadas para aumentar a eficiência do processo (SZKLO, 2005). O gás gerado é purificado através de processos de hidrólise e absorção para remoção de H_2S, COS, NH_3 e HCN.

A reforma a vapor envolve a conversão endotérmica de hidrocarbonetos e vapor d'água em hidrogênio e monóxido de carbono através do emprego de catalisadores à base de níquel (usualmente). Ela ocorre a uma temperatura de 700-850^oC (mantida através de maçaricos laterais que queimam combustível) e pressão que varia de 3 a 25 bar (RIIS *et al.*, 2006). Os gases formados reagem com excesso de água, em presença de outros catalisadores, produzindo mais hidrogênio. A reforma a vapor de gás natural produz gás de síntese com razões molares de H_2/CO aproximadamente 3:1. É importante ressaltar que os catalisadores da reforma são sensíveis à presença de contaminantes, sendo envenenados, principalmente, por enxofre; desse modo, é necessária a realização de um pré-tratamento da corrente de alimentação.

A proporção das espécies no gás de síntese, em ambos os processos, depende da forma como é conduzida a operação, da razão de reagentes (que além de deslocar o equilíbrio, ajuda na manutenção da temperatura[13]) e da carga de alimentação[14]. A razão molar produzida pode, ainda, ser ajustada através de uma reação de *shift* externa ou da combinação adequada entre a oxidação parcial e a reforma a vapor (reforma autotérmica).

O Quadro 2.3 sintetiza as reações envolvidas nos processos apresentados, bem como as reações de *shift* (deslocamento) que convertem monóxido de carbono em dióxido de carbono após a geração do gás de síntese.

Essa reação de deslocamento é realizada em duas etapas: alta temperatura (360-400^oC) e baixa temperatura (220-230^oC). A primeira acarreta redução do conteúdo de CO de 11% para 2%, com o emprego de catalisador de óxidos de ferro e cromo (Fe_3O_4-Cr_2O_3). Já a segunda reduz o CO a 0,25% com o auxílio de catalisador de óxido de cobre e zinco (CuO-ZnO) (ABADIE, 2001).

[13] A baixas temperaturas pode ocorrer formação de metano na reforma a vapor.
[14] Na oxidação parcial, esta relação é igual a 1,7 para o gás natural, 0,9 para a nafta, 0,8 para o resíduo de vácuo e 0,6 para o "coque esponja" (SZKLO, 2005).

Quadro 2.3: Reações de geração de H_2

Reforma a vapor de gás natural
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Oxidação Parcial
$C_nH_{2n+2} + \frac{n}{2}\ O_2 \rightarrow nCO + (n+1)H_2$
Reação de deslocamento (*shift*)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

A Tabela 2.1 apresenta uma comparação entre os processos de geração de hidrogênio abordados nesta subseção.

Tabela 2.1: Comparações entre as tecnologias de geração de hidrogênio

Tecnologia	Reforma a vapor	Oxidação parcial ou reforma autotérmica
Vantagens	Alta eficiência Menores emissões Custo para grandes unidades	Tamanho Sistema simples Custo para menores unidades
Desvantagens	Sistema complexo Sensitividade a qualidades da carga	Menor eficiência Maiores emissões

Fonte: Riis *et al.* (2006)

Independentemente do processo, a geração de CO_2 por m^3 de hidrogênio produzido é elevada. Hallale e Liu (2001) estimam que varie de 0,8 a 2,6 kg CO_2/m^3. É, pois, bastante importante, frente aos novos requisitos ambientais, o desenvolvimento de alternativas que levem à redução da necessidade de produção.

2.2.2 – Mapeamento dos processos consumidores de hidrogênio

Os processos que consomem hidrogênio em uma refinaria são o hidrocraqueamento; o hidrotratamento; o hidroprocessamento; a isomerização; os processos de purificação; e as plantas de lubrificantes (quando acopladas à refinaria). Destes, apenas as unidades de hidrodesparafinação e hidroisodesparafinação não serão enfocadas na análise subseqüente devido a seu baixo emprego nas plantas de refino e da pequena porcentagem de refinarias que incorporam plantas de lubrificantes.

2.2.2.1 – Hidrocraqueamento catalítico (HCC)

O hidrocraqueamento utiliza como carga as frações mais difíceis de quebrar ou que não podem ser efetivamente craqueadas nas unidades catalíticas. Simultaneamente à quebra, ocorrem reações de hidrogenação, o que acarreta diminuição da formação de materiais residuais pesados e aumento da produção de gasolina ao reagir com os produtos craqueados. Assim, o emprego do hidrogênio reduz a deposição de coque e, ao hidrogenar compostos aromáticos polinucleados, além de mono e di-olefinas, aumenta a estabilidade química dos produtos finais, produzindo destilados médios de alta qualidade.

A operação descrita acima ocorre em pressões elevadas (33 atm a 190 atm) com temperaturas variando de 280 a 475°C (SZKLO, 2005). O emprego de temperaturas mais baixas que no craqueamento catalítico convencional (FCC) é possível, porque, enquanto o processo de craqueamento é endotérmico, o de hidrogenação é exotérmico.

Os catalisadores utilizados possuem simultaneamente características de craqueamento e hidrogenação. A maioria consiste em compostos de cobalto e molibdênio (NiO-MoO) ou óxidos de níquel-tungstênio ($NiO-WoO_3$) suportados em sílica-alumina (SiO_2-Al_2O_3). O ciclo de vida destes catalisadores é de cerca de dois a quatro anos sem regeneração, fazendo com que pouca ou nenhuma emissão atmosférica seja gerada pelos processos de regeneração, ao contrário do processo de craqueamento catalítico convencional. Nestes, altas concentrações de

monóxido de carbono são geradas durante a regeneração e elevada quantidade de particulados é produzida, devido ao constante atrito entre os grãos do catalisador nos reatores de leito fluidizado (MARIANO, 2005). Entretanto, uma vez que o catalisador empregado é envenenado por compostos de enxofre e nitrogênio, além de sofrer sinterização devido à presença de grande quantidade de água associada à alta temperatura do reator, é preciso que antes do hidrocraqueamento a corrente passe por unidades de hidrotratamento e desidratação para remoção de H_2S, NH_3 e H_2O.

Dependendo dos produtos desejados, o processo pode funcionar com um ou dois estágios reacionais. A Figura 2.4 apresenta o fluxograma para um processo em dois estágios. Este é o mais empregado por permitir grande flexibilidade de cargas, admitindo teor de impurezas mais elevados e proporcionando flexibilidade de produção das frações.

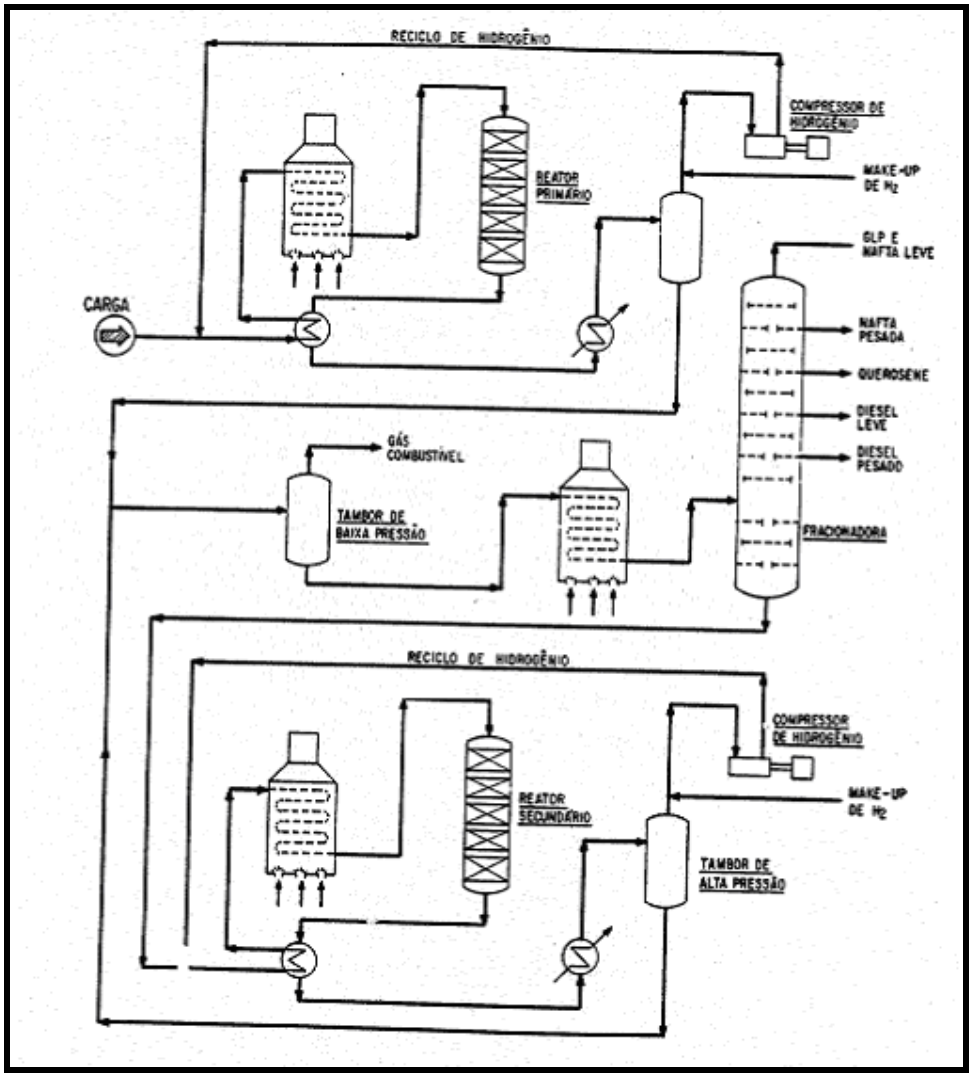

Figura 2.4: Diagrama esquemático do processo de hidrocraqueamento em dois estágios
Fonte: Abadie (2001)

Inicialmente a carga é misturada com hidrogênio e gás reciclado. A mistura passa por um trocador de calor para atingir as condições de temperatura adequadas para entrar no primeiro reator, onde ocorre conversão de 40 a 50% do volume. Devido às características fortemente exotérmicas da reação, faz-se uso de uma corrente de hidrogênio frio (*quench*) entre as camadas de catalisador, a fim de se estabelecer um controle da temperatura. Conforme a carga, a temperatura pode variar de 250 a 450°C e a pressão de 85 a 140 kg/cm^{2} (ABADIE, 2001).

O efluente do primeiro reator sofre separação sob alta pressão e os gases ricos em hidrogênio são reciclados após compressão. O produto líquido entra em um tambor de baixa pressão, onde se separa gás combustível. A corrente resultante segue para destilação, onde é possível obter-se nafta, querosene e diesel. As frações pesadas seguem, então, para o segundo estágio de hidrocraqueamento, onde as condições operacionais permitem conversão por passagem de 50 a 70% em volume. Normalmente, neste estágio, trabalha-se a pressões e temperaturas superiores ao primeiro, variando entre 450 e 550°C e 180 a 250 kg/cm^{2} (ABADIE, 2001).

O rendimento do processo depende das características do reator. Em reatores de leito fixo ou fluidizado, empregados para cargas de resíduos pesados, a conversão é da ordem de 25%, e não se reduz significativamente a geração de óleo combustível. O hidrocraqueamento em leito expandido é adequado para resíduo da coluna de destilação a vácuo, conseguindo-se conversões de até 75% em produtos médios e leves e óleo combustível com baixo teor de enxofre. O processo em leito de lama permite conversões de cerca de 95%, especialmente em destilados médios e, embora possua alto custo operacional, por causa do emprego de catalisador mais barato esse custo é inferior ao do leito expandido (ABADIE, 2001).

De acordo com Uller *et al.* (2003), apenas uma refinaria brasileira dispõe de unidade de HCC, a REFAP. Esta unidade foi instalada com o objetivo de atender ao crescente mercado de diesel na região sul do país.

2.2.2.2 – Hidrotratamento (HDT) / hidroprocessamento

Outra técnica que consome hidrogênio em uma planta de refino é o hidrotratamento (HDT). É empregado para eliminação de compostos indesejáveis, tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais (especialmente níquel, chumbo e vanádio). Também é utilizado para estabilização de um determinado corte de petróleo através da hidrogenação de compostos reativos presentes, já que ao converter mono e di-olefinas em parafinas o HDT auxilia a redução de formação de goma nos combustíveis.

O hidroprocessamento é bastante similar ao HDT melhorando, adicionalmente, o craqueamento das cargas com o auxílio da quebra de moléculas pesadas.

Os processos de craqueamento quebram moléculas contendo enxofre e nitrogênio, desse modo essas impurezas são liberadas e podem desativar ou mesmo envenenar os catalisadores, diminuindo o rendimento final dos processos. É, pois, extremamente importante tratar as correntes de alimentação de reatores catalíticos. O mesmo valor deve ser dado ao hidrotratamento e ao hidroprocessamento quando utilizados ao fim do esquema de refino, já que eles são fundamentais para o enquadramento de produtos às restrições ambientais, por exemplo, em relação ao teor de enxofre.

A Tabela 2.2 fornece uma listagem de alguns contaminantes que requerem hidrotratamento para que sua remoção seja efetiva.

Tabela 2.2: Processos indicados para remoção de alguns contaminantes

Contaminante	Processos indicados para remoção
Sulfetos e dissulfetos	Hidrodessulfurização
Ácidos alifáticos	Lavagem aquosa; lavagem cáustica; hidrodessulfurização
Mercaptanas	Hidrodessulfurização, ou processos de craqueamento catalítico que quebram o anel benzênico e liberam o H_2S
Compostos básicos de nitrogênio	Lavagem com H_2SO_4 diluído ou hidrodesazotação
Compostos neutros de nitrogênio	Lavagem com H_2SO_4 ou NaOH; hidrodesazotação

Fonte: Adaptado de Azevedo (1999)

A diferença principal entre os processos de hidrotratamento e de hidrocraqueamento está na seletividade do catalisador.

No hidrotratamento, os catalisadores devem ter características hidrogenantes, não podem ser contaminados por compostos de enxofre e nitrogênio, e as características de craqueamento e saturação devem ser reduzidas ao mínimo. São utilizados, normalmente, catalisadores à base de óxidos ou sulfetos de metais de transição suportados em alumina; no entanto, têm-se desenvolvido catalisadores mais seletivos, que reduzem a probabilidade de reações paralelas indesejadas. Catalisadores de cobalto-molibdênio são mais eficazes para dessulfurização, enquanto os a base de níquel-molibdênio são mais eficientes para remoção de nitrogênio (SZKLO, 2005). Por fim, cumpre destacar que a regeneração ou reposição do catalisador se dá após meses ou até anos de operação, freqüentemente fora da refinaria (MARIANO, 2005).

A maioria dos esquemas emprega reator de leito fixo (*trickle-bed*) com um ou mais estágios, sendo o rendimento do processo determinado por sua severidade operacional: o HDT brando é empregado para remoção de enxofre e olefinas; já o HDT severo remove também compostos nitrogenados e anéis aromáticos (SZKLO, 2005).

É preciso combinar o hidrotratamento com outras reações de forma a garantir baixos teores de enxofre e elevada qualidade dos combustíveis, uma vez que, enquanto para o diesel a hidrodessulfurização (HDS) com hidrodesaromatização (HDA) e saturação de olefinas aumenta o teor de cetanas, em correntes de gasolinas a redução das olefinas implica redução no índice de octanagem. Alguns dos processos combinados para dessulfurização de correntes de gasolina são apresentados na Tabela 2.3.

Além dos produtos tratados, os processos produzem uma corrente de hidrocarbonetos leves, gás sulfídrico e amônia, sendo o hidrogênio contido na corrente de saída separado e reciclado. O gás residual, rico em sulfeto de hidrogênio e gás combustível leve, é enviado a uma unidade de tratamento de gases ácidos e à unidade de recuperação de enxofre. São produzidos, também, rejeitos sólidos (como $(NH4)_2S$ e NH_4Cl, no caso de hidrodessulfurização), que devem ser removidos no fundo dos reatores, e resíduos líquidos ácidos (MARIANO, 2005).

Tabela 2.3: Processos combinados para remoção de enxofre de correntes de gasolina

Processo	Características
ISAL*	Combina HDS convencional com reações de aumento de octanagem
Destilação catalítica	Adequação da severidade do processo de HDS a cada componente da gasolina Evita redução da octanagem da gasolina de FCC
OATS**	Aumenta o ponto de ebulição dos compostos de enxofre da gasolina através de reações de alquilação Compostos alquilados passam a compor as correntes de fundo que formarão diesel, produzindo-se, assim, correntes de gasolina com baixos teores de enxofre.
Remoção de enxofre por adsorção	Concentra os compostos pesados de enxofre
Biodessulfurização	Ainda em estágio de desenvolvimento

* Processo desenvolvido pela UOP e o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PDVSA, INTEVEP.
** Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulphur, processo desenvolvido e comercializado pela British Petroleum

Fonte: Elaboração própria a partir de Szklo (2005)

Adicionalmente aos produtos convencionais, existe a possibilidade de produção de H-Bio pelo emprego de HDT. Trata-se de uma tecnologia que foi desenvolvida no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras (CENPES) e que amplia a utilização de biomassa na matriz energética do país, gerando diversos benefícios ambientais. O processo envolve uma hidroconversão catalítica da mistura de frações de diesel e óleos vegetais em um reator de HDT, transformando o óleo em parafinas lineares similares às existentes no diesel de petróleo. A Figura 2.5 retrata o esquema de produção deste combustível.

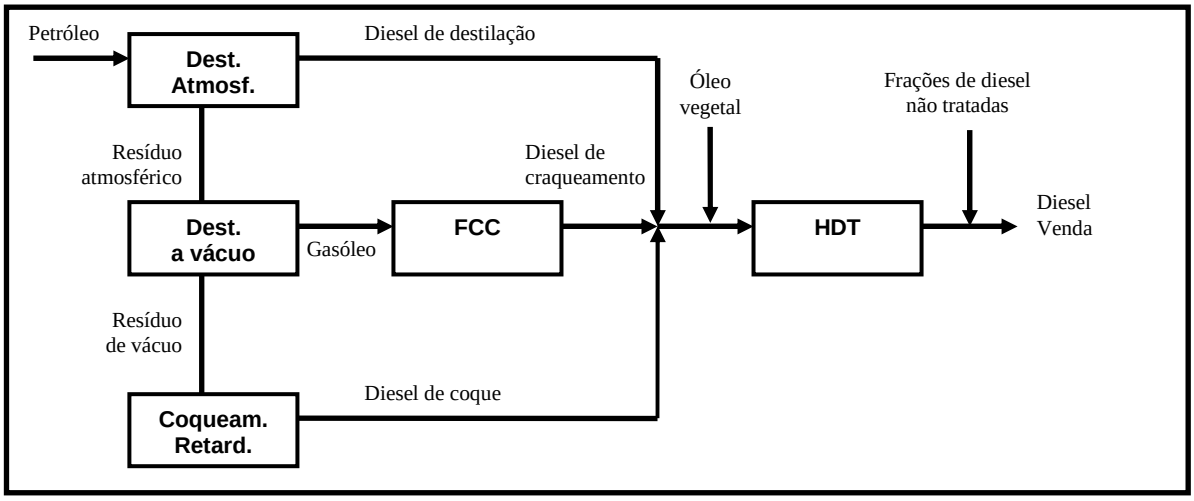

Figura 2.5: Processo H-BIO em um esquema típico de refinaria
Fonte: Petrobras (2009)

2.2.2.3 – Isomerização

O processo de isomerização é empregado na conversão de hidrocarbonetos saturados lineares (parafinas) em isoparafinas, compostos que possuem maior octanagem e melhoram a qualidade de produtos combustíveis para motores do ciclo Otto. Nesse processo, os produtos leves que saem na corrente que deixa o reator são retificados, e então enviados a uma unidade de tratamento de gases ácidos.

As reações de isomerização ocorrem em temperatura entre 90^0C e 200^0C, na presença de um catalisador de platina, reposto a cada dois ou três anos de uso (MARIANO, 2005).

É preciso uma atmosfera de hidrogênio a fim de minimizar a formação e deposição de coque, entretanto o consumo desse gás é bastante reduzido.

Com as restrições ambientais e regulatórias cada vez mais rígidas em relação à qualidade de gasolinas, a unidade de isomerização tende a ser cada vez mais empregada para diminuição do teor de aromáticos, permitindo o enquadramento do combustível à especificação.

2.2.3 – Cenários de operação

As condições operacionais das unidades podem sofrer flutuações dentro da faixa típica dependendo do petróleo que está sendo refinado e, para um mesmo óleo, da carga de alimentação da unidade. As variações podem ser:

i. taxas de alimentação, que variam com o consumo esperado (variação ao longo do ano), com projeções de mercado e com a disponibilidade do óleo processado;
ii. classe do petróleo (naftênico, parafínico, aromático) e suas classificações (leve / pesado, doce / azedo etc) que influenciam na severidade dos processos empregados e na composição das correntes de entrada em cada unidade;
iii. teor de enxofre, que altera a severidade e a necessidade do processo de hidrotratamento e a sua localização no fluxograma de refino.

A identificação do cenário de operação é fundamental para a posterior obtenção detalhada dos parâmetros relevantes para a análise. É válido, também, realizar o estudo para diferentes cenários de operação, que possam ocorrer em um determinado prazo, e efetuar comparações entre eles, a fim de identificar a melhor decisão de investimento a ser tomada pela refinaria.

2.2.4 – Condições operacionais

Após a identificação do cenário de operação, desenvolve-se uma pesquisa específica das condições operacionais das unidades de processo selecionadas como operações relevantes. Devem ser buscados os limites operacionais da planta e as condições correntes no momento do estudo, sendo então elaborada uma tabela semelhante à Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Dados operacionais limites

Unidade		Vazão			Concentração			Pressão		
		Máx	**Mín**	**Corrente**	**Máx**	**Mín**	**Corrente**	**Máx**	**Mín**	**Corrente**
	Entrada									
	Saída									
	Entrada									
	Saída									

Este passo é bastante delicado e difícil de ser executado, visto que grande parte das refinarias não possui um balanço de massa acurado do sistema de hidrogênio (SENTJENS e KERKHOF, 2003). Erros nas vazões são particularmente sensíveis nas correntes ricas em hidrogênio, devido ao desproporcional impacto na massa molecular total. Tipicamente corrigem-se medidas de vazão para temperatura e pressão, mas não para composição (PHILLIPS, 1999). Assim, é possível, que esta etapa demande um tempo relativamente grande para ser efetuada em um primeiro estudo. Nos demais, as medições já terão sido corrigidas, os limites operacionais da planta esclarecidos e rapidamente passa-se ao passo seguinte.

Segundo Sentjens e Kerkhof (2003), normalmente, os dados de condições operacionais estão disponíveis como uma série histórica complementada com algumas amostras. Os valores de pressão tendem a ter um erro de 0,1 a 0,25% e os dados de composição possuem erros de 2 a 5%. Ainda, a composição sofre 10 a 20% de variação ao longo da operação, devido à carga de alimentação e à qualidade do catalisador (que diminui ao longo da operação). Assim, é preciso cuidado extra ao reportar os dados, de forma a considerar corretamente a extensão de cada impureza. Similarmente, os dados de vazão sofrem variações ao longo da operação de cerca de 10 a 20%, com erros de 3 a 5%. Quando a medida é realizada em termos de vazão volumétrica e convertida para fração mássica por compensação de temperatura e pressão, erros ainda maiores são encontrados devido à possibilidade de adoção de uma densidade incerta para o gás.

Propõe-se que além da realização da conversão da vazão através do cálculo da densidade de forma rigorosa (uso de modelos termodinâmicos), sejam utilizadas técnicas de

reconciliação de dados para obter os valores que não são medidos e ratificar algumas medidas, bem como obter os desvios para estudos de sensibilidade.

2.2.5 – Purificação e compressão

As tecnologias de purificação são aplicadas para aumentar a eficiência de determinados processos e permitir o uso da corrente em outras unidades. A integração destas tecnologias é uma prática necessária e comum em novas plantas e permite a produção de hidrogênio com pureza superior a 99%.

O Esquema de Refino pode prever a reutilização de correntes de saída de processos consumidores de hidrogênio, além de empregar aquele produzido na reforma catalítica. No entanto, o reúso só pode ser efetuado após uma análise do grau de pureza do gás, da presença e concentração de contaminantes (enxofre, cloretos, olefinas, C_5+) e da pressão da corrente (WORRELL e GALITSKY, 2005). Caso a pureza da corrente seja alta o suficiente, ela pode ser utilizada diretamente como fonte de hidrogênio; caso a concentração seja muito baixa (em geral, menor que 40% molar), a corrente é enviada para o sistema de combustível da refinaria (ALVES e TOWLER, 2002).

A seleção da tecnologia de separação baseia-se na pureza desejada, no grau de recuperação, na pressão e na temperatura. Os três principais processos são: membranas permeáveis, destilação criogênica e PSA (adsorção por modulação de pressão), cada um baseado em um princípio de separação diferente. A escolha depende de fatores econômicos, flexibilidade, confiança e perspectivas futuras de utilização. Miller e Stöcker (1989, 1998) e Whysall e Picioccio (1999) fornecem bons guias para a escolha dos processos de purificação.

As membranas poliméricas costumam ser empregadas para correntes com baixas taxas de produtos. Elas fundamentam-se na diferença das taxas de permeação do hidrogênio e das impurezas. Na separação de hidrogênio, altas purezas estão associadas com baixa recuperação e menores purezas com alta recuperação. Alta recuperação requer, também, grande área de membrana disponível. A Tabela 2.5 apresenta permeabilidades relativas de alguns compostos nas membranas.

Tabela 2.5: Permeabilidade relativa em membranas poliméricas

Permeabilidade relativa	Alta	Média	Baixa
Componentes	H_2 H_2O H_2S CO_2	C_1 O_2	C_2+ N_2

Fonte: Miller e Stöcker (1989)

A destilação criogênica está baseada na volatilidade relativa dos compostos. As impurezas são condensadas e a corrente de saída bifásica é enviada para um separador onde se obtém uma corrente de hidrogênio e metano. Novamente a corrente passa por resfriamento até que seja obtida a pureza desejada. Assim, adicionalmente à recuperação de hidrogênio, consegue-se separação de uma corrente rica em metano e outra de hidrocarbonetos maiores que pode ser ainda separada em produtos adicionais. Gera-se hidrogênio com pureza superior a 96%, porém o emprego de unidades criogênicas apenas é favorável se outros gases (GLP, por exemplo) também forem recuperados. Cabe ressaltar que a carga, neste caso, precisa ser pré-tratada para remoção de água e outros compostos que congelariam no sistema.

Para altas taxas de produtos, destilação criogênica ou PSA são as tecnologias mais econômicas, e a PSA é a escolha convencional devido a sua maior flexibilidade, rapidez de resposta e confiabilidade. Nestas unidades a purificação do hidrogênio é realizada através da adsorção de impurezas em altas pressões parciais seguida de dessorção em pressões parciais menores. O hidrogênio recuperado dessa forma possui alta pressão e pureza superior a 99%.

Absorção e permeação seletiva por fluxo de superfície (*selective surface flow permeation*) são técnicas que também vêm sendo propostas para a purificação de correntes contendo hidrogênio; entretanto, ainda não apresentam largo emprego (ALVES e TOWLER, 2002; WORRELL e GALITSKY, 2005).

A Tabela 2.6 apresenta o resumo de algumas considerações sobre as três tecnologias de purificação mais usuais.

Tabela 2.6: Considerações sobre as tecnologias de purificação de hidrogênio

Fatores	PSA	Membranas	Destilação criogênica
Alimentação mínima H_2 (%)	50	15	15
Pressão da alimentação (psig)	150-1000	200-2000	200-1200
Pureza H_2 (%)	99,9+	98 max.	97 max.
Recuperação H_2 (%)	Até 90	Até 97	Até 98
Remoção de CO + CO_2	Sim	Não	Não
Pressão de H_2 na saída	Aproximadamente a mesma da alimentação	Bastante inferior à alimentação	Aproximadamente a mesma da alimentação
Necessidade de pré-tratamento	Não	Sim	Sim
Flexibilidade	Bastante alta	Alta	Média
Confiabilidade	Alta	Alta	Média
Recuperação de subprodutos	Não	Possível	Sim

Fonte: Whysall e Picioccio (1999)

Os custos médios de recuperação do hidrogênio correspondem a cerca de 50% dos custos de produção (WORRELL e GALITSKY, 2005) de modo que nem sempre essa opção é vantajosa para a refinaria. Agregando a este aspecto a premissa de que mesmo alcançando melhorias através da purificação, é a interação entre diferentes processos que define de forma definitiva a performance do sistema como um todo (ZHAO *et al.*, 2006), é mais vantajoso efetuar-se uma análise do Esquema de Refino em uso e implementar otimizações simples antes de incorrer em custos maiores com novas tecnologias e modificações de reatores.

Por fim, o uso direto das correntes também só é possível se a pressão for suficiente. Novos compressores são bastante caros e, portanto, um projeto de reutilização de correntes deve tentar alcançar o melhor uso do equipamento de compressão já existente. Para a análise do reciclo de correntes passando por compressores é importante observar que este deve possuir capacidade suficiente para acomodar a corrente e a pressão inicial da corrente do reciclo deve ser alta o suficiente para ser alimentada no compressor de acordo com o seu projeto (já que compressores são projetados com uma pressão de entrada específica).

2.3 Fluxograma do processo

A partir das informações recolhidas na etapa anterior de mapeamento, elabora-se um modelo global para a rede de distribuição de hidrogênio. É bastante conveniente que este modelo se apresente na forma de fluxograma, de modo a permitir uma visualização mais integrada do sistema.

A Figura 2.6 exemplifica um fluxograma de processo simplificado para uma refinaria contendo uma unidade de destilação atmosférica (UDA), uma de destilação a vácuo (UDV), uma unidade de craqueamento catalítico (FCC), uma de coqueamento do resíduo de vácuo (UC), uma de hidrocraqueamento (HCC), sete unidades de hidrotratamento (HDT), um reformador catalítico e unidades de tratamento.

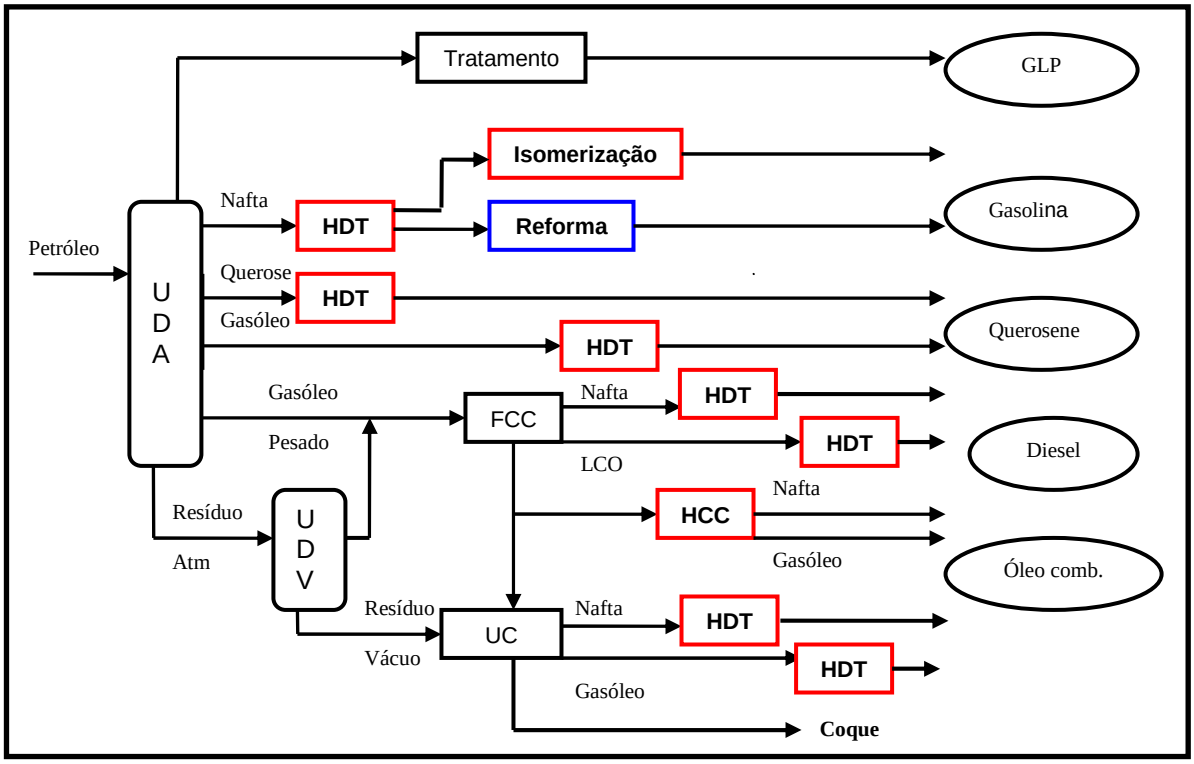

Figura 2.6: Fluxograma simplificado de uma refinaria hipotética. Em vermelho, as unidades que consomem hidrogênio e, em azul, a unidade produtora de hidrogênio.

2.4 Identificação de metas

Nesta etapa a mínima vazão de hidrogênio puro requerida pela refinaria é estabelecida antes de qualquer síntese de rede. Buscam-se informações quantitativas sobre a rede de distribuição e a localização de gargalos no sistema.

A identificação de metas de consumo de hidrogênio é realizada com o emprego de conhecimentos de **Integração de Processos**. Ela pode ser efetuada com conhecimentos adquiridos ao longo de prática de engenharia, utilizando procedimentos algorítimicos heurísticos (**Tecnologia *Pinch***) ou através de otimização matemática. É preciso, nesta etapa, não apenas identificar a meta termodinamicamente possível, mas também agregar as diversas restrições impostas pela capacidade de compressão, possibilidade de controle, infra-estrutura e localização física das unidades. Caso o sistema esteja operando no suprimento mínimo ou próximo dele, a rede operará na máxima eficiência possível sem violar quaisquer das restrições impostas pelas exigências dos processos consumidores de hidrogênio (MIRRE *et al.*, 2008).

A análise *pinch* é uma aproximação rigorosa, estruturada e sistemática que determina o consumo mínimo de hidrogênio de uma unidade de processo ou do sistema global (RESSOURCES NATURELLES CANADÁ, 2003). Permite, ainda, definir a melhor maneira de integrar as unidades existentes e identificar os pontos de *engargalamento* do sistema. Devido a sua simplicidade, vem sendo amplamente empregada e difundida em redes de transferência de energia e de massa. A aplicação em redes gasosas tem sido desenvolvida e estudada na presente década, porém é ainda restrita. Esta metodologia será descrita no próximo capítulo, onde serão fornecidas maiores informações, apresentada uma revisão bibliográfica sobre o assunto e será aplicada nos estudos de casos presentes no capítulo 4 através do Diagrama de Fontes de Hidrogênio (DFH).

Ao lidar com a alocação de purificadores, é preciso repetir diversas vezes o cálculo das metas e reposicionar o *pinch*, o que pode ser complicado utilizando ferramentas gráficas. A implementação computacional das análises de metas pode amenizar este problema.

As técnicas de otimização podem ser divididas em métodos determinísticos (programação matemática baseada em superestruturas) e métodos não-determinísticos

(métodos de busca estocástica, como o **Algoritmo Genético**) (PERLINGEIRO, 2005). Nos procedimentos matemáticos baseados em superestruturas é preciso estabelecer inicialmente as conexões viáveis entre fontes e sumidouros. Em seguida, define-se uma função objetivo a ser minimizada ou maximizada e especificam-se as diversas restrições do sistema. O problema é formulado matematicamente e a superestrutura é otimizada estruturalmente e parametricamente. A vantagem é a possibilidade de incorporação das restrições do sistema, facilidade de inclusão de novos compressores e purificadores na análise e geração simultânea da rede. O problema, entretanto, pode tornar-se demasiadamente complexo, de modo que não seja viável seu processamento computacional e o engenheiro de processos não possa interferir no andamento dos cálculos.

As economias típicas derivadas da aplicação de conhecimentos de integração de processos a redes encontram-se na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Economias típicas – Análise *Pinch*

Reduções esperadas	Economia típica
Redução da demanda de hidrogênio	Até 20%
Redução de custos de exploração de sistemas de produção e distribuição de hidrogênio	Até 15%
Diminuição de despesas em capital	Até 15%
Redução de emissões de CO_2	Até 160 kg / 1000 barris de cru

Fonte: Ressources Naturelles Canadá (2003)

Observa-se que a aplicação de conceitos da Tecnologia *Pinch* às redes de distribuição de hidrogênio em refinarias de petróleo possui potencial para redução da demanda de hidrogênio em até 20%, o que acarreta em redução de emissões de CO_2, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Considerando que em 2008 foram processados 644.903.791 barris de petróleo nas refinarias brasileiras (ANP, 2009), o que equivale a 1.766.859,7 barris/dia, as emissões de CO_2 neste ano poderiam ter sido reduzidas em cerca de 283 toneladas/dia.

2.5 Otimização individual

Uma vez identificadas as metas, a etapa seguinte no gerenciamento refere-se à otimização individual de cada processo que utiliza hidrogênio. Para isto, é necessária uma eficiente gestão administrativa para eliminação de desperdícios, bem como uma racionalização, através de otimização dos processos, do aproveitamento das folgas permitidas de vazão e de concentração de contaminantes, e do emprego de reciclo interno de hidrogênio.

Os processos que envolvem o emprego de hidrogênio costumam ser fortemente otimizados, já que são particularmente onerosos e empregam tecnologia recente (RESSOURCES NATURELLES CANADÁ, 2003). Assim, desconsiderando a possibilidade de se realizar grandes modificações no processo para diminuir a demanda inerente de hidrogênio ou para aumentar sua produção, existem três formas para otimizar sua utilização industrial (WANG e SMITH, 1994):

i. reuso: o efluente é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que contenha pureza e nível de pressão adequados;
ii. regeneração com reuso: o efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação;
iii. regeneração com reciclo: o efluente sofre tratamento parcial para remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. O reciclo pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

Com estas opções, ocorre uma diminuição no volume consumido de hidrogênio primário, no volume de efluente gerado e na carga de contaminantes.

É importante ressaltar, como já mencionado anteriormente, que para reutilização das correntes deve-se não apenas atender ao nível de pureza requerida para a entrada no processo, mas também dispor de pressão suficiente. As correntes de reciclo ou reuso podem demandar compressão e o elevado custo dos equipamentos de compressão muitas vezes inviabiliza a ação.

A otimização individual das unidades deve englobar a identificação e a minimização dos desperdícios que ocorrem durante a operação. Segundo Hallale *et al.* (2003), estima-se que cerca de U$1milhão/ano sejam perdidos devido a desperdícios causados, por exemplo, por válvulas abertas na linha para o *flare* e para reatores vazios, por *by-pass* na linha de alimentação para unidades de recuperação de GLP, por compressão de hidrogênio seguida de descarte, dentre outras situações ineficientes. Em geral, os problemas são ocultados por medidas erradas de vazão ou pela falta de medidores de vazão em locais-chave do sistema. Além de mascarar desperdícios, as medidas incorretas de vazão tendem a restringir as operações.

Adicionalmente, deve-se executar uma análise para aproveitamento das folgas existentes, a partir do mapeamento das condições operacionais dos processos. Compara-se a operação presente da refinaria com os limites teóricos permitidos coletados na segunda etapa do gerenciamento. Avalia-se também em relação aos limites reais da planta. Pode-se, para isto, calcular a margem de aproveitamento (MA) de cada processo, definida pela Equação 2.1 (BORGES, 2007).

$$MA = \frac{X_{operacional}}{X_{limite}} \tag{2.1}$$

onde: X é o parâmetro analisado (vazão, composição etc).

Tomando como exemplo um caso em que a vazão operacional limite de hidrogênio na saída de uma unidade de reforma catalítica seja de 50 MMscfd e a vazão operacional seja de 40 MMscfd, a margem de aproveitamento seria de 0,80, o que significa que a unidade está produzindo hidrogênio a 80% de sua capacidade máxima.

A margem de aproveitamento fornece uma estimativa dos parâmetros que podem ser alterados a fim de se utilizar, da melhor forma possível, a capacidade da planta. Entretanto, é necessária uma análise econômica das propostas de alteração com base em coeficientes

técnicos da unidade e no valor adicionado por unidade de hidrogênio consumido (VA_H)[15]. Este valor pode ser calculado através da Equação 2.2 (TOWLER *et al.*, 1996).

$$VA_H Q' = \sum_i w_i p_i - \sum_j v_j f_j - \sum_k C_{0,k} - C_C \tag{2.2}$$

onde:

VA_H ($/kmol);

Q' → vazão de hidrogênio (kmol/dia);

p_i → vazão de produto i produzido (m^3/dia);

w_i → preço do produto i ($/$m^3$);

f_j → vazão da alimentação (m^3/dia);

v_j → custo da alimentação ($/$m^3$), tal que $v_j = w_c + u_j$, onde w_c o preço do óleo cru e u_j o custo de processamento incorrido nas unidades anteriores.

$C_{0,k}$ → custo operacional da utilidade k consumida na unidade ($/dia);

C_c → custo de capital ($/dia).

A análise econômica das propostas de alteração permite a obtenção do lucro incremental da unidade caso a alteração proposta seja aplicada. Em termos ambientais, pode-se direcionar a análise de forma que se obtenha a quantidade de emissão reduzida por unidade do parâmetro alterado. Uma avaliação conjunta da margem de aproveitamento da operação com os índices calculados permite a determinação das folgas que poderão ser minimizadas.

[15] O valor adicionado por unidade de hidrogênio consumido (VA_H) pode ser entendido como o lucro operacional total do processo, não incluindo o custo do hidrogênio, em uma base de unidade de hidrogênio consumida.

2.6 Otimização global

Uma vez vencida a etapa de otimização individual dos processos, passa-se para a otimização do conjunto através de ferramentas matemáticas ou projeto de novas redes, a partir das metas definidas anteriormente. A otimização global do sistema engloba dois aspectos, esquematizados na Figura 2.7: a geração de redes e a análise das redes geradas.

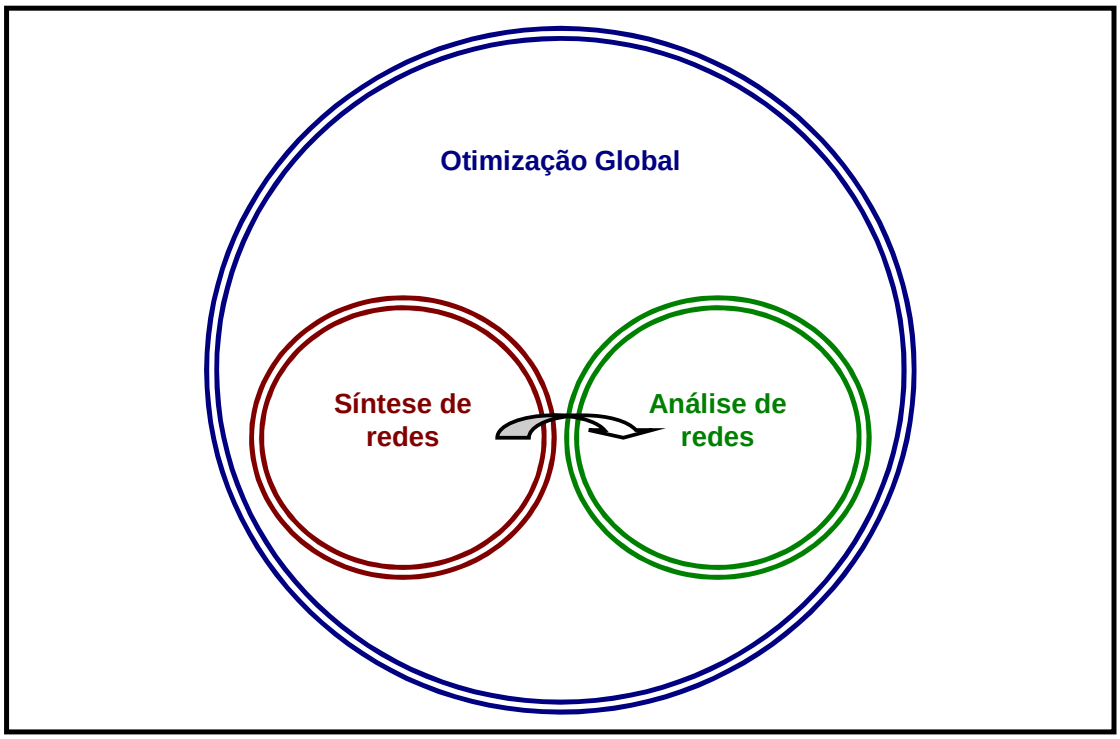

Figura 2.7: Esquema da otimização global

2.6.1 – Síntese de redes

A síntese consiste na seleção dos equipamentos e na definição do fluxograma do processo a partir de um procedimento essencialmente combinatório, caracterizado pela

multiplicidade de soluções (PERLINGEIRO, 2005). São geradas diversas redes, dentre as quais a melhor será definida posteriormente na etapa de análise.

A geração das redes de distribuição de hidrogênio pode ser realizada através do auxílio da ferramenta *Pinch* de **Integração de Processos**. Alternativamente, na utilização de otimização matemática a geração de redes pode ser simultânea à análise da meta de mínimo consumo.

Não foram encontradas na literatura regras heurísticas estruturadas para a síntese de redes de distribuição de hidrogênio. É possível que uma adaptação das regras empregadas para redes de água possa ser utilizada, entretanto não há comprovação disto. Para guiar, portanto, a geração da rede é preciso conhecimento acumulado da prática de engenharia aliado a algumas considerações que serão apresentadas a seguir.

A determinação da localização do ponto de estrangulamento (*pinch*) é bastante importante para guiar a síntese. O papel fundamental desta caracterização é a divisão da rede em diferentes regiões. A observância desta divisão é essencial para alcançar a meta especificada anteriormente, uma vez que a região superior ao *pinch* controla o balanço de vazão total de gás, sendo a parte com maior restrição da rede. Nela sempre existe déficit cumulativo no balanço de massa de hidrogênio, portanto, busca-se aumentar a quantidade de hidrogênio disponível pelas fontes nesta região e reduzir a quantidade necessária para sumidouros na região inferior (FOO e MANAN, 2006).

Na proposta da rede, uma fonte acima do *pinch* (inclusive a de utilidades) não deve alimentar um sumidouro abaixo do *pinch*. Tal regra também é válida para misturas de fontes de diferentes processos de regiões distintas. A corrente que passa pelo *pinch*, entretanto, é uma exceção a essa regra, já que parte dela está acima e parte abaixo do *pinch*. Devido a isso, recomenda-se que as redes sejam geradas independentemente para cada região (FOO e MANAN, 2006).

Hallale e Liu (2001) e Foo *et al.* (2006) fornecem algumas equações que devem guiar o projeto das redes. Inicialmente, são apresentadas duas equações restritivas para a vazão e a carga de contaminantes requerida por um sumidouro (Equações 2.3 e 2.4) a fim de manter a quantidade de gás alimentada e a concentração do hidrogênio constantes (manutenção da pressão parcial).

$$\sum_i F_{i,j} = F_j \tag{2.3}$$

onde $F_{i,,j}$ é a vazão alimentada pela fonte *i* no sumidouro j e F_j é a vazão no sumidouro j;

$$\sum_i \Delta m_{i,j} \leq \Delta m_j^{\max} \tag{2.4}$$

onde $\Delta m_{i,j}$ é a carga de contaminantes alimentada pela fonte *i* no sumidouro j, obtida pelo produto da vazão pela concentração e $\Delta m_j^{\max}$ é a carga máxima de contaminantes que o sumidouro j pode receber.

Em seguida, adiciona-se uma equação que estabelece que a vazão da fonte *i* a ser alimentada no sumidouro *j* é limitada pela disponibilidade total desta fonte.

$$\sum_i F_{i,j} \leq F_i \tag{2.5}$$

A alocação de purificadores segue algumas premissas. A primeira é que um purificador pode ser colocado acima, abaixo ou sobre o ponto de estrangulamento, mas esta última é a melhor opção segundo Foo e Manan (2006). Em segundo lugar, sabe-se que o produto purificado deve atingir concentração de impurezas menor que a concentração do *pinch* limitante[16] antes que a necessidade de hidrogênio seja reduzida.

2.6.2 – Análise de redes

Cada fluxograma gerado na etapa de síntese é analisado de forma que seja possível identificar aquele que apresenta o melhor desempenho e adequação aos objetivos da refinaria, com base em um índice de mérito pré-definido. Este pode ter bases econômicas, ambientais ou de segurança de processos, dentre outras. Em diversos casos, apenas uma análise econômica não é suficiente para caracterizar o desempenho de uma rede, sendo necessário considerar também parâmetros ambientais e as perspectivas futuras do refino.

[16] Em problemas com múltiplos *pinches*, o *pinch* limitante é aquele com a maior concentração de hidrogênio.

2.6.2.1 – Análise econômica

O objetivo desta etapa é a previsão e avaliação do comportamento econômico das redes propostas.

É certo que modificações nos processos decorrentes da otimização individual podem vir a afetar a produção. Se esta questão for desconsiderada e a avaliação for centrada apenas em propostas simples de minimização da quantidade requerida de hidrogênio na entrada do sistema, pode ser realizada uma avaliação econômica localizada da rede, sem precisar envolver as demais unidades da refinaria. Quando existem modificações operacionais nas unidades, a avaliação econômica deve estar interligada ao modelo global de avaliação da planta.

O interesse nos casos localizados está na redução de custos. Estes podem ser representados como um somatório dos custos operacionais (C_O) e dos custos de capital (C_C), como apresenta a Equação 2.6.

$$C_T = C_O + C_C \tag{2.6}$$

O custo de capital é dado pelos custos de novos compressores, purificadores e tubulações.

O custo relacionado aos compressores depende de seu consumo e muitos dados estão disponíveis na literatura. Uma estimativa pode ser encontrada em Hallale e Liu (2001).

O custo de unidades de PSA pode ser correlacionado por uma função linear da vazão de alimentação, como descrito em Towler *et al.* (1996). As estimativas de custos de membranas são mais complexas e dependem da pureza do produto e da queda de pressão na membrana. Podem ser encontrados em Ratan (1994) e Towler *et al*. (1996).

Finalmente, o custo de novas tubulações pode ser apreciável. Segundo Hallale e Liu (2001), esse custo (por unidade de comprimento) é uma função linear da área transversal e pode ser expresso pela Equação 2.7.

$$C_{tubo} = \left(a_{tubo} + b_{tubo} * D^2\right) * L \tag{2.7}$$

onde:

L → comprimento da tubulação (m);

a_{tubo}, b_{tubo} → parâmetros de leis de custos. Distintos valores podem ser usados para diferentes partes da rede. Consideram as condições de temperatura e pressão e os materiais (PETERS e TIMMERHAUS, 1990.)

D → diâmetro da tubulação (m).

O diâmetro da tubulação pode ser estimado através da Equação 2.8.

$$D = \sqrt{\frac{4 * F * \rho_0}{\pi * u * \rho}} \tag{2.8}$$

onde:

u → velocidade superficial do gás (usualmente entre 15-30 m/s),;

F → vazão da corrente;

ρ → densidade do gás nas condições de projeto;

ρ_0 → densidade nas condições-padrão.

Já o custo operacional é constituído do custo da corrente de utilidade (suprimento) de hidrogênio (C_{util}) mais o custo de recuperação do hidrogênio (C_H) como apresentado na Equação 2.9.

$$C_o = C_{util} + C_H \tag{2.9}$$

O custo da corrente de utilidade é considerado diretamente proporcional à vazão da corrente. Isso é válido desde que o custo operacional de produção de hidrogênio seja dominado pelo custo de alimentação e combustível, que são diretamente proporcionais à taxa de produção (HALLALE e LIU, 2001).

Conforme a Equação 2.10, o custo do hidrogênio recuperado (C_H) é igual ao custo do trabalho de compressão por unidade de hidrogênio recuperado (C_{comp}) acrescido do valor combustível do gás recuperado (C_{comb}) e do custo do processo de recuperação (C_{recup}).

$$C_H = C_{comb} + C_{comp} + C_{recup} \tag{2.10}$$

O valor combustível do hidrogênio corresponde ao custo de providenciar combustível extra para compensar o valor calorífico do hidrogênio que foi removido da corrente de purga (TOWLER *et al*., 1996) e depende do balanço de combustível local, variando de zero ao custo da quantidade equivalente de gás natural. Pode-se fazer uma estimativa do valor do gás enviado para o sistema de combustível a partir de seu poder calorífico. Admitindo uma mistura binária de hidrogênio e metano, Hallale e Liu (2001) utilizam a Equação 2.11 para a estimativa do valor do combustível por unidade de vazão de gás.

$$C_{comb} = \left(y * \Delta H^0_{c,H_2} + (1-y) * \Delta H^0_{c,CH_4} \right) * C_{aquecimento} * F \tag{2.11}$$

onde:

$\Delta H^0_{c,i}$ → calor de combustão padrão de i (kJ/ mol);

$C_{aquecimento}$ → custo por unidade de energia ($/kJ);

y → fração molar de hidrogênio;

F → vazão molar de hidrogênio (mol/s).

O custo do trabalho de compressão inclui a compressão do produto e da carga. Para plantas com PSA, apenas o produto precisa ser comprimido se a pressão de entrada for maior que 800 kN/m^2, enquanto em plantas com membranas pode ser necessária a compressão de ambas as correntes (TOWLER *et al*., 1996). O custo de compressão é calculado a partir do preço da energia elétrica consumida e da potência de compressão, podendo ser estimado com o auxílio da Equação 2.12 (HALLALE e LIU, 2001).

$$W_C = \frac{C_P * T}{\eta} \left(\left(\frac{P_{saída}}{P_{entrada}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) * \frac{\rho_0}{\rho} * F \tag{2.12}$$

onde:

C_P → capacidade calorífica da corrente à pressão constante[17](J/(molK));

T → temperatura de entrada da corrente (K);

η → eficiência isentrópica de compressão (tipicamente 0,85);

$P_{entrada}$ e $P_{saída}$ → pressões de entrada e saída do compressor (N/m^2);

γ → razão entre capacidades caloríficas do gás (considerada igual a 1,4);

ρ → densidade do gás nas condições de projeto;

ρ_0 → densidade nas condições-padrão;

F → vazão molar comprimida (mol/s).

Towler *et al*. (1996) fornecem algumas estimativas para o custo de recuperação em processos PSA e membranas.

A análise econômica deve ser contextualizada dentro dos objetivos almejados pela refinaria. Neste ponto da avaliação, não necessariamente busca-se o mínimo investimento ou os mínimos custos operacionais, uma vez que é importante a análise conjunta com parâmetros ambientais, de desempenho e perspectivas futuras do refino. Estes não serão detalhados neste trabalho, por se tratarem de parâmetros cujo peso varia com a estratégia empresarial.

2.6.2.2 – Análise de segurança e controlabilidade

Parte da análise das redes é também uma análise de segurança e controlabilidade das propostas geradas. A análise de segurança está incluída nos procedimentos padrões da refinaria e não será discutida neste texto. Caso as modificações propostas sejam apenas rearranjo de tubulações, a identificação de perigos anteriormente realizada é ainda válida. Caso, entretanto, sejam propostas novas unidades de processamento, ou alterações

[17] Estimativas aproximadas de C_P e γ podem ser obtidas utilizando-se as propriedades do hidrogênio puro e impurezas e ponderando-as de acordo com a composição molar.

significativas nas unidades, será necessário o desenvolvimento de nova avaliação de perigos e de riscos.

A análise de controlabilidade da rede é uma etapa complexa e também não serão discutidas as estratégias de análise no presente texto.

2.7 Projeto conceitual

No final do ciclo, elabora-se um projeto conceitual das alterações propostas, contendo justificativas ambientais e econômicas. Este projeto também pode conter análise das possibilidades de utilização dos equipamentos já existentes, cenários de investimentos necessários para manter a rentabilidade e as possibilidades de benefícios de novas oportunidades derivadas das modificações no ambiente externo, sendo montado, assim, um fluxograma da estratégia de investimento.

Para elaboração do projeto é necessário retornar à etapa de mapeamento a fim de efetuar uma análise de sensibilidade das propostas de alteração na rede. São estudadas modificações nos cenários de operação, nas vazões e composições das correntes de algumas unidades. Podem ser estudados, ainda, distintas otimizações individuais das unidades e cenários com novos purificadores, compressores ou unidades de processamento.

2.8 Fluxograma do sistema de gerenciamento

Após a análise de todas as etapas envolvidas no gerenciamento de um sistema de distribuição de hidrogênio realizada neste capítulo, foi elaborado um quadro com o procedimento de gerenciamento estruturado para facilitar a consulta das etapas, que é apresentado na Figura 2.8.

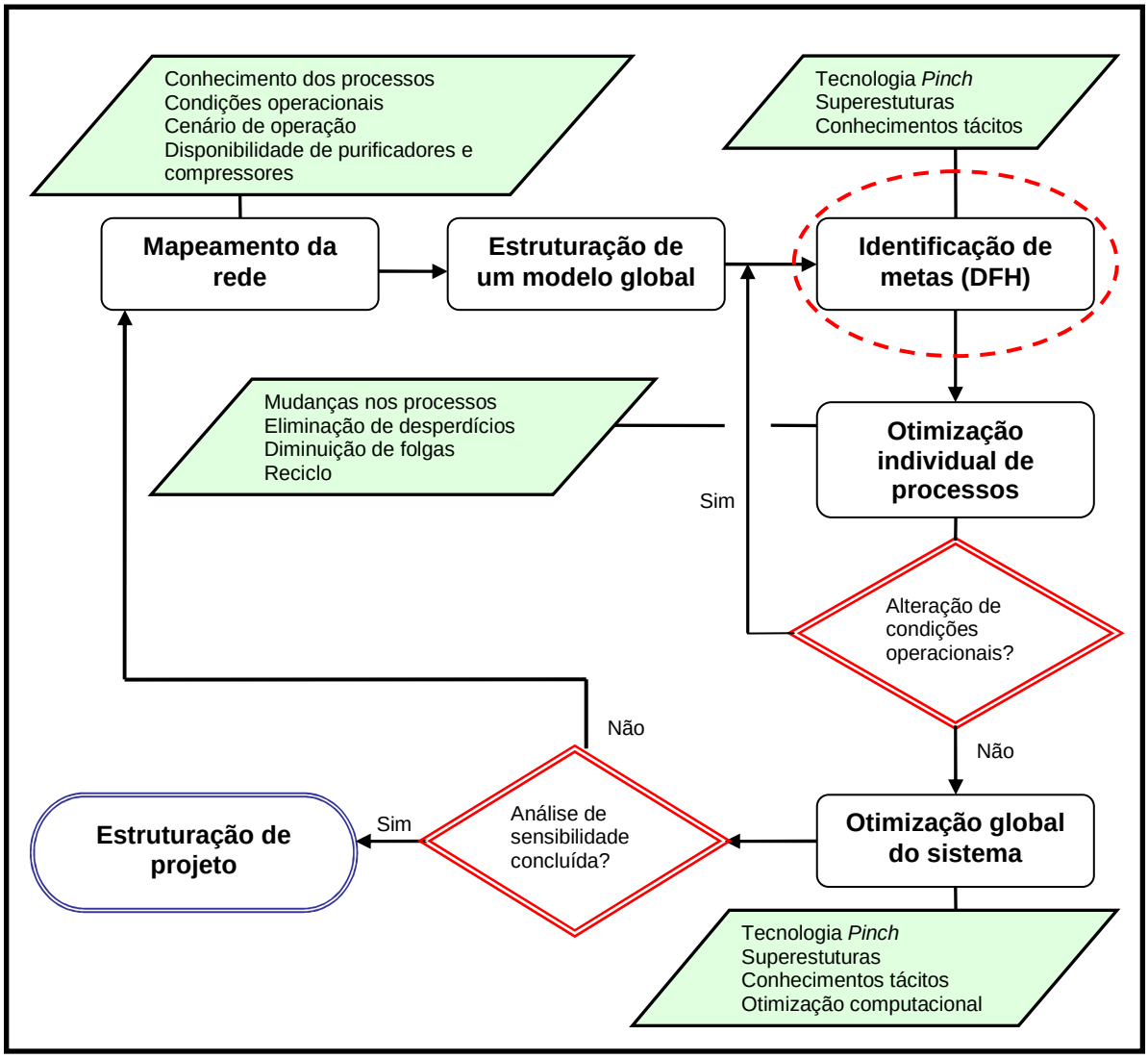

Figura 2.8: Fluxograma geral do sistema de gerenciamento

Uma das etapas do gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio fundamental para uma gestão eficiente é a análise de metas, destacada com um círculo tracejado no quadro da Figura 2.8. Esta ferramenta permite o estabelecimento das metas que se deseja atingir com as propostas de novas estruturas da rede ou de otimização de processos, e será abordada de forma mais aprofundada no próximo capítulo. Nesta etapa pode ser usado o **Diagrama de Fontes de Hidrogênio** proposto na presente dissertação.

CAPÍTULO 3

Análise de Metas

A análise de metas é a quarta etapa do sistema de gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio, exercendo papel fundamental ao auxiliar a identificação das possibilidades de otimização e guiar a síntese das redes. A análise é realizada com a utilização de ferramentas da **Integração de Processos** (IP) empregadas na identificação de soluções práticas e economicamente viáveis (muitas vezes não óbvias), podendo implicar pequeno ou nenhum custo de capital.

Este capítulo inicialmente apresenta um panorama geral da **Integração de Processos** e, em seguida, uma revisão bibliográfica das metodologias de análise de metas de sistemas de distribuição de hidrogênio.

3.1 A Integração de Processos

O conceito de **Integração de Processos** (IP) surgiu no início da década de 1980 e foi amplamente trabalhado e estudado nas décadas subseqüentes, tanto em processos individuais quanto em complexos industriais. Ele está inserido na **Engenharia de Processos** que vem a ser o conjunto de atividades que incluem a concepção, o dimensionamento e a avaliação de

desempenho para obter o produto desejado através da sistematização do projeto de processos (PERLINGEIRO, 2005).

Como introduzido no capítulo anterior, as principais ferramentas empregadas são:

i. regras heurísticas geradas por conhecimento acumulado da prática de engenharia;

ii. conceitos da termodinâmica inseridos em procedimentos algorítmicos;

iii. técnicas de otimização matemática.

Atualmente a tendência é tornar mais efetivo o uso simultâneo de todas as ferramentas supracitadas, de forma a sobrepassar as desvantagens de cada uma.

A IP surgiu através de estudos de integração energética motivados pelo aumento do custo da energia durante as décadas de 1970 (crises do petróleo) e 1980, e devido à necessidade das indústrias em aumentarem a produtividade, reduzindo custos (QUEIROZ e PESSOA, 2005). De fato, essa é a área da IP mais desenvolvida atualmente.

A maior parte dos trabalhos baseia-se na **Tecnologia do Ponto de Estrangulamento** ou **Tecnologia *Pinch***, apresentada inicialmente em Linnhoff *et al*. (1982), e posteriormente reapresentada com outros exemplos em Linnhoff e Hindmarsh (1983) e em Linnhoff e Ahmad (1990). Esta tecnologia é o ponto inicial de um novo conjunto de métodos com base termodinâmica que garantem o mínimo nível de energia no projeto de redes de trocadores de calor.

Para a análise energética, o ponto de estrangulamento é definido como a fronteira entre duas regiões termicamente independentes, uma vez que não há fluxo de calor através delas (PERLINGEIRO, 2005). Esse ponto define a mínima força–motriz permitida na unidade de troca e é o nível de temperatura onde ocorre a mínima diferença de temperatura permitida.

É possível dessa forma estabelecer metas de referência para o consumo de utilidades, baseando-se no princípio *pinch*, que impossibilita a transferência de calor pelo ponto de estrangulamento em processos de recuperação de calor. Estabelecem-se adicionalmente metas para o número de equipamentos necessários, para a área global mínima de troca térmica na rede e regras para a síntese da rede.

A integração energética foi aperfeiçoada ao longo dos anos com a resolução de problemas anteriormente ignorados. Incluíram-se restrições e utilizaram-se outras regras heurísticas as quais possibilitaram melhores resultados.

Paralelamente aos trabalhos com enfoque termodinâmico na década de 1980, foram desenvolvidos estudos com bases matemáticas (otimização de superestruturas). Houve também o desenvolvimento de uma filosofia para as tomadas de decisões no projeto do processo através de uma hierarquia de decisões com regras para cada nível.

As vantagens dos métodos com abordagem termodinâmica-heurística referem-se à facilidade de aplicação e à possibilidade de influência do projetista ao longo da análise; porém, eles não garantem a obtenção do ótimo global.

Por outro lado, a abordagem via técnicas de otimização matemática pode incorporar todos os tipos de restrições e tem a possibilidade de obtenção de ótimo global. Assim, são preferíveis para problemas de controlabilidade, flexibilidade e otimização de custo (PILLAI e BANDYOPADHYAY, 2007). Entretanto, não permite o controle do projetista o que é particularmente ruim para a síntese das redes. Além disso, são sensíveis ao ponto inicial e, tanto a modelagem quanto a resolução, crescem em dificuldade conforme o aumento do número de correntes de processo, de variáveis consideradas e de restrições incorporadas (QUEIROZ e PESSOA, 2005). A inclusão de um número significativo de restrições pode implicar, ainda, a não viabilidade da otimização da função-objetivo escolhida.

Em 1996, alguns estudos (ASANTE e ZHU; BRIONES e KOKOSSIS; MARECHAL e KALITVENTZEFF) propuseram aliar os conceitos termodinâmicos da Tecnologia *Pinch* à aplicação de programação matemática não-linear, permitindo que fossem considerados detalhadamente os investimentos na proposta da nova estrutura da rede de trocadores de calor e a avaliação da integração do sistema de utilidades, incluindo aspectos de potência e calor combinados. Dessa forma, vantagens de ambas as metodologias foram agregadas.

Durante os últimos anos da década de 1980 e ao longo dos anos 90 o conceito de **Integração de Processos** e a tecnologia desenvolvida nesta área foram expandidos, de forma que hoje suas aplicações cobrem o uso eficiente de matérias-primas, a redução de emissões gasosas e efluentes líquidos, o estudo de sistema de reatores e de separação e a integração

entre sistemas. A Tabela 3.1 apresenta as principais aplicações atuais da Integração de Processos.

Tabela 3.1: Principais aplicações da **Integração de Processos**

Setor de atividade	Aplicação industrial
Eficiência energética	Projeto de sistemas complexos de destilação
	Colunas de destilação de parede dividida
	Separação de misturas azeotrópicas
	Análise termodinâmica de destilação
	Projeto de sistemas de separação por absorção
	Co-geração e sistemas de utilidade
	Projeto de sistemas de resfriamento de água
	Projeto de sistemas de baixas temperaturas
	Projeto automático de redes de trocadores de calor
	Retrofit de redes de trocadores de calor
	Projeto de rede de trocadores de calor utilizando intensificação de transferência de calor
	Projeto de estações de geração de energia (termoelétricas)
Uso eficiente de matérias-primas	Projeto de novos sistemas de reatores
	Projeto de reciclo de sistemas de reatores-separadores
	Destilação reativa
	Projeto de separações usando solvente
	Integração de hidrogênio no refino de petróleo
	Processos de gaseificação integrada em ciclos combinados
Redução de emissões	Projeto de sistemas de água
	Minimização de emissões gasosas
Operacionalidade do processo	Otimização de processos de *commodities* químicas
	Otimização de refinarias e *desengargalamento*
	Esquema ótimo, projeto e operação de processos em batelada
	Operabilidade de sistemas de cogeração e produção de utilidades

Fonte: Adaptado de Hallale (2001)

Atualmente há grande interesse nos sistemas de transferência de massa cujas idéias fundamentais foram extraídas da análise termodinâmica de redes de trocadores de calor. Tão logo as pesquisas neste campo começaram (com EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS, 1989), as redes de água foram bastante enfocadas. Em 1994, Wang e Smith propuseram uma metodologia gráfica para estabelecer a meta de mínimo consumo e despejo de água através da utilização de conceitos da **Tecnologia *Pinch***. No decorrer das décadas de 1990 e 2000, abundantes pesquisas foram realizadas a fim de solucionar as falhas tecnológicas precedentes. A grande diferença entre esses novos estudos e os realizados anteriormente na análise de integração energética encontra-se nas dificuldades em lidar com múltiplos contaminantes e com restrições de fluxos de correntes. Uma vasta revisão bibliográfica pode ser encontrada em Mirre (2007).

Recentemente foi apresentado por Gomes (2002) e Gomes *et al.* (2007) um algoritmo (**Diagrama de Fontes de Água**) que efetua simultaneamente a especificação de metas de consumo e a síntese da rede de água, podendo ser utilizado em problemas com um ou com múltiplos contaminantes, para os casos de reúso, regeneração com reúso e regeneração com reciclo, assim como em processos com restrição de vazão, com múltiplas fontes de água e com perdas inerentes ao processo.

Da mesma forma que na evolução da integração energética, muitas pesquisas realizadas na área de integração mássica utilizam programação matemática combinada com conceitos de transferência de massa, a fim de permitir que complexidades no sistema sejam incluídas no projeto da rede.

Além do enfoque no problema da água, os estudos de sistemas de transferência de massa compreendem também compostos orgânicos voláteis e hidrogênio. Mais recentemente, foram publicados artigos onde diversos tipos de correntes são abarcados, sendo o reúso baseado não apenas na composição química, mas também em outras propriedades (ou funcionalidades) como pH, densidade, viscosidade, refletividade etc (FOO *et al.*, 2006; BANDYOPADHYAY, 2006).

De fato, a IP evoluiu a partir da metodologia de Integração Energética, tornando-se hoje, segundo Queiroz e Pessoa (2005), *a principal estratégia para a tecnologia de planejamento e de projeto*. Ela apresenta-se como uma possibilidade eficiente para a indústria aumentar a produtividade reduzindo o consumo de utilidades e de matéria-prima, bem como a

geração de resíduos, emissões gasosas e efluentes industriais. A **Tecnologia *Pinch***, desenvolvida para integração energética e estendida posteriormente, é hoje aplicável não somente em processos individuais, mas também em sistemas completos, incluindo regiões industriais (BEALING e HUTTON, 2002).

Acredita-se que a IP ainda será bastante ampliada e difundida nas décadas vindouras. As principais áreas que devem ser desenvolvidas são: separação (sistemas de destilação complexos e sistemas envolvendo distintos tipos de separação), projeto de reatores, operações dos processos, segurança e controlabilidade, além da continuidade dos trabalhos em eficiência energética e redução de emissões (SMITH, 2000). Ainda, espera-se que a IP seja aplicada no desenvolvimento de projetos que considerem reação e separação simultaneamente.

A próxima seção apresenta o estado da arte das metodologias de **Integração de Processos** desenvolvidas para as redes de distribuição de hidrogênio.

3.2 A Integração de Processos na análise de redes de distribuição de hidrogênio

Os primeiros trabalhos de **Integração de Processos** visando otimização do uso de hidrogênio (ALVES, 1999; ALVES e TOWLER, 2002) são uma adaptação dos métodos já desenvolvidos para integração mássica em redes de água. As principais diferenças entre as duas abordagens estão relacionadas com a pureza da corrente importada (uma vez que na síntese de redes de água assume-se que água pura está sempre disponível, o que, em geral, não ocorre para redes de hidrogênio) e com a necessidade em redes gasosas de manteer constante a pressão parcial na entrada dos equipamentos (estado estacionário).

A maioria das análises anteriores de distribuição de hidrogênio em refinarias foi realizada internamente por empresas processadoras de petróleo e relaciona-se com a aplicação de tecnologias específicas, ao invés de analisar o problema global de distribuição (ALVES e TOWLER, 2002). Em 1996, Towler *et al.* avaliaram apenas o custo de recuperação do hidrogênio, sem considerar as restrições físicas que influenciam o projeto da rede, as quais apenas foram ponderadas a partir do trabalho de Alves (1999), com a proposta de uma

metodologia sistemática para o estabelecimento de uma meta para o suprimento mínimo de hidrogênio na planta, independentes do projeto do sistema de distribuição.

As correntes são tratadas em termos de sua qualidade e quantidade. Comparando-se com a aplicação da análise energética, a quantidade, que era medida em termos de taxa de capacidade calorífica, passa a ser dada em termos de vazão molar. Já a qualidade é função da pureza da corrente.

O primeiro passo da metodologia de Alves (1999) é coletar os dados necessários para as unidades que representam o sistema de hidrogênio, como vazão, pureza e pressão de alimentação da unidade[18]. Apesar de tratar-se de correntes com múltiplos contaminantes, para simplificar o problema, propõe-se que seja considerada apenas uma única impureza (metano), desde que o impacto dos contaminantes particulares sobre os processos não seja significativo.

Em seguida calcula-se o excesso de hidrogênio (*hydrogen surplus*) a partir de um diagrama de concentração de hidrogênio *versus* vazão molar de gás (com gráficos separados contendo dados de correntes fontes e sumidouros de hidrogênio). Constrói-se, então, um diagrama de concentração *versus* o excesso de hidrogênio (*Hydrogen Surplus Diagram*), análogo à grande curva composta para os sistemas energéticos. Este diagrama permite ao engenheiro encontrar o ponto de estrangulamento (*pinch*) e estabelecer metas para a produção de hidrogênio na planta, sua recuperação e necessidade de importação. A meta de mínimo suprimento é obtida mediante um procedimento gráfico iterativo, com estabelecimento aleatório de metas de consumo de gás.

O conceito de excesso de hidrogênio proposto por Alves (1999) estabelece uma meta de menor quantidade necessária de hidrogênio a ser adicionada à rede, e fornece valiosas noções teóricas sobre o impacto da purificação do hidrogênio na performance do sistema de distribuição. Contudo, o método é trabalhoso e pouco prático, necessitando do auxílio de programação matemática na fase de projeto da rede.

A fim de solucionar este problema, Hallale e Liu (2001) apresentaram um método de otimização baseado em superestruturas, que agrega diversas restrições e incorpora a possibilidade de redes com novos purificadores e compressores.

[18] Na sistematização de gerenciamento proposta neste trabalho, estes dados são obtidos na etapa de mapeamento.

Em 2003, El-Halwagi *et al.* propuseram um procedimento gráfico não-iterativo para a determinação da meta de mínimo consumo de hidrogênio. Inicialmente as condições ótimas foram derivadas de uma formulação de programação dinâmica seguida de solução analítica para otimização paramétrica. Em seguida, os resultados foram empregados no desenvolvimento de uma representação gráfica de carga composta *versus* vazão, baseada na **Tecnologia *Pinch***. O método consiste em colocar as curvas compostas das fontes abaixo das curvas dos sumidouros até a interseção em apenas um ponto (*pinch*). Quando este ponto existe, é possível identificar o mínimo consumo de suprimento de hidrogênio e a emissão mínima. Entretanto, o procedimento não considera a pureza da corrente de suprimento de hidrogênio (que afeta a localização do ponto de estrangulamento) e só pode ser utilizado para correntes puras, o que dificilmente ocorre na prática.

Manan e Foo (2003) propuseram a **Análise de Cascata de Hidrogênio** (ACH) como uma alternativa numérica ao **Diagrama de Excesso** (*Surplus Diagram*) de Alves e Towler (2002). Ela foi desenvolvida para redes de água e estendida, com modificação apropriada, para redes de hidrogênio. A técnica foi posteriormente aplicada para outros gases, como nitrogênio e oxigênio (FOO e MANAN, 2006). O procedimento baseia-se na **Análise de Cascata de Água** (MANN e LIU, 1999), e identifica a meta de mínima vazão, o *pinch* e a alocação dos recursos para uma rede gasosa. A técnica, denominada de **Análise de Cascata de Gás** (GCA), também foi desenvolvida para prever problemas de múltiplos *pinches*, além de permitir uma seleção adequada de técnicas de purificação.

Almutlaq *et al.* (2005) apresentaram um procedimento algébrico não-iterativo que estabelece as metas com base no diagrama de **Cascata de Água**, sendo resolvidos dois estudos de casos: o primeiro envolvendo o problema de Alves e Towler (2002) para a recuperação de hidrogênio, e um outro exemplo, envolvendo informações de uma indústria de polpa e papel, extraído de Lovelady *et al*. (2005) (in: ALMUTLAQ *et al.*, 2005).

Bandyopadhyay (2006) propôs uma única representação gráfica e um procedimento algébrico uniforme para problemas de redução de resíduos (água, hidrogênio etc), introduzindo o conceito de curva composta da fonte (*source composite curve*). Diferentemente do método apresentado por El-Halwagi *et al.*, em 2003, este procedimento não requer curvas compostas separadas para fonte e sumidouro. Embora mais simples em relação ao método de Alves e Towler (2002), o procedimento não calcula o excesso de

hidrogênio, tendo, do mesmo modo, limitações para a aplicação a sistemas com restrições de pressão ou com múltiplas impurezas.

Zhao *et al.* (2006) propuseram um método gráfico mais simples que os anteriores, com poucos cálculos, que pode ser utilizado na determinação da demanda mínima de hidrogênio em qualquer concentração. Entretanto, assim como a metodologia de Alves e Towler (2002), esta também requer um procedimento de tentativa-e-erro para localizar o ponto de estrangulamento.

Recentemente, Pillai e Bandyopadhyay (2007) provaram matematicamente a metodologia baseada na curva composta da fonte (*source composite curve*) apresentando um algoritmo numericamente mais rápido que a formulação de otimização comum.

Fonseca *et al.* (2008) desenvolveram um algoritmo de programação linear para a resolução do problema proposto em Alves (1999) e aplicaram o método em uma refinaria real.

Os procedimentos que se baseiam na **Tecnologia *Pinch***, acima mencionados, serão apresentados, com um pouco mais de detalhes, na seção seguinte.

3.3 Descrição das principais metodologias

3.3.1 – Método de Alves e Towler (2002)

A primeira etapa na metodologia de Alves e Towler (2002) é manipular as informações de vazões e concentrações extraídas do mapeamento, uma vez que os dados limites para a rede de hidrogênio não podem ser obtidos diretamente do diagrama do processo. O problema encontra-se nas unidades consumidoras de hidrogênio, já que a elas está associada tanto uma corrente sumidoura de hidrogênio quanto uma corrente fonte.

A Figura 3.1 ilustra um diagrama de processo consumidor de hidrogênio, incluindo a vazão de reciclo (F_R), e indicando os pontos representativos da fonte e do consumidor

associados a estes. A vazão e a composição da corrente de entrada do reator representam a parte consumidora de hidrogênio deste processo, que é tratada como um bloco envolvido pelo retângulo tracejado. A fonte de hidrogênio nesse caso é representada pela corrente que eflui do separador.

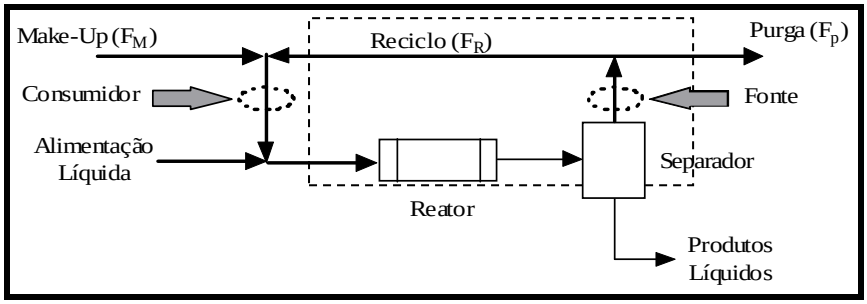

Figura 3.1: Representação das fontes e dos consumidores de hidrogênio nos processos que consomem hidrogênio (HALLALE e LIU, 2001)

É preciso obter-se, portanto, os dados de vazões e pureza das correntes consumidoras e fontes de hidrogênio a partir de informações das correntes de *make-up*, purga e reciclo do balanço material da rede. Sendo assim, a corrente que representa o consumidor é definida pelo balanço material da Equação 3.1, e a pureza do hidrogênio é dada pela Equação 3.2.

$$F_c = F_M + F_R \tag{3.1}$$

$$P_c = \frac{F_M P_M + F_R P_p}{F_c} \tag{3.2}$$

Em relação à fonte, as correntes são determinadas segundo as Equações 3.3 e 3.4.

$$F_s = F_P + F_R \tag{3.3}$$

$$P_s = P_P = P_R \tag{3.4}$$

onde:

F_C → vazão molar da corrente de gás de entrada do reator;

F_S → vazão molar da corrente de gás de saída do separador;

F_M, F_R e F_p → vazões molares das correntes de gás do *make-up*, reciclo e purga, respectivamente;

P_C → concentração (pureza) de hidrogênio na entrada do reator;

P_S → concentração (pureza) de hidrogênio na saída do separador;

P_M, P_p e P_R → concentrações (pureza) de hidrogênio do *make-up*, purga e reciclo, respectivamente.

Inicialmente constroem-se perfis de pureza (concentrações), a partir da vazão das fontes e dos sumidouros (Figura 3.2). Neste perfil, a projeção de ambas as curvas no eixo horizontal representa o balanço material global de hidrogênio.

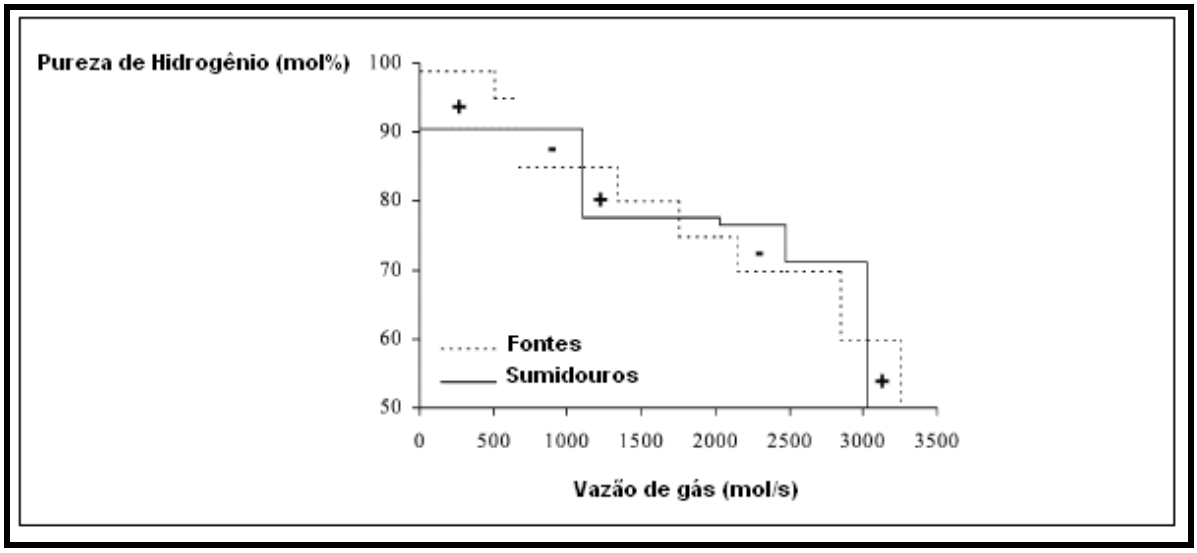

Figura 3.2: Perfil de pureza das correntes
Fonte: Alves e Towler (2002)

Em um determinado nível de pureza, caso a curva da fonte esteja acima da curva do sumidouro, coloca-se o símbolo "+" indicando que o sistema possui excesso de hidrogênio na região, quantificado pela área correspondente ao espaço entre as curvas. O excesso de pureza pode ser utilizado para compensar um déficit no suprimento de hidrogênio em pureza menor. Ao contrário, caso a curva da fonte esteja abaixo da curva do sumidouro, coloca-se o símbolo

"-", indicando que o sistema possui déficit de hidrogênio. As diversas regiões representadas são chamadas de *hydrogen surplus*.

Para prosseguir a análise, é preciso, definir, a vazão molar total (hidrogênio e impurezas) do gás disponível das fontes (F_{SR}) e a vazão molar total do gás requerido pelos sumidouros (F_{SK}) através das Equações 3.5 e 3.6.

$$F_{SR} = \sum_{i=1}^{n_{SR}} F_{SR,i} \tag{3.5}$$

$$F_{SK} = \sum_{j=1}^{n_{SK}} F_{SK,j} \tag{3.6}$$

onde:

n_{SR} → número total de correntes fonte (incluindo a corrente de utilidade);

n_{SK} → número total de correntes sumidouro;

$F_{SR,i}$ → vazão molar total da corrente fonte i ;

$F_{SK,j}$ → vazão molar total da corrente sumidouro j.

A partir das definições acima, estabelece-se uma equação para o excesso de hidrogênio (Equação 3.7).

$$H' = \int_0^F (y_{SR,h} - y_{SK,h})dF \tag{3.7}$$

onde:

y_{SR} → concentração de hidrogênio na corrente fonte;

y_{SK} → concentração de hidrogênio na corrente sumidouro;

F → vazão molar das correntes (fonte ou sumidouro).

As condições do sistema são:

$$F_{SR} \geq F_{SK} \tag{3.8}$$

$$\int_{0}^{F_{SK}} (y_{SR,h} - y_{SK,h})dF \geq 0 \tag{3.9}$$

Com a definição de excesso de hidrogênio apresentada acima, constrói-se um diagrama de pureza *versus* o excesso de hidrogênio (*Hydrogen Surplus Diagram*) representado na Figura 3.3. Cada área de excesso ou déficit de hidrogênio é calculada e representada como um segmento do diagrama de excesso. Os seguimentos são traçados no gráfico de forma cumulativa, sendo as áreas representadas no nível de pureza mais baixo entre fonte e sumidouro.

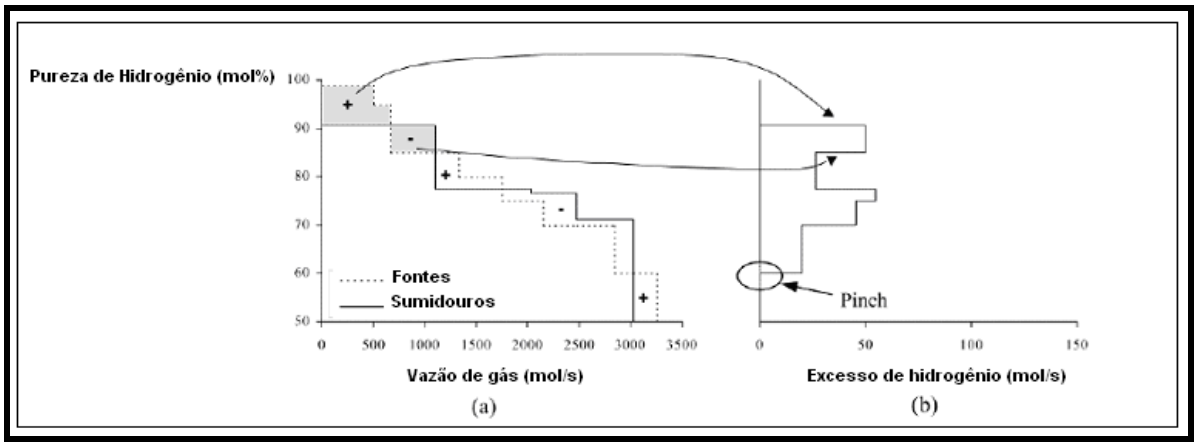

Figura 3.3: (a) Diagrama do perfil de pureza e (b) diagrama de excesso de hidrogênio correspondente
Fonte: Alves e Towler (2002)

O ponto de estrangulamento (*pinch*) do sistema ocorre quando existe, ao menos, um ponto do diagrama onde o excesso de hidrogênio é nulo e qualquer redução no suprimento causa excesso negativo em um fluxo entre 0 e F_{SK}. No diagrama de perfil de pureza, esse ponto ocorre no final de uma faixa onde o hidrogênio está em déficit. Corresponde a uma descontinuidade na linha da fonte, onde uma linha de sumidouro (que está acima da linha da fonte) termina, e outra abaixo da linha da fonte se inicia.

Para encontrar a meta de mínimo suprimento é necessário um procedimento iterativo. Estabelecem-se metas de consumo de gás e constroem-se os diagramas de perfil de pureza e

de excesso de hidrogênio até que o ponto de estrangulamento seja encontrado. Nesse ponto, a meta estabelecida para o consumo de hidrogênio é o valor mínimo que pode ser atingido.

3.3.2 – Método de El-Halwagi *et al.* (2003)

Neste método, utiliza-se um diagrama de vazão molar total versus carga de hidrogênio para a identificação da meta de mínimo consumo. Cada corrente é representada por um seguimento reto onde a distância horizontal representa a vazão total correspondente e a vertical representa a carga (produto da vazão pela concentração). O coeficiente angular da reta representa a concentração do hidrogênio da corrente. São construídas curvas compostas das fontes e dos sumidouros com todas as correntes conectadas em ordem de concentração crescente. Posiciona-se a curva composta da fonte até que ela fique abaixo da curva composta do sumidouro e haja uma interseção entre as curvas em apenas um ponto. O ponto de interseção entre as curvas é o ponto de estrangulamento. Quando este ponto existe, o consumo de hidrogênio é mínimo e o descarte pode ser identificado, como apresentado na Figura 3.4.

Nesta proposta, a concentração da fonte de hidrogênio afeta diretamente a posição do *pinch*, de modo que a técnica só pode ser empregada, portanto, para correntes de utilidades puras (fonte com inclinação nula).

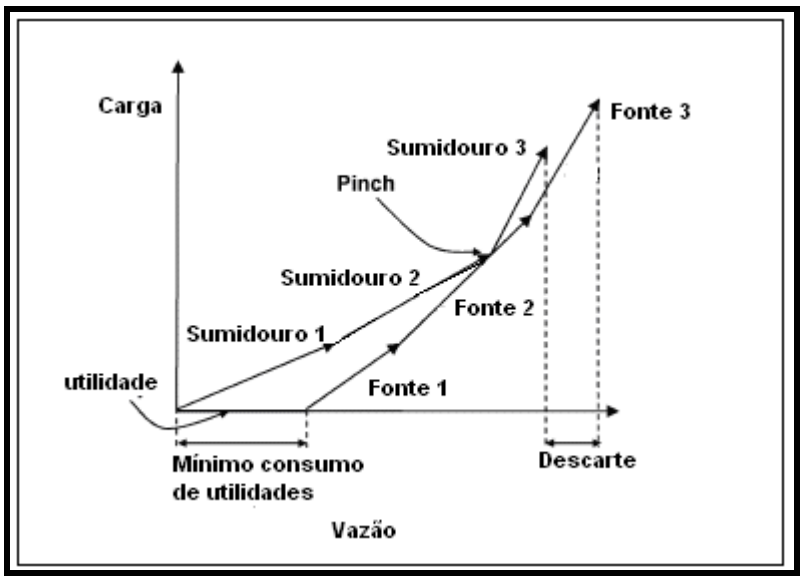

Figura 3.4: Método gráfico proposto por El-Halwagi *et al.*
Fonte: El-Halwagi *et al.* (2003)

3.3.3 – Método de Bandyopadhyay (2006)

A partir do balanço de massa do sistema, Bandyopadhyay (2006) desenvolveu um problema de programação linear que foi resolvido por um procedimento algorítmico associado a uma representação gráfica, chamada curva composta de fontes (*source composite curve*).

Nesta representação gráfica, a curva composta de fontes é traçada em termos de qualidade *versus* carga de qualidade cumulativa. Para o hidrogênio, a qualidade é considerada igual à concentração de impurezas enquanto a carga de qualidade é o produto entre a vazão cumulativa e a diferença entre as duas qualidades subseqüentes. A carga de qualidade cumulativa é a soma das cargas de qualidade das correntes anteriores.

A geração de resíduos (descarte) pode ser estimada baseada na carga de qualidade cumulativa e na carga de qualidade total. Para minimizar sua geração, é realizada uma rotação na linha de resíduos a partir de um ponto pivô, até encontrar a curva composta de fonte em apenas um ponto. Como representado na Figura 3.5, a qualidade que representa o fluxo mínimo de resíduos é chamada qualidade do *pinch* e corresponde ao ponto de estrangulamento do sistema.

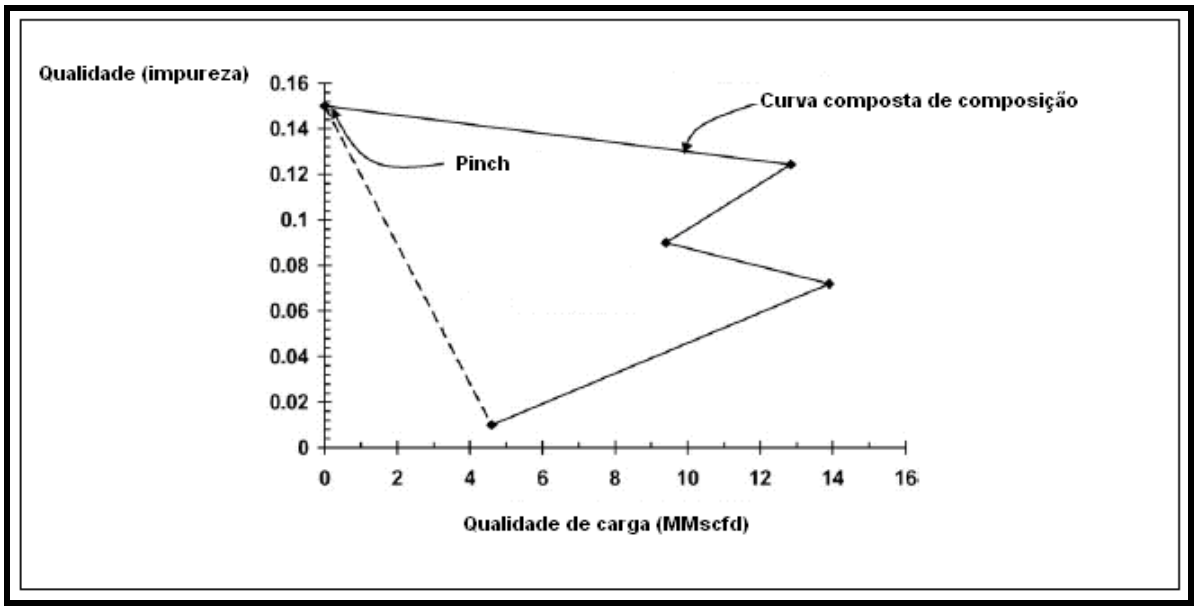

Figura 3.5: Método gráfico proposto por Bandyopadhyay
Fonte: Bandyopadhyay (2006)

3.2.4 – Método de Zhao *et al.* (2006)

Este método é similar ao de El-Halwagi *et al.* (2003), permitindo, todavia, a utilização de correntes de hidrogênio de utilidade com concentrações variadas. A análise é feita com auxílio de um diagrama de carga de hidrogênio puro *versus* a vazão mássica total, no entanto, assim como a metodologia proposta por Alves e Towler (2002), o procedimento de determinação de metas de consumo é iterativo.

Inicialmente constrói-se uma curva composta das fontes com todas as correntes conectadas em ordem de concentração crescente, incluindo uma curva para a corrente de utilidade (onde plota-se o valor máximo de vazão e de concentração). Similarmente é construída uma curva para sumidouros. As curvas são plotadas simultaneamente e realiza-se um procedimento aleatório de ajuste de suas posições, até que ocorra interseção em apenas dois pontos, sendo um deles o ponto de estrangulamento do sistema.

Para o caso de correntes de suprimento com pureza de hidrogênio superior às demais (caso 1, esquematizado na Figura 3.6), a curva composta de fontes é movimentada para interceptar a curva composta de sumidouros no final de seu topo. Ela é, posteriormente, realocada em direção à vazão crescente, até que ambas as curvas se interceptem em apenas dois pontos. A vazão mínima de hidrogênio é encontrada pela diferença entre o ponto mais alto da curva de sumidouros (B) e o ponto mais baixo do segmento que representa a utilidade de hidrogênio (C). O descarte mínimo é a diferença entre os pontos mais baixos das curvas de fontes e sumidouros (D e A).

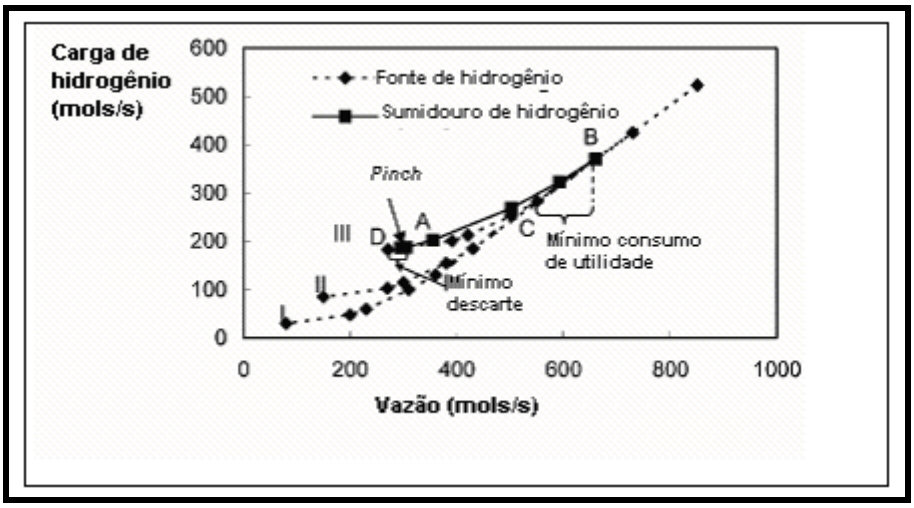

Figura 3.6: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento – Caso 1
Fonte: Zhao *et al*. (2006)

Caso a concentração do hidrogênio na corrente de utilidade não seja a maior concentração das correntes (caso 2, esquematizado na Figura 3.7), realiza-se um procedimento distinto do anterior (mas também aleatório) para identificação da meta de consumo mínimo. A corrente de suprimento e as fontes cuja pureza seja maior que a corrente de suprimento, são conectadas em ordem crescente de concentração de hidrogênio, obtendo-se, assim, a curva composta de fonte de alta concentração (*HCSCC – high concentration source composite curve*). Analogamente constrói-se a curva composta de fonte de baixa concentração (*LCSCC – low concentration source composite curve).* O ponto de estrangulamento do sistema é, em seguida, identificado através da execução dos passos descritos abaixo:

i. mover a *HCSCC* até seu final superior sobrepor-se com o final superior da curva composta e sumidouros;
ii. mover a *LCSCC* até seu final superior sobrepor-se ao final inferior da *HCSCC;*
iii. mover a *LCSCC* em direção a vazão crescente (movimentando a *HCSCC* junto) até a interseção com a curva composta de sumidouros em apenas um ponto (o *pinch*).

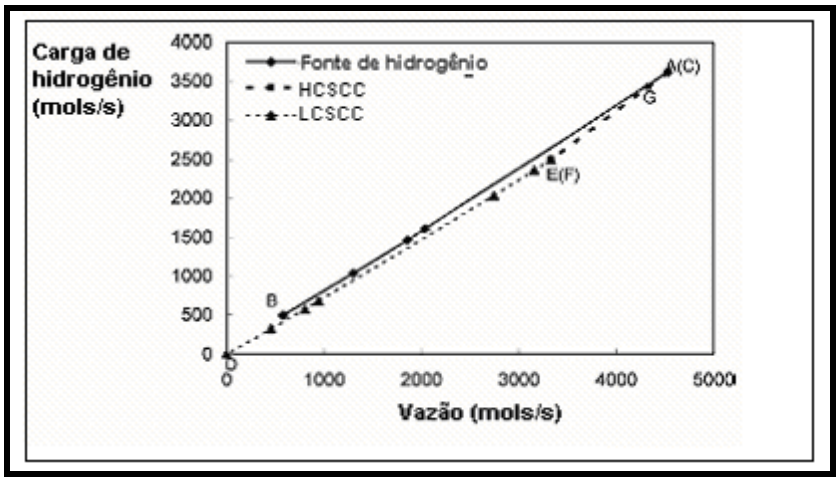

Figura 3.7: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento - Caso 2
Fonte: Zhao *et al*. (2006)

3.3.5 – Método de Manan e Foo (2003)

A proposta apresentada por Manan e Foo (2003) é uma ferramenta suplementar ao diagrama de excesso de hidrogênio proposto por Alves e Towler (2002), chamada **Análise de Cascata de Hidrogênio** (*Hydrogen Cascade Analysis– HCA*). Nesta metodologia, a corrente de hidrogênio adicionada ao sistema não precisa ser pura, e para permitir que a operação permaneça em estado estacionário, da mesma forma que na proposta de Alves e Towler (2002), mantêm-se uniforme a vazão mássica de entrada e a concentração nos processos consumidores de hidrogênio.

Primeiramente realiza-se um balanço de hidrogênio em cada intervalo e determinam-se os consumidores e as fontes em cada nível de pureza (P_n), conforme a Tabela 3.2, onde, os níveis de pureza são organizados em ordem decrescente. O número de intervalos de pureza (n) é igual ao número de consumidores de hidrogênio (N_C) acrescido do número de fontes de hidrogênio (N_F) e subtraído de qualquer pureza duplicada (N_{DP}), conforme a Equação 3.10.

$$n = N_C + N_F - N_{DP} \tag{3.10}$$

A segunda coluna da tabela apresenta a diferença de pureza entre cada nível. Nas colunas 3 e 4 colocam-se o somatório das vazões dos consumidores ($\sum F_{D,j}$) e das fontes ($\sum F_{D,i}$) em seus níveis de pureza correspondentes. A vazão de consumo de hidrogênio é

considerada com valor negativo, enquanto a da fonte, com valor positivo. Essas vazões são somadas a cada nível de pureza, resultando a vazão líquida no intervalo na coluna 5. Na coluna 6 classifica-se o intervalo, de acordo com seu sinal, em fonte (+) ou sumidouro (-). Esta etapa corresponde ao perfil de pureza mostrado anteriormente na Figura 3.2.

Segundo Manan e Foo (2003), o excesso de hidrogênio puro (+) significa que a sua pureza encontra-se maior do que a necessária naquele intervalo. Por outro lado, o déficit de hidrogênio puro (-) significa uma insuficiência de pureza para a necessidade do intervalo.

Tabela 3.2: Intervalos de balanço de hidrogênio

Nº da coluna	1	2	3	4	5	6
Intervalo (n)	**P_n (mol%)**	**ΔP (mol%)**	**$\sum F_i$ (mol/s)**	**$\sum F_j$ (mol/s)**	**$\sum F_i + \sum F_j$ (mol/s)**	**Fonte / Sumidouro**
1						
2						
...						
N						

O passo seguinte é a construção da tabela de cascata de hidrogênio (Tabela 3.3), a qual corresponde ao diagrama de excesso de hidrogênio anteriormente explicitado na Figura 3.3.

Tabela 3.3: Cascata de hidrogênio

Intervalo (n)	**P_n (mol%)**	**$\sum F_i$ (mol/s)**	**$\sum F_j$ (mol/s)**	**$\sum F_i + \sum F_j$ (mol/s)**	**F_C (mol/s)**	**$\Delta m = F_C * \Delta P$ (mol/s)**	**cumΔm (mol/s)**	$F_{F,k} = \frac{cum\Delta m}{\Delta P}$
					F_I			
1					…			
2								
...								
n								
					F_D			

Nesta nova tabela, além de dados da tabela anterior, inclui-se a vazão líquida cumulativa no intervalo (F_c). Uma vazão nula de importação de hidrogênio (F_I) é admitida inicialmente para facilitar a busca pela vazão mínima. Em seguida, realiza-se a cascata cumulativa de carga de hidrogênio ($cum\Delta m$) e, finalmente, o cálculo da vazão de suprimento de hidrogênio cumulativo ($F_{H,k}$) em cada nível de pureza. Essa vazão é obtida dividindo o excesso ou o déficit de hidrogênio cumulativo pela diferença de pureza de cada nível (Equação 3.11). Quando o valor de $F_{H,k}$ é negativo, significa que o suprimento de hidrogênio é insuficiente e, caso positivo, o suprimento está em excesso em um dado nível de pureza.

$$F_{H,k} = \frac{cum\Delta m}{P_I - P_n} \tag{3.11}$$

Caso existam intervalos com déficit de hidrogênio, hidrogênio deve ser adicionado até a remoção de todos os déficits, de tal modo que se viabilize a cascata. A vazão mínima de hidrogênio que deve ser suplementada ao sistema (F_I) possui, portanto, a mesma magnitude do maior valor absoluto dentro os valores negativos de $F_{H,k}$.

Adicionando a vazão F_I ao início da cascata de F_C obtém-se a vazão mínima do efluente residual (F_D) ao término da coluna. O ponto onde o excesso de hidrogênio puro cumulativo ($cum\Delta m$) for zero é identificado como o ponto de estrangulamento (*pinch*).

3.3.5.1 – Metodologia para estudos de caso

Os resultados da metodologia desenvolvida por Manan e Foo (2003), **Análise de Cascata de Hidrogênio**, são utilizados para comparação dos resultados obtidos com o **Diagrama de Fontes de Hidrogênio** proposto nesta dissertação.

O método foi implementado computacionalmente em linguagem FORTRAN 90/95 (MIRRE *et al.*, 2008) e o programa, denominado HYDROMIN, foi utilizado na resolução dos estudos de caso.

A Figura 3.8 esquematiza a estrutura algorítmica do HYDROMIN.

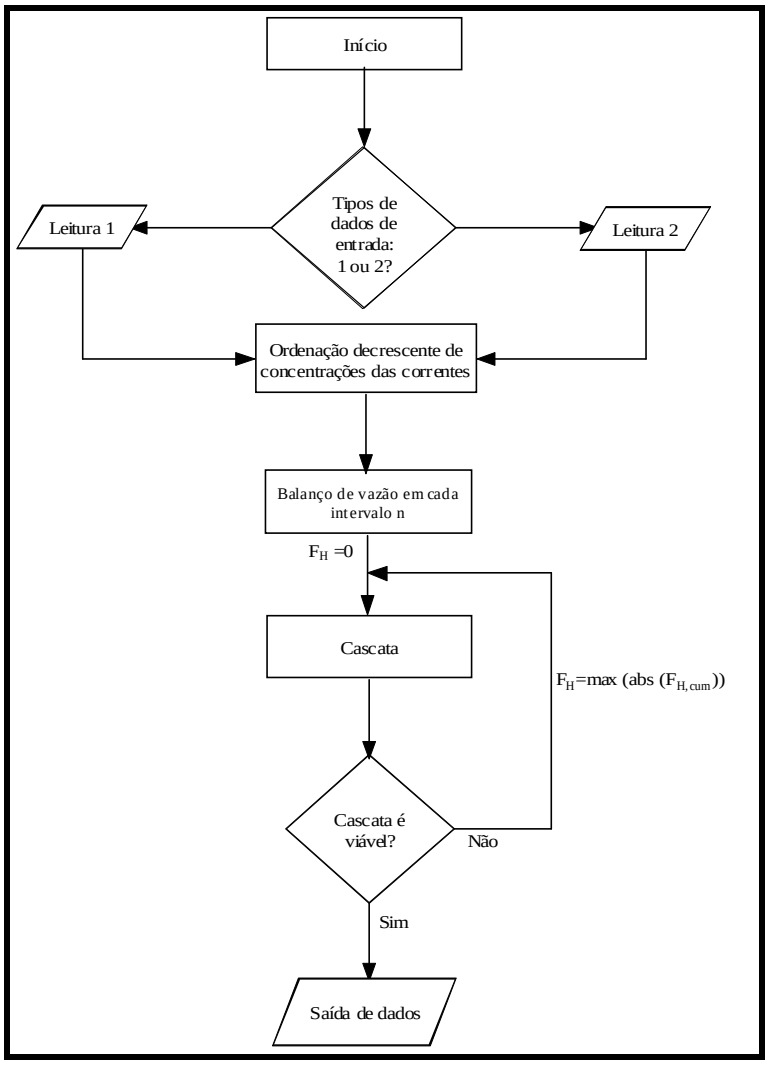

Figura 3.8: Algoritmo de cálculo do programa HYDROMIN
Fonte: Mirre *et al.* (2008)

Os dados de entrada do programa tanto podem ser as vazões e concentrações de *make-up*, purga e reciclo, retiradas diretamente do diagrama do processo (Leitura 1), ou os dados já manipulados com o auxílio das Equações 3.1 a 3.4 (Leitura 2). A partir da entrada conveniente de dados, o código computacional desenvolve a cascata e fornece a vazão mínima de suprimento de hidrogênio e a vazão de hidrogênio descartado para a queima como combustível. São fornecidas também a localização do ponto de estrangulamento e sua respectiva pureza.

3.4 Considerações finais

Todas as metodologias que empregam os conceitos da Tecnologia *Pinch* são úteis para propostas conceituais, contudo possuem algumas limitações quando aplicadas a sistemas reais, como, por exemplo, não levarem em conta as pressões das correntes, supondo que qualquer fonte possa ser alimentada para qualquer sumidouro, mesmo se houver pressão insuficiente. Essas metodologias não podem ser usadas diretamente para a síntese de redes uma vez que especificam a vazão total da rede e não as vazões entre as unidades de processo.

Cada uma das opções tecnológicas já desenvolvidas apresenta um comportamento próprio em termos dos seus resultados. É preciso, entretanto, atender e contemplar as exigências e restrições dos procedimentos e sistemas existentes e, por isso, há necessidade de aprimoramento destas metodologias.

É proposta deste trabalho uma metodologia mais prática e eficiente para o melhor aproveitamento da rede de distribuição de hidrogênio na refinaria através de uma adaptação do **Diagrama de Fontes de Água** (GOMES, 2002; GOMES *et al.*, 2007). Dessa forma, será possível a síntese da rede simultaneamente à determinação da meta de mínimo consumo de hidrogênio.

Cabe ressaltar que nenhuma das metodologias apresentadas até aqui pode ser utilizada em sistemas com múltiplas impurezas. São considerados apenas o fluxo e a pureza das correntes e não são incorporadas outras restrições práticas importantes como pressão, segurança, operabilidade, *layout* e custo de capital[19]. Espera-se que futuramente estas variáveis também possam ser consideradas, fornecendo ao engenheiro de processos uma meta prática, para efetuar-se a otimização da rede.

[19] Hallale e Liu (2001) são os únicos a considerarem restrições de pressão, *layout* e custo de capital em seu trabalho, entretanto não consideram segurança e operabilidade.

CAPÍTULO 4

Diagrama de Fontes de Hidrogênio

No presente capítulo, o procedimento algorítmico **Diagrama de Fontes de Hidrogênio** (DFH) é sistematicamente apresentado com a resolução de um estudo de caso. A grande vantagem deste método está na sua simplicidade, aliada à facilidade de desenvolvimento a partir de cálculos manuais.

O DFH, desenvolvido nesta dissertação, é uma extensão do procedimento **Diagrama de Fontes de Água** (DFA) apresentado por Castro *et al*. (1999), e posteriormente estendido por Gomes (2002).

4.1 Metodologia para máximo reuso

Para exemplo de aplicação da metodologia do DFH, escolheu-se o estudo de caso presente em Alves e Towler (2002), precursor de todas as demais metodologias. Este estudo é realizado para comparação com os resultados alcançados na literatura.

O objetivo principal é avaliar a economia de hidrogênio que poderia ser implementada em uma rede de distribuição apenas através de reuso de correntes. Não são considerados investimentos de capital significativos (exceto para realinhamento de tubulações). Este tipo de

situação é corriqueiro e ocorre quando as refinarias estão apenas interessadas em modificações de baixo ou nenhum custo.

No exemplo, os processos estritamente fontes de hidrogênio são uma unidade de reforma catalítica (CRU) e uma planta de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural (SRU). Existe ainda a possibilidade de compra de hidrogênio de uma planta de produção externa (importação).

O consumo de hidrogênio ocorre em quatro unidades: hidrotratamento de diesel (DHT), hidrotratamento de nafta craqueada (CNHT), hidrotratamento de nafta (NHT) e hidrocraqueamento (HCU). Todos os processos possuem compressores de reciclo interno.

As informações sobre o cenário de operação não estão disponíveis em Alves e Towler (2002).

Os limites operacionais da planta podem ser encontrados nas Tabelas 4.1 e 4.2, entretanto não há informações sobre as condições limites (vazões, concentrações e pressões).

Tabela 4.1: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio (ALVES e TOWLER, 2002)

Processo	**Make-up**		**Purga**		**Reciclo**
	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H_2)	Vazão (mol/s)	Composição (mol % H_2)	Vazão (mol/s)
HCU	762,40	93,36	69,30	75,00	1732,60
NHT	138,60	80,00	97,00	75,00	41,60
DHT	277,20	82,14	69,30	73,00	277,20
CNHT	304,90	82,14	41,60	70,00	415,80

Tabela 4.2: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio (ALVES e TOWLER, 2002)

Suprimento H_2	Vazão operacional (mol/s)	Vazão máxima (mol/s)	Composição (mol %H_2)
SRU	623,80	623,80	93,00
CRU	415,80	415,80	80,00
importação	277,20	346,50	95,00

A Figura 4.1 mostra o fluxograma da rede existente, onde os dados representam a vazão total de gás (em mol/s) e a pureza do hidrogênio (mol % H_2). Em azul estão grafados os processos produtores de hidrogênio, enquanto em vermelho estão os processos consumidores.

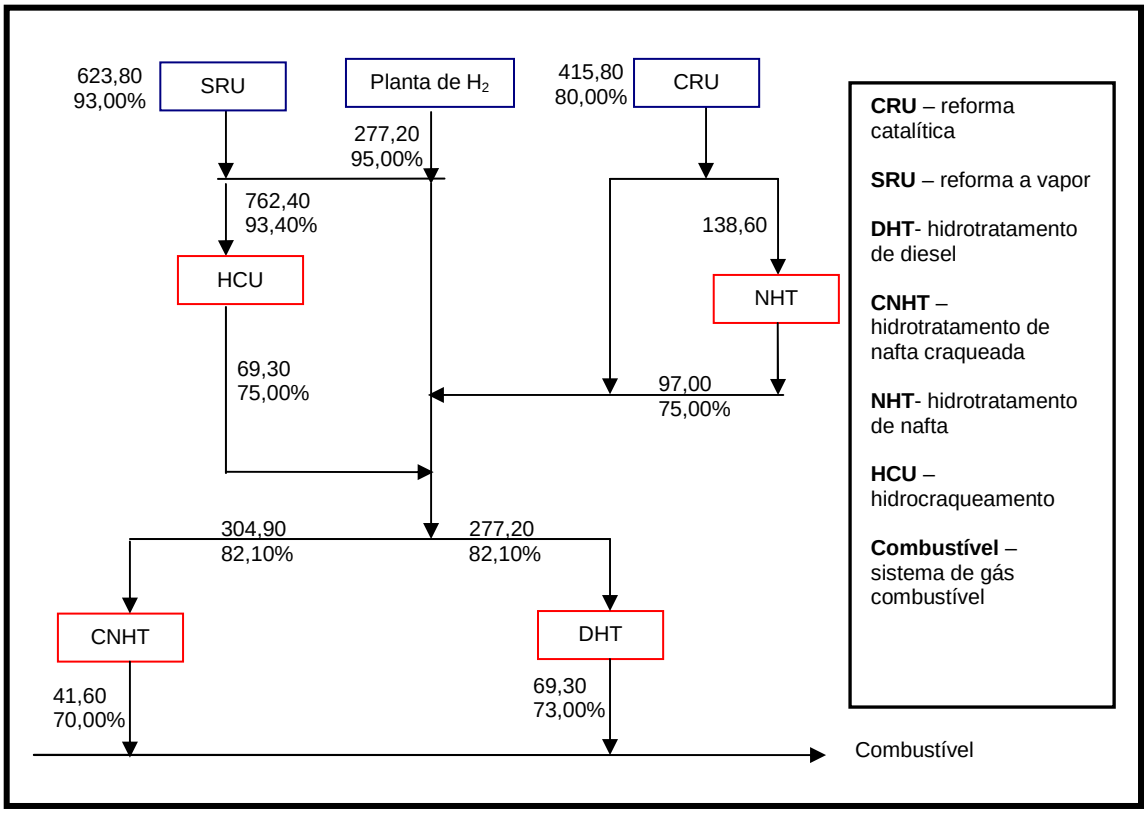

Figura 4.1: Rede de hidrogênio da refinaria hipotética (ALVES e TOWLER, 2002). Os dados representam a vazão total de gás (em mol/s) e a concentração de hidrogênio (mol % H_2).

O hidrogênio proveniente da reforma catalítica é utilizado no hidrotratamento de nafta, enquanto o gás proveniente da reforma a vapor de gás natural parcialmente misturado ao oriundo da importação é empregado na unidade de hidrocraqueamento. As correntes de purga destas duas unidades se encontram com uma parcela das correntes de hidrogênio com concentrações superiores oriundas da SRU, CRU e da importação. Esta nova corrente é, então, dividida a fim de alimentar as unidades de hidrotratamento de nafta craqueada e de hidrotratamento de diesel. Por fim, as correntes de purga destas duas últimas unidades são destinadas para o sistema de gás combustível da refinaria.

4.1.1 – Primeiro passo: montar Tabela de Oportunidades

Conforme ressaltado no terceiro capítulo, o primeiro passo é manipular as informações de vazões e concentrações extraídas do mapeamento devido às peculiaridades das operações consumidoras de hidrogênio.

Retoma-se a Figura 3.1 e as Equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 para se obterem os dados de vazões e pureza das correntes consumidoras e fontes de hidrogênio a partir de informações das correntes de *make-up*, purga e reciclo do balanço material da rede.

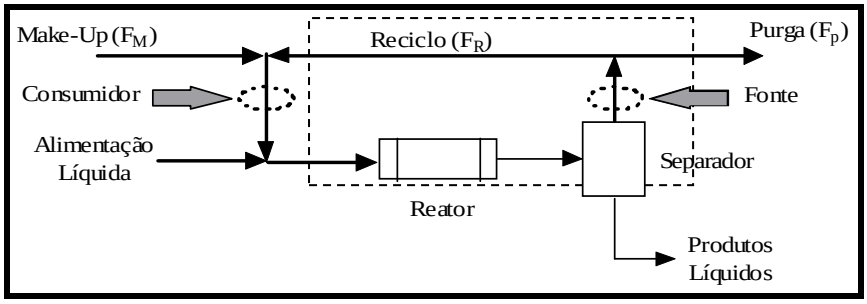

Figura 3.1: Representação das fontes e dos consumidores de hidrogênio nos processos que consomem hidrogênio (HALLALE e LIU, 2001)

$$F_E = F_M + F_R \tag{3.1}$$

$$P_E = \frac{F_M P_M + F_R P_P}{F_E} \tag{3.2}$$

$$F_S = F_P + F_R \tag{3.3}$$

$$P_S = P_P = P_R \tag{3.4}$$

onde:

F_E → vazão molar da corrente de entrada do reator (mol/s);

F_S → vazão molar da corrente de saída do separador (mol/s);

F_M, F_R e F_P → vazões molares das correntes de *make-up*, de reciclo e de purga, respectivamente (mol/s);

P_E → pureza (concentração) de hidrogênio na entrada do reator (mol % H_2);

P_S → pureza (concentração) de hidrogênio na saída do separador (mol % H_2);

P_M, P_p e P_R → purezas (concentrações) de hidrogênio do *make-up*, purga e reciclo, respectivamente (mol % H_2).

Convertendo as informações presentes em Alves e Towler (2002) segundo as Equações 3.1 a 3.4, é possível montar a Tabela 4.3, chamada **Tabela de Oportunidades** deste estudo de caso.

Tabela 4.3: Tabela de Oportunidades

Operação	**Entrada**		**Saída**	
	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H_2)	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H_2)
HCU	2495,00	80,61	1801,19	75,00
NHT	180,20	78,85	138,60	75,00
DHT	554,40	77,57	346,50	73,00
CNHT	720,70	75,14	457,40	70,00
SRU	-	-	623,80	93,00
CRU	-	-	415,80	80,00
Importação	-	-	346,50	95,00

4.1.2 – Segundo passo: classificar as operações e calcular a transferência de massa

Conforme proposto na metodologia do DFA (GOMES, 2002) uma corrente de processo de vazão F_E com composição P_E passa por um equipamento onde ocorre uma transferência de massa até atingir a concentração P_S saindo com vazão F_S. Dessa forma, calcula-se a massa (ou número de mols) transferida na operação (Δm_{H_2}) através da Equação 4.1.

$$\Delta m_{H_2} = F_E P_E - F_S P_S \tag{4.1}$$

Percebe-se da Tabela 4.3 que todos os processos consumidores de hidrogênio têm suas vazões reduzidas ao longo da operação. Isso indica o consumo de hidrogênio nestas operações. As redes gasosas distinguem-se de redes de água, pois nestas, em geral, a perda ocorre por processos de evaporação e não por reação.

Em redes aquosas, sempre é possível considerar uma vazão de água isenta de contaminantes sendo a concentração de contaminantes dada pela Equação 4.2.

$$\text{C (ppm)} = \frac{\text{massa de contaminante}}{\text{massa de água isenta de contaminante}} 10^6 \tag{4.2}$$

Devido a isso, a Equação 4.1 é reduzida ao formato da Equação 4.3 onde F representa a vazão de água isenta de contaminantes, que é constante no processo sem perdas, C a concentração de contaminantes na água e Δm_c a massa de contaminantes transferida em determinada operação.

$$\Delta m_c = F\left(C_E - C_S\right) \tag{4.3}$$

Em redes de distribuição de hidrogênio, há consumo tanto de hidrogênio quanto de contaminantes no processo. Mantém-se constante apenas a vazão de um determinado inerte em cada corrente. Para aplicar exatamente a metodologia do DFA, os cálculos deveriam ser realizados com base nessa vazão de inerte com uma abordagem de multicontaminantes (hidrogênio e outros).

Optou-se, entretanto por trabalhar-se com a vazão total da corrente e com a porcentagem molar de hidrogênio na mesma, conforme Equação (4.4), de acordo com os dados disponíveis em Alves e Towler (2002).

$$\text{P (\%)} = \frac{\text{massa de hidrogênio}}{\text{massa de hidrogênio + massa de contaminantes}} 10^2 \tag{4.4}$$

Uma vez que o hidrogênio e outros componentes da corrente de entrada são consumidos ou produzidos nas operações, a vazão total não permanece constante. Aplica-se,

assim, a mesma metodologia empregada para casos de transferência de massa em redes aquosas onde ocorrem perdas, conforme descrito também em Gomes (2002).

Divide-se, pois, cada operação em duas, sendo uma corrente de vazão constante e outra de perda (consumo pelo processo), conforme apresentado na Tabela 4.4.

Para proceder à divisão das operações basta considerar a primeira operação com vazão idêntica à operação de saída original e a segunda com vazão igual à diferença entre as vazões de entrada e saída originais. As concentrações não sofrem nenhum tipo de alteração.

Tabela 4.4: Classificação das correntes oriundas da Tabela 4.3 conforme metodologia proposta

Operação	F (mol/s)	P_E (mol %H_2)	P_S (mol %H_2)	Tipo
1	1801,19	80,61	75,00	Vazão constante
1´	693,81	80,61	-	Perda
2	138,60	78,85	75,00	Vazão constante
2´	41,60	78,85	-	Perda
3	346,50	77,57	73,00	Vazão constante
3´	207,90	77,57	-	Perda
4	457,40	75,14	70,00	Vazão constante
4´	263,30	75,14	-	Perda
SRU	623,80		93,00	Fonte
CRU	415,80		80,00	Fonte
Importação	346,50		95,00	Fonte

Na Tabela 4.4 todas as operações possuem vazões constantes ao longo do processo e, portanto a Equação 4.3 pode ser aplicada para calcular a massa transferida em cada caso. Os resultados desse cálculo encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação

Operação	F (mol/s)	P_E (mol %H_2)	P_S (mol %H_2)	Δm_{H_2} (mol H_2/s)
1	1801,19	80,61	75,00	101,05
1´	693,81	80,61	-	559,28
2	138,60	78,85	75,00	5,34
2´	41,60	78,85	-	32,80
3	346,50	77,57	73,00	15,84
3´	207,90	77,57	-	161,27
4	457,40	75,14	70,00	23,51
4´	263,30	75,14	-	197,84
SRU	623,80	-	93,00	-
CRU	415,80	-	80,00	-
Importação	346,50	-	95,00	-

4.1.3 – Terceiro passo: definir os intervalos de concentração de hidrogênio no processo

Seguindo a mesma metodologia do DFA, o DFH é construído a partir de intervalos de concentração limitados pela concentração das fontes externas de hidrogênio e as concentrações de entrada e saída das operações consumidoras.

As concentrações de entrada e de saída das correntes em cada operação definem cada uma um limite de intervalo de concentração. O número de operações (N_{op}) é relacionado com o número de intervalos de concentração (N_{int}) através da Equação 4.5. A igualdade ocorre quando não há coincidência de concentração entre as operações.

$$N_{\text{int}} \leq \left(2N_{op}\right) - 1 \tag{4.5}$$

O **Diagrama de Fontes de Hidrogênio** é esquematizado conforme a Figura 4.2. Limita-se o diagrama com a fonte de maior concentração de hidrogênio (em geral a fonte de importação). Em seguida as fontes internas de hidrogênio (com concentrações iguais às de

entrada e saída das operações) são arrumadas de forma decrescente em concentração, definindo os intervalos de concentração.

No caso estudado existem três fontes externas (importação, SRU e CRU) com concentrações respectivas de 95,00, 93,00 e 80,00 mol %H_2. As fontes internas de hidrogênio possuem concentrações de 80,61, 78,85, 77,57, 75,14, 75,00, 73,00 e 70,00 mol %H_2.

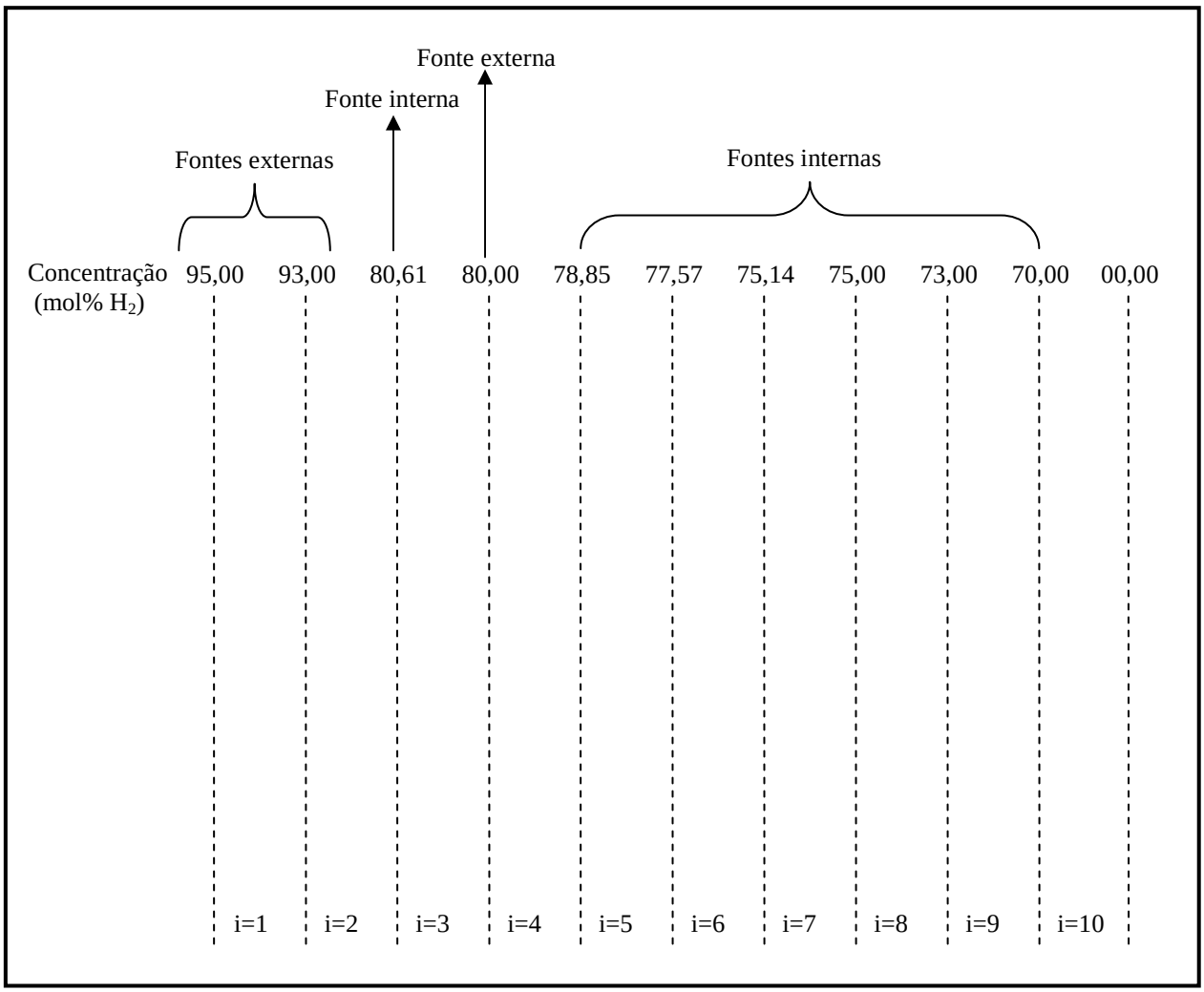

Figura 4.2: Representação dos intervalos de concentração

4.1.4 – Quarto passo: representar as operações no diagrama

Cada operação é representada por uma seta, partindo da respectiva concentração de entrada para sua saída. A identificação da operação com sua vazão limite é apresentada em uma coluna no lado esquerdo do diagrama, conforme Figura 4.3.

A posição das operações no diagrama não interfere a metodologia, entretanto, é recomendável que se coloque de cima para baixo, em função da ordem decrescente das concentrações de entrada.

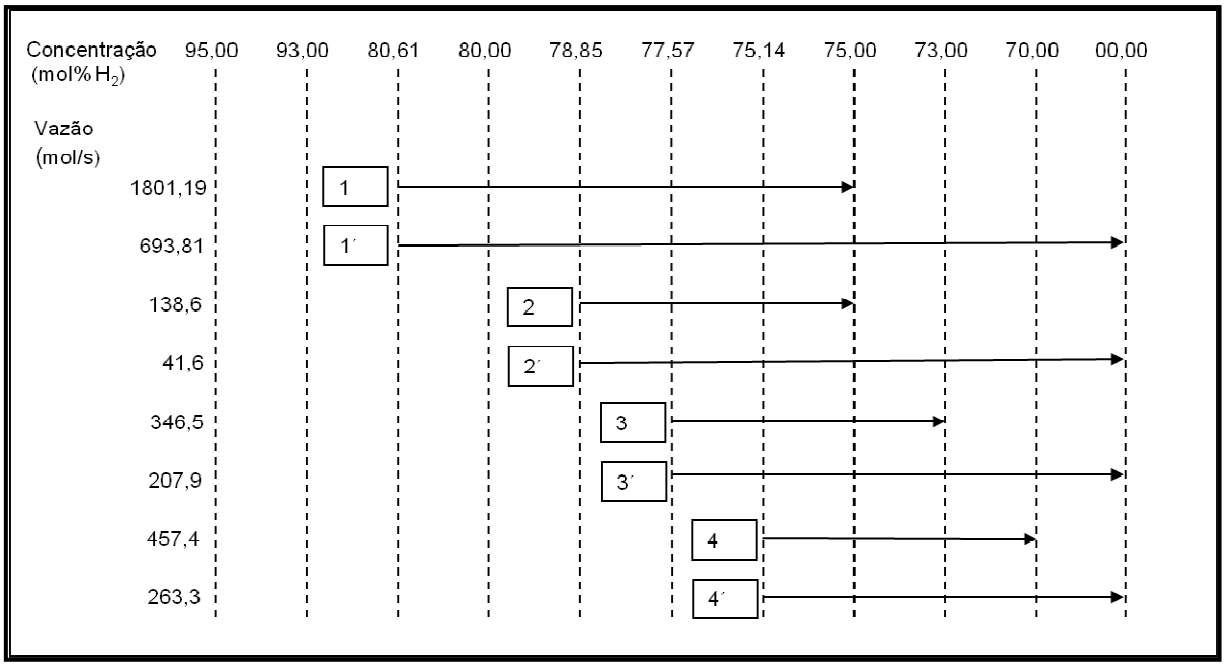

Figura 4.3: Representação das operações

4.1.5 – Quinto passo: calcular a massa de hidrogênio transferida nos intervalos do diagrama em cada operação

Em seguida, é calculada a quantidade de hidrogênio que deve ser transferida (reação) em cada operação em cada intervalo através da Equação 4.6. O procedimento é baseado na hipótese de carga constante de hidrogênio reagido em cada processo.

$$\Delta m_{H_2 k,j} = F_k * (P_{Ej} - P_{Sj}) \tag{4.6}$$

onde:

$\Delta m_{H_2 k,j}$ → quantidade de hidrogênio reagido na operação k no intervalo j;

F_k → vazão através da operação k;

P_{Ej} → concentração de hidrogênio inicial do intervalo j;

P_{Sj} → concentração de hidrogênio final do intervalo j .

Os valores de cada $\Delta m_{H_2 k,j}$ podem se vistos na Figura 4.4 entre parênteses em cada intervalo acima da respectiva operação.

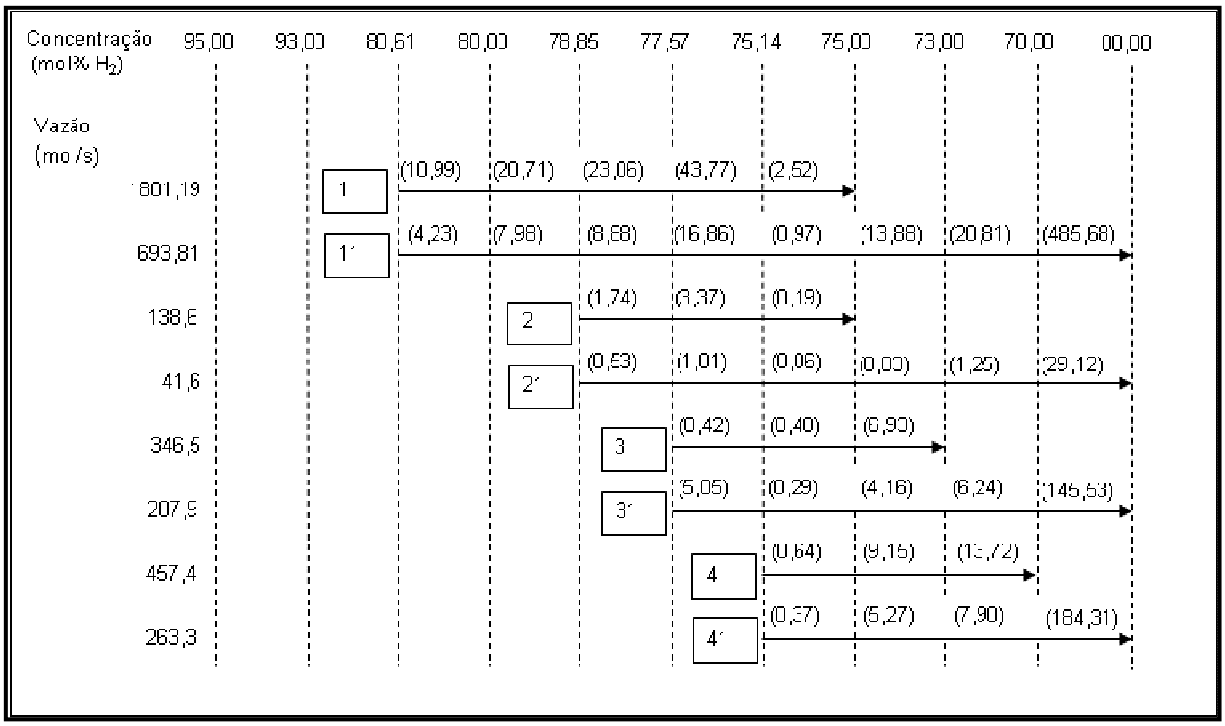

Figura 4.4: Representação da quantidade de hidrogênio transferida em cada intervalo, em cada operação

4.1.6 – Sexto passo: identificar as fontes disponíveis em cada intervalo

Em cada intervalo, é preciso inicialmente identificar todas as possíveis fontes de hidrogênio. Essas fontes podem ser tanto primárias (externas) quanto provenientes de outras operações localizadas em intervalos anteriores (internas).

O número de fontes externas disponíveis no intervalo i ($N_{fex,i}$) é um dado do problema. Já o número de possíveis fontes internas no intervalo i ($N_{fin,i}$) em cada intervalo depende do número de operações presentes nos intervalos anteriores. As operações classificadas como perdas são fontes internas de hidrogênio apenas para a própria operação (não sendo contada como fonte interna após seu intervalo de concentração final).

O estudo de caso em questão possui, portanto as seguintes quantidades de fontes disponíveis em cada intervalo: N_{fex}={1, 2, 2, 3, 3, 3, 3, 3, 3,3} e N_{fin}={0, 0, 0, 2, 2, 4, 6, 8, 8,8}. Ou seja, no primeiro intervalo apenas encontra-se disponível a fonte externa com concentração igual a 95,00 % mol H_2, disponível em todos os demais intervalos como fonte externa. No segundo intervalo também passa a estar disponível a fonte a 93,00 % mol H_2. No terceiro intervalo nenhuma nova fonte é adicionada. No quarto intervalo, uma nova fonte externa aparece (a 80,00 % mol H_2) e duas fontes internas ficam disponíveis (das operações 1 e 1´). No sexto intervalo, duas novas fontes internas tornam-se disponíveis (das operações 2 e 2´). No sétimo intervalo há, portanto três fontes externas (95,00, 93,00 e 80,00 % mol H_2) e seis fontes internas (das operações 1, 1´, 2, 2´, 3 e 3´). No oitavo intervalo mais duas fontes internas tornam-se disponíveis (operações 4 e 4´).

4.1.7 – Sétimo passo: calcular a vazão de hidrogênio em cada operação em cada intervalo

São respeitadas as seguintes regras heurísticas, idênticas às aplicadas no DFA (GOMES *et al.*, 2007):

i. prioridade de uso de fontes internas antes de fontes externas (prioridade para reuso e reciclo);
ii. prioridade de uso de correntes menos concentradas em hidrogênio antes de correntes mais concentradas;
iii. transferência da máxima quantidade possível de massa em um intervalo;
iv. para operações presentes em mais de um intervalo, ao mudar de intervalo, a corrente deve continuar o fluxo através da mesma operação até o final; essa heurística evita divisão de operações.

É inserida uma quinta heurística relativa à prioridade das fontes externas tal como segue:

v. prioridade para utilização de hidrogênio gerado *in situ*.

O cálculo da vazão requerida da fonte *p* pela operação *k*, no intervalo de concentração *i* pode ser realizado com o auxílio das Equações 4.7 (relativa às fontes externas) e 4.8 (relativa às fontes internas).

$$F_{pki}^{e} = \frac{\Delta H_{ki} - \sum_{j-1}^{Nfin,i} \left(F_{jki}^{i} \left[P_{fi} - P_{ij} \right] \right)}{P_{fi} - P_{ep}} \tag{4.7}$$

$$F_{pki}^{i} = \frac{\Delta H_{ki} - \sum_{j-p-1}^{p} \left(F_{jki}^{i} \left[P_{fi} - P_{ij} \right] \right)}{P_{fi} - P_{ep}} \tag{4.8}$$

onde:

F_{pki}^{e} → vazão requerida da fonte externa *p* pela operação *k* no intervalo *i*;

F_{pki}^{i} → vazão requerida da fonte interna *p* pela operação *k* no intervalo *i*;

ΔH_{ki} → quantidade de hidrogênio que precisa ser transferida na operação *k* no intervalo *i*;

F_{jki}^{i} → vazão utilizada da fonte *j* pela operação *k* no intervalo *i;*

P_{fi} → concentração final do intervalo *i*, P_{ij} é a concentração na qual a fonte *j* é usada no intervalo *i*;

P_{ep} → concentração da fonte externa *p*;

$N_{fin,i}$ → número de fontes internas disponíveis no intervalo *i*.

A parcela do somatório em ambas as equações representa a quantidade de hidrogênio já transferida pelas fontes internas, na operação *k* no intervalo *i*, que têm preferência sobre as demais fontes.

Para o estudo de caso, nos dois primeiros intervalos de concentração não há operações. No terceiro intervalo de concentração (i=3) existem as operações 1 e 1´. As fontes de hidrogênio disponíveis são provenientes dos dois intervalos anteriores e iguais a: F^e_1=623,80 mol/s a 93,00 mol%H_2 e F^e_2=346,50 mol/s a 95,00 mol % H_2.

Prioriza-se a utilização da corrente a 93,00 mol%H_2 (menor concentração). A vazão necessária para transferir a quantidade de hidrogênio deste intervalo em cada operação é calculada conforme a Equação 4.7. No terceiro intervalo, portanto, as vazões necessárias para as operações 1 e 1´ são iguais a 84,52 mol/s e 32,56 mol/s respectivamente, conforme apresentado nas Equações 4.9 e 4.10. Essas vazões são representadas no diagrama da Figura 4.5 acima da seta correspondente a cada operação em cada intervalo.

$$F^e_{213} = \frac{10,987}{0,93-0,80} = 84,52 \tag{4.9}$$

$$F^e_{21'3} = \frac{4,232}{0,93-0,80} = 32,56 \tag{4.10}$$

As operações presentes no quarto intervalo também são as operações 1 e 1´. Existe disponível como fonte de hidrogênio F^e_1=346,50 mol/s a 95,00 mol%H_2, F^e_3=506,72 mol/s a 93,00 mol%H_2, F^e_3=415,80 mol/s a 80.00 mol%H_2, F^i_4=84,52 mol/s a 80,00 mol%H_2 proveniente da operação 1 (com prioridade para esta operação) e F^i_5=32,56 mol/s a 80,00 mol%H_2 proveniente da operação 1´ (com prioridade para esta operação).

A vazão de hidrogênio a 80,00 mol%H_2 necessária para a transferência da quantidade de hidrogênio calculada para esse intervalo é igual a 1801,90 mol/s (Equação 4.11). Entretanto, a 80,00 mol%H_2 apenas há disponível 500,32 mol/s ($F^i_{414} = 84,52$ +

$F^{e}_{314} = 415,80$). Com essa vazão, a quantidade de hidrogênio transferida é igual a 5,72 mol/s. faltando, portanto, serem transferidos 15,00 mol/s. Assim, adiciona-se uma corrente disponível com concentração de 93,00 mol%H_2 com vazão de 105,72 mol/s, calculada pela Equação 4.12.

$$F_{80\%} = \frac{20,71}{(0,8000 - 0,7885)} = 1801,90 \qquad (4.11)$$

$$F^{e}_{214} = \frac{20,71 - \left(84,52\left[0,8000 - 0,7885\right] + 415,80\left[0,8000 - 0,7885\right]\right)}{(0,9300 - 0,7885)} = 105,72 \qquad (4.12)$$

Da mesma forma, a vazão de uma corrente a 80,00 mol%H_2 necessária para retirar da operação 1´ a quantidade de hidrogênio calculada para esse intervalo é igual a 693,81 mol/s. Entretanto, a 80,00 mol%H_2 apenas há disponível $F^{i}_{51'4} = 32,56$ mol/s. Com essa vazão, a quantidade de hidrogênio transferida é igual a 0,37 mol/s. Portanto, faltam ser transferidos 7,60 mol/s. Adiciona-se uma corrente disponível com concentração de 93,00 mol%H_2 com vazão de $F^{e}_{21'4} = 53,74$ mol/s para fazer a transferência de hidrogênio que ainda é necessária.

As operações presentes no quinto intervalo são as operações 1, 1´, 2 e 2´. As fontes de hidrogênio disponíveis são iguais a: F^{e}_{1}=346,50 mol/s a 95,00 mol%H_2, F^{e}_{3}=347,26 mol/s a 93,00 mol % H_2, F^{i}_{6}=606,04 mol/s a 78,85 mol % H_2 proveniente da operação 1 e F^{i}_{7}=86,30 mol/s a 78,85 mol % H_2 proveniente da operação 1´.

A vazão de uma corrente a 78,85 mol % H_2 necessária para retirar a quantidade de hidrogênio calculada para esse intervalo da operação 1 é igual a 1801,90. Entretanto, a 78,85 mol % H_2 apenas há disponível 606,04 mol/s. Com essa vazão, a quantidade de hidrogênio transferida é igual a 7,76 mol/s. Portanto, faltam serem transferidos 15,30 mol/s. Adiciona-se, pois, uma corrente disponível com concentração de 93,00 mol % H_2 com vazão igual a $F^{e}_{215} = 99,14$ mol/s.

Seguindo esse procedimento, calculam-se as vazões de cada operação em cada intervalo de acordo com as fontes de hidrogênio disponíveis dos intervalos anteriores adotando as regras heurísticas.

A Figura 4.5 apresenta todas as vazões calculadas para cada operação em cada intervalo. É empregado reuso de hidrogênio da operação 1 nas operações 1´, 2´, 3 e 3´ (representado pelo círculo), reuso de hidrogênio da operação 2 na operação 2´ (representado pela estrela) e reuso de hidrogênio da operação 3 nas operações 3´ e 4 (representado pela cruz) e reuso de hidrogênio da operação 4 na operação 4´(representado pelo losango).

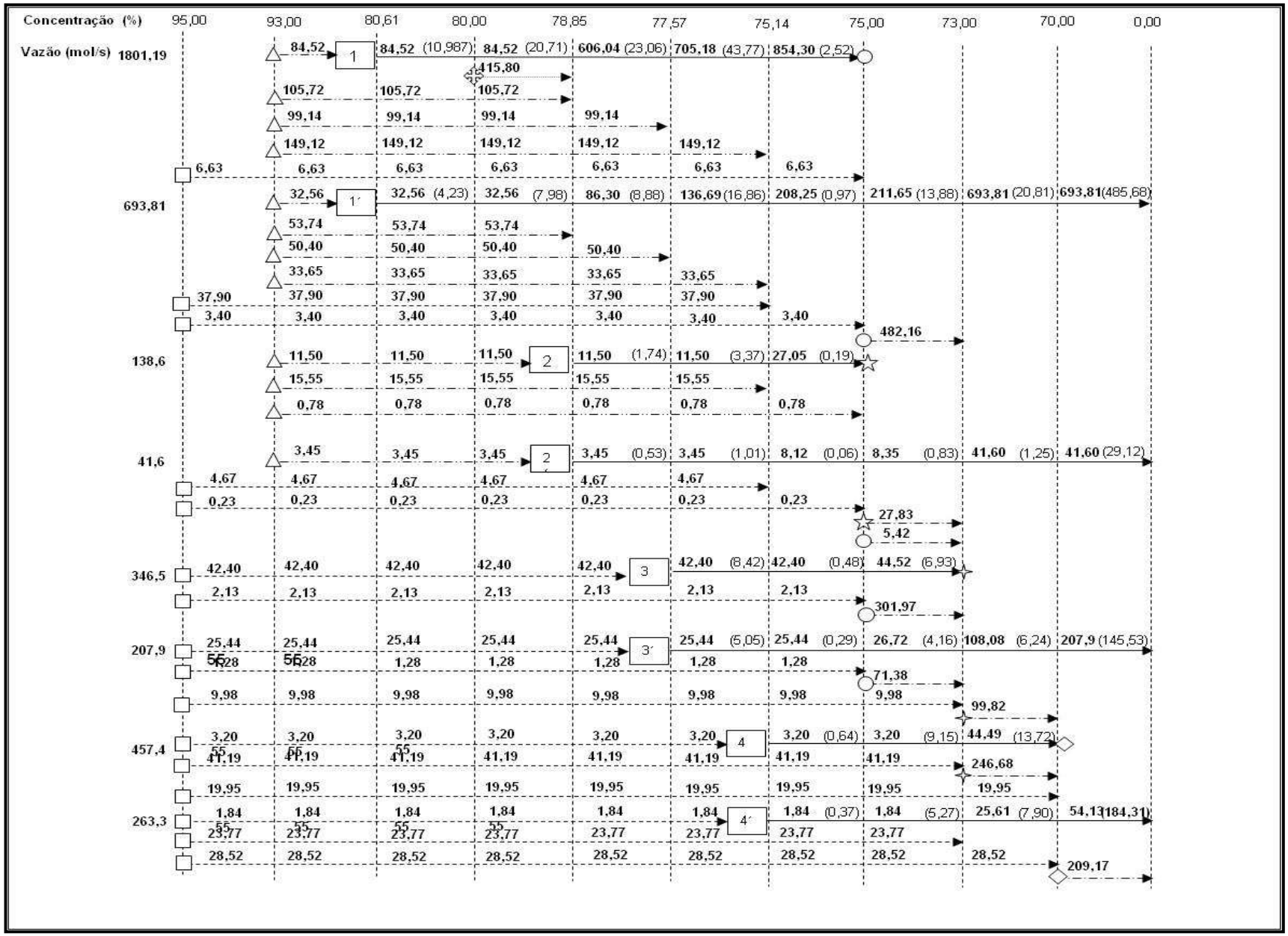

Figura 4.5: Resultado da ferramenta **Diagrama de Fontes de Hidrogênio** proposta para os dados da Tabela 4.3

O mínimo consumo de hidrogênio necessário de cada fonte pode ser facilmente calculado somando as vazões requeridas por cada fonte no primeiro intervalo inicial da concentração da fonte. Assim, pela Figura 4.5, vê-se que são requeridos 268,86 mol/s de uma corrente de importação de hidrogênio a 95,00 mol%H_2. As demais correntes estritamente fontes disponíveis (correntes a 80,00 e 93,00 mol%H_2) foram utilizadas em sua totalidade.

No processo original o consumo de importação a 95,00 mol % H_2 era de 277,2 mol/s. Isto significa uma redução de cerca de 3,5 % no consumo de hidrogênio.

4.1.8 – Comparação com métodos da literatura

Conforme descrito na seção 3.3.5.1 a comparação dos resultados obtidos pelo DFH com a literatura é realizada neste trabalho através da metodologia de **Análise de Cascata de Hidrogênio** implementada no software HYDROMIN.

Foram alimentados ao programa os dados das correntes de *make-up*, purga e reciclo de cada operação consumidora de hidrogênio e os dados das fontes de hidrogênio. Após manipulação dos dados segundo as Equações 3.1 a 3.4, o programa forneceu os resultados presentes na Tabela 4.3.

Os níveis de pureza (P_n) foram arranjados em ordem decrescente e procedeu-se um balanço intervalar de hidrogênio, determinando-se as correntes fontes e sumidouros em cada nível de pureza, conforme a Tabela 4.6, onde $\sum F_i$ representa o somatório das vazões das fontes e $\sum F_j$ o somatório das vazões dos consumidores.

Tabela 4.6: Intervalos de balanço de hidrogênio

Intervalo (n)	P_n (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i$ (mols/s)	$\sum F_j$ (mols/s)	$\sum F_i + \sum F_j$ (mols/s)	Fonte / Sumidouro
1	95,00				0	Fonte
		2,00				
2	93,00			623,8	623,8	Fonte
		12,39				
3	80,61		2495		-2495,0	Sumidouro
		0,61				
4	80,00			415,8	415,8	Fonte
		1,15				
5	78,85		180,2		-180,2	Sumidouro
		1,28				
6	77,57		554,4		-554,4	Fonte
		2,43				
7	75,14		720,7		-720,7	Fonte
		0,14				
8	75,00			1940,5	1940,5	Fonte
		2,00				
9	73,00			346,5	346,5	Fonte
		3,00				
10	70,00		457,4		457,4	Fonte
		70,00				
11	0,00					

Após a classificação de cada nível de pureza, construiu-se a tabela de cascata de hidrogênio (Tabela 4.7), conforme metodologia explicada no Capítulo 3. O mínimo consumo de hidrogênio da planta de produção (F_I) equivale a 268,82 mols/s. A vazão mínima de descarte (F_D) é de 102,52 mols/s.

Tabela 4.7: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso de Alves e Towler (2002)

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i$ (mols/s)	$\sum F_j$ (mols/s)	$\sum F_i + \sum F_j$ (mols/s)	F_C (mols/s)	Δm (mols/s)	cum Δm (mols/s)
						F_I=268,821		
1	95,00				0			
		2,00				268,821	5,3764	
2	93,00			623,8	623,8			5,3764
		12,39				892,621	110,5957	
3	80,61		2495		-2495,0			115,9722
		0,61				-1602,379	-9,7745	
4	80,00			415,8	415,8			106,1977
		1,15				-1186,579	-13,6457	
5	78,85		180,2		-180,2			92,5520
		1,28				-1366,779	-17,4948	
6	77,57		554,4		-554,4			75,0572
		2,43				-1921,179	-46,6846	
7	75,14		720,7		-720,7			28,3726
		0,14				-2641,879	-3,6986	
8	75,00			1940,5	1940,5			24,6739
		2,00				-701,379	-14,0276	
9	73,00			346,5	346,5			10,6464
		3,00				-354,879	-10,6464	
10	70,00			457,4	457,4			0,0000
		70,00				F_D=102,521	71,7647	
11	0,00							71,7647

Os métodos descritos na literatura todos reportam um mínimo consumo de hidrogênio de 268,82 mol/s da corrente a 95,00 mol% H_2.

4.2 Síntese da rede de distribuição de hidrogênio

A partir do DFH construído na Figura 4.5, é possível facilmente propor para rede um fluxograma que atenda ao mínimo consumo determinado. Diferentemente dos demais métodos da literatura, com o DFH é possível a realização simultânea da identificação de metas de consumo e da síntese da rede.

Para redes de água, foi demonstrado por Gomes (2002) que a mistura de correntes pode criar uma nova corrente (capaz de promover a mesma transferência de massa) com concentração menor ou igual que a máxima concentração de entrada permitida na unidade. No DFH assume-se válida esta premissa para a estruturação da rede.

A construção do fluxograma se dá, pois, pela mistura de todas as correntes fontes necessárias para determinada operação antes da entrada da mesma conforme a Figura 4.6.

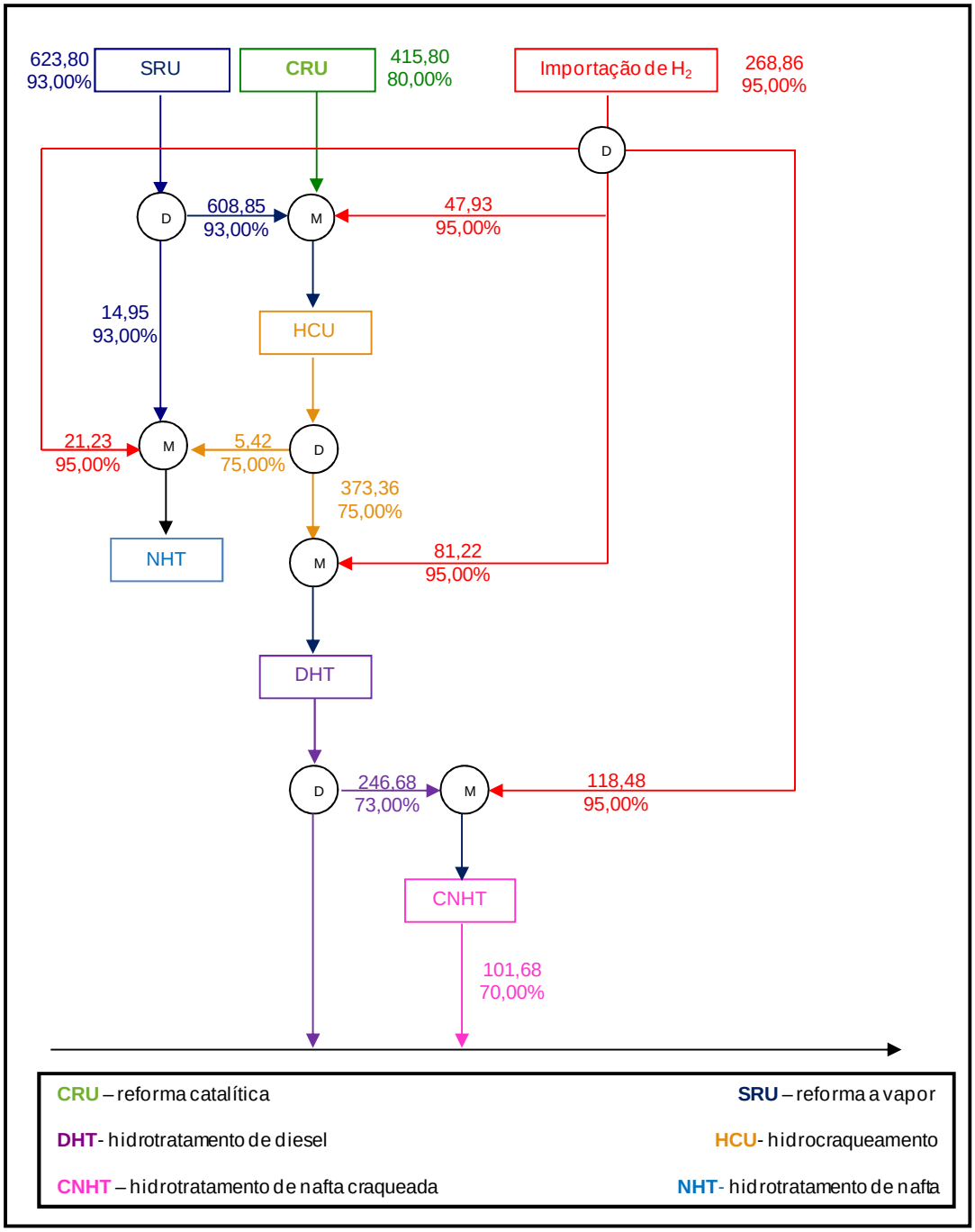

Figura 4.6: Fluxograma do processo para mínimo consumo de hidrogênio importado

4.2.1 – Evolução das redes

A proposta do fluxograma da Figura 4.6 corresponde à rede sintetizada pelo DFH. Entretanto, tal rede esbarra na restrição de manutenção da pressão parcial de entrada das operações.

Alves e Towler (2002) sugerem que a manutenção da pressão parcial seja obtida com a uniformidade da vazão mássica de entrada e da concentração.

No estudo de caso apresentado, a operação 3 satisfaz à restrição uma vez que a vazão e a concentração de entrada das operações são idênticas àquelas reportadas originalmente (ainda que as misturas de correntes para atingirem-se as vazões e concentrações requeridas sejam distintas). Nas operações 1, 2 e 4, todavia, as vazões de entrada são menores e as concentrações maiores que as originais.

A pressão parcial do hidrogênio em uma corrente pode ser calculada através da Equação 4.13.

$$P_{H_2} = P * y_{H_2} \tag{4.13}$$

onde:

P_{H2} → pressão parcial do hidrogênio;

P → pressão total do sistema;

y_{H2} → fração molar do hidrogênio.

Para a manutenção da pressão parcial na entrada da operação é preciso, deste modo, manter o equilíbrio entre a pressão total da corrente e sua composição. Logo, uma primeira alternativa para a manutenção da pressão parcial é a diminuição da pressão total da corrente. Isto não interfere na meta de consumo de hidrogênio calculada anteriormente e é a solução mais simples de ser implantada.

Outra possibilidade seria o ajuste da pressão parcial da corrente através da adição de uma corrente de gás inerte na mesma pressão do sistema até adequar a composição. A adição de 65,44 mol/s de inerte à entrada da operação 1, de 5,41 mol/s de inerte à entrada da operação 2 e de 9,98 mol/s de inerte à entrada da operação 4, satisfaz essa restrição do problema. Assim, na operação 1 passam a entrar 1620,18 mol/s a 80,61 mol % H_2, na operação 2 passam a entrar 74,84 mol/s a 78,85 mol % H_2 e na operação 4 passam a entrar 584,30 mol/s a 75,14 mol % H_2.

A última alternativa para a manutenção da pressão parcial na entrada das operações ajustando as composições de entrada é através da inclusão de reciclos internos às operações. O cálculo da vazão de reciclo necessária para manutenção da concentração de entrada igual à original é um simples balanço de massa na operação. Para a operação 1, a vazão de reciclo (75,00 mol%H_2) deve passar de 482,16 para 1422,42 mol/s, para a operação 2, a vazão de reciclo (75,00 mol% H_2) deve passar de 27,83 mol/s para 138,6 mol/s e para a operação 4 a vazão de reciclo (70,00 mol% H_2) deve passar de 209,17mol/s para 354,72 mol/s.

As primeiras opções de evolução da rede não provocam alterações significativas no fluxograma da Figura 4.6. Já na terceira opção o aumento da vazão de hidrogênio e de contaminantes na entrada da operação implica aumento na transferência de hidrogênio e de contaminantes nesta operação.

Para a operação 1 é possível realizar-se o reciclo de 1422,42 mol/s da corrente de saída de forma que a vazão de entrada seja igual a 2495 mol/s com concentração de 80,61 mol%H_2. Com isso, a vazão de saída da operação passa a ser 1801,19 mol/s (conforme Tabela de Oportunidades). A vazão de purga será igual à vazão de saída menos a vazão de reciclo, portanto será igual a 378,77 mol/s.

Para a operação 2 é preciso reciclar 138,6 mol/s da corrente de saída de forma que a vazão de entrada seja igual a 180,2 mol/s com concentração de 78,85 mol%H_2. Novamente toda a corrente de saída da operação é reciclada, não sendo considerada purga.

Para a operação 4 é preciso reciclar 354,72 mol/s da corrente de saída de forma que a vazão de entrada seja igual a 720,7 mol/s com concentração de 75,14 mol%H_2. Nesse caso altera-se também a vazão da corrente de saída da operação 3 que é reusada passando de 246,68 mol/s para 147,50 mol/s.

Outras restrições devem ser satisfeitas com a evolução das redes, como a necessidade de purga em todas as operações para evitar acúmulo de contaminantes no sistema. Essa restrição poderia ser considerada também diretamente no cálculo do DFH estabelecendo uma vazão mínima de purga em cada operação. Adicionalmente restrições da planta decorrentes de problemas com a pressão das correntes de reuso ou localização das unidades também podem ser satisfeitas com a evolução das redes. É possível, entretanto, que nestas situações seja necessário consumo de hidrogênio importado além do mínimo.

4.3 Considerações finais

Embora os resultados obtidos sugiram a possibilidade otimização, é preciso avaliar estes dados com cautela.

Na metodologia do DFA, a transferência de massa entre os contaminantes presentes na corrente e a água é considerada linear em cada intervalo do diagrama. Dentro da sistemática proposta, isto é aceitável, já que esta é uma metodologia de otimização e permite flexibilizações.

No entanto, em redes de hidrogênio (DFH) a consideração de transferência de massa linear pode não ser a mais adequada, já que a função do hidrogênio no processo é participar de reações de hidrogenação e hidrocraqueamento. O consumo de hidrogênio depende das condições operacionais e da carga a ser processada. Ainda, considerando os vários componentes presentes na carga sujeitos a hidrogenação (e/ou hidrocraqueamento), estes irão reagir com o hidrogênio de forma diferente. Por exemplo, compostos sulfurados reagem a menores pressões se comparados a compostos nitrogenados. Fazendo uma analogia deste fato ao DFH proposto, teríamos uma taxa de transferência de massa diferente para cada intervalo de concentração.

Este fato, não justifica diferenças de resultados encontrados pela metodologia quando comparados com a literatura, uma vez que as demais técnicas também consideram uma transferência de massa linear e constante nas operações. Entretanto, é um ponto a ser destacado para futura observação e melhoria.

É importante mencionar que, diferentemente das metodologias propostas na literatura, o DFH considera a presença de múltiplos contaminantes no processo, entretanto sua participação não é relevante, pois os cálculos são realizados estritamente com base na concentração de hidrogênio. Caso as composições totais das correntes estejam disponíveis, o ideal é a aplicação do DFH conforme metodologia de multicontaminantes do DFA. Tal fato, embora seja relevante, acaba por enfrentar as questões de transferência de massa não linear e de equilíbrio químico, discutidas anteriormente. Essa abordagem será fruto de um estudo posterior mais detalhado.

CAPÍTULO 5

Estudos de Caso

Neste capítulo são apresentados alguns estudos de caso como forma de demonstrar a amplitude da ferramenta desenvolvida bem como exemplificar a aplicação da metodologia de gerenciamento apresentada no segundo capítulo.

Os primeiros três estudos foram baseados em dados retirados de Hallae e Liu (2001) e adaptados em Borges (2007) para ilustração da metodologia. O quarto estudo de caso é idêntico ao apresentado em Sentjens e Kerkhof (2003). O último estudo de caso foi retirado de Foo e Manan (2006) e é uma adaptação do problema-base de Alves e Towler (2002).

5.1 Estudo de caso 1

O primeiro estudo de caso é baseado em dados retirados de Hallale e Liu (2001) e adaptado em Borges (2007).

5.1.1 – Definição do objetivo

Neste primeiro estudo de caso, o objetivo foi avaliar a economia de hidrogênio que poderia ser implementada a uma rede de distribuição apenas através de reuso de correntes. Não são considerados investimentos de capital significativos (exceto para realinhamento de tubulações). Este tipo de situação é corriqueiro e ocorre quando as refinarias estão apenas interessadas em modificações de baixo ou nenhum custo.

5.1.2 – Mapeamento

Os processos estritamente fontes de hidrogênio são: unidade de reforma catalítica e planta de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural.

O consumo de hidrogênio ocorre em seis unidades: isomerização, (IS4) hidrotratamento de diesel (DHT), hidrotratamento de nafta craqueada (CNHT), hidrotratamento de nafta (NHT), hidrotratamento de querosene (KHT), hidrocraqueamento catalítico (HC). Dentre esses processos, somente a isomerização é estritamente consumidora de hidrogênio, não gerando corrente de purga do gás.

Todos os processos, com exceção da isomerização possuem compressores de reciclo interno. Existem, ainda, dois compressores de *make-up* no sistema, entretanto não há nenhum purificador.

As informações sobre o cenário de operação não estão disponíveis em Hallale e Liu (2001). Isso implica que não será possível efetuar, posteriormente, uma análise comparativa com diferentes previsões de consumo esperado, tipo de óleo processado e severidade das operações.

Os limites operacionais da planta podem ser encontrados nas Tabelas 5.1 e 5.2, entretanto não há informações sobre as condições limites (vazões, concentrações e pressões).

Tabela 5.1: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio (HALLALE e LIU, 2001)

Suprimento H_2	Vazão operacional (MMscfd*)	Vazão máxima (MMscfd*)	Composição (mol %H_2)	Pressão (psia)
Planta H_2	45,00	50,00	92,00	300
CCR	23,50	23,50	75,00	300

* MMscfd → million standard cubic feet per day (milhões de pés cúbicos padrão por dia)

Tabela 5.2: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio (HALLALE e LIU, 2001)

Processo	**Make-up**			**Purga**			**Reciclo**
	Vazão (MMscfd*)	Composição (mol %H_2)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd*)	Composição (mol %H_2)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd*)
DHT	11,31	75,97	600	8,61	70,00	400	1,56
CNHT	8,21	86,53	500	3,47	75,00	350	36,75
KHT	8,65	75,00	500	4,32	65,00	350	3,6
NHT	12,08	71,44	300	6,55	60,00	200	3,59
IS4	0,04	75,00	300	-	-	-	-
HC	38,78	92,00	2000	11,29	75	1200	85,7

* MMscfd → million standard cubic feet per day (milhões de pés cúbicos padrão por dia)

Todas as informações de vazões disponíveis estão em MMscfd (milhões de pés cúbicos padrão por dia). Esta unidade pode ser convertida para uma unidade de vazão molar procedendo primeiro a conversão de pés cúbicos padrão por dia para metros cúbicos padrão por dia. Em seguida, empregando a lei dos gases ideais e considerando as condições padrão de temperatura e pressão pode-se converter a vazão volumétrica para vazão molar. Uma vez que todas as vazões encontram-se na mesma unidade (padrão) a conversão não é necessária para o emprego nas metodologias de análise de metas e os cálculos transcorrerão normalmente, mantendo-se a unidade de vazão apresentada no artigo original de Hallale e Liu (2001).

5.1.3 – Fluxograma do processo

Com as informações obtidas do mapeamento foi possível esquematizar um fluxograma do processo para facilitar a compreensão e a assimilação dos dados. A Figura 5.1 mostra a rede existente, onde os dados representam a vazão total de gás (em MMscfd) e a concentração do hidrogênio (mol%H_2). Em azul estão grafados os processos produtores de hidrogênio, enquanto em vermelho são os processos consumidores. Os trapézios representam os compressores de *make-up* do sistema.

O hidrogênio proveniente da reforma a vapor de gás natural é utilizado no hidrocraqueamento, no hidrotratamento de nafta craqueada e, uma menor quantidade, é distribuída para a unidade de hidrotratamento de diesel. Compõe, ainda, a vazão de entrada da CNHT uma fração da corrente de purga do hidrocraqueamento, e a vazão de entrada da DHT uma parcela da vazão de saída da reforma catalítica. O restante da corrente de purga da HC é enviado para a unidade de hidrotratamento de querosene. A corrente de *make-up* do hidrotratamento de nafta é composta pelas correntes de purga da CNHT e da DHT. A necessidade de hidrogênio da isomerização é suprida pela reforma catalítica. Por fim todas as correntes de purga, que não foram alocadas em outras unidades, são destinadas para o sistema de gás combustível da refinaria.

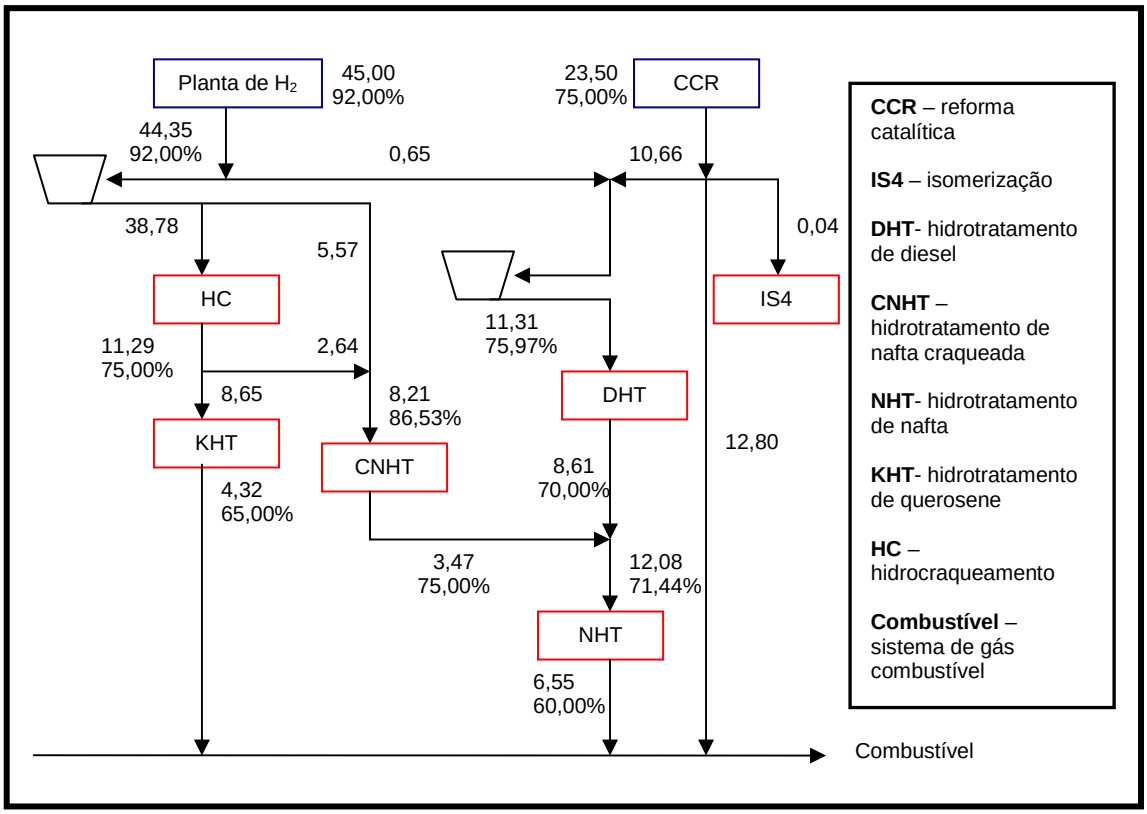

Figura 5.1: Rede de hidrogênio da refinaria hipotética (HALLALE e LIU, 2001). Os dados representam a vazão total de gás (em MMscfd) e a concentração de hidrogênio (mol % H_2).

5.1.4 – Identificação de metas

A identificação de metas foi empregada para avaliar a mínima vazão de hidrogênio proveniente da planta de produção por reforma a vapor de gás natural que precisa ser adicionada à rede.

5.1.4.1 – Primeira parte

Esta primeira parte da identificação de metas consiste do cálculo da meta de mínimo consumo de hidrogênio através da metodologia **Análise de Cascata de Hidrogênio** (ACH) implementada no software HYDROMIN apresentado na seção 3.3.5.

Foram alimentados ao programa os dados das correntes de *make-up*, purga e reciclo de cada operação consumidora de hidrogênio e os dados das fontes de hidrogênio. Após manipulação dos dados segundo as Equações 3.1 a 3.4, o programa forneceu os resultados presentes na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Tabela de oportunidades – Estudo de caso 1

Processo	**Entrada**		**Saída**	
	Vazão (MMscfd)	Composição (mol %H_2)	Vazão (MMscfd)	Composição (mol %H_2)
DHT	12,87	75,25	10,17	70,00
CNHT	44,96	77,10	40,22	75,00
KHT	12,25	72,06	7,92	65,00
NHT	15,67	68,82	10,14	60,00
IS4	0,04	75,00	-	-
HC	124,48	80,30	96,99	75,00

Os níveis de pureza (P_n) foram arranjados em ordem decrescente e procedeu-se um balanço de hidrogênio em cada intervalo, determinando-se as correntes fontes e sumidouros em cada nível de pureza, conforme a Tabela 5.4, onde $\sum F_i$ representa o somatório das vazões das fontes e $\sum F_j$ o somatório das vazões dos consumidores.

Após a classificação de cada nível de pureza, construiu-se a tabela de cascata de hidrogênio (Tabela 5.5), conforme metodologia explicada no Capítulo 3. O mínimo consumo de hidrogênio da planta de produção (F_I) equivale a 44,53 MMscfd e o *pinch* ocorre na pureza de 75,00 mol%H_2. A vazão mínima de descarte (F_D) é de 23,21 MMscfd.

Tabela 5.4: Intervalos de balanço de hidrogênio – Estudo de caso 1

Intervalo (n)	**P_n (mol%H_2)**	**ΔP (mol%H_2)**	**$\sum F_i$ (MMscfd)**	**$\sum F_j$ (MMscfd)**	**$\sum F_i + \sum F_j$ (MMscfd)**	**Fonte / Sumidouro**
1	92,00				0	
		11,70				
2	80,30			-124,48	-124,48	Sumidouro
		3,19				
3	77,10			-44,96	-44,96	Sumidouro
		1,86				
4	75,25			-12,87	-12,87	Sumidouro
		0,25				
5	75,00		160,71	-0,04	160,67	Fonte
		2,94				
6	72,06			-12,25	-12,25	Sumidouro
		2,06				
7	70,00		10,17		10,17	Fonte
		1,18				
8	68,82			-15,67	-15,67	Sumidouro
		3,82				
9	65,00		7,92		7,92	Fonte
		5,00				
10	60,00		10,14		10,14	Fonte
		60,00				
11	0,00					

Tabela 5.5: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 1

Intervalo (n)	Pn (mol%H_2)	ΔP (mol%H_2)	$\sum F_i$ (MMscfd)	$\sum F_j$ (MMscfd)	$\sum F_i + \sum F_j$ (MMscfd)	F_C (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
						F_I =44,53		
1	92,00				0			
		11,70				44,53	521,23	
2	80,30			-124,48	-124,48			521,23
		3,19				-79,94	-255,08	
3	77,10			-44,96	-44,96			266,15
		1,86				-124,90	-232,21	
4	75,25			-12,87	-12,87			33,94
		0,25				-137,78	-33,94	
5	75,00		160,71	-0,04	160,67			0,00
		2,94				22,89	67,28	
6	72,06			-12,25	-12,25			67,28
		2,06				10,64	21,94	
7	70,00		10,17		10,17			89,22
		1,18				20,81	24,58	
8	68,82			-15,67	-15,67			113,80
		3,82				5,14	19,65	
9	65,00		7,92		7,92			133,45
		5,00				13,06	65,32	
10	60,00		10,14		10,14			198,78
		60,00				F_D=23,21	1392,29	
11	0,00							1591,07

Uma vez que a vazão de descarte da rede atual é de 23,67 MMscfd e a planta de hidrogênio fornece 45,00 MMscfd ao sistema, pode-se afirmar que a rede já está bastante otimizada, operando próximo das condições mínimas.

5.1.4.2 – Segunda parte

A segunda parte da identificação de metas consiste do cálculo da meta de mínimo consumo de hidrogênio através da metodologia de **Diagrama de Fontes de Hidrogênio**.

A Tabela 5.6 apresenta a classificação das operações conforme a metodologia proposta e a quantidade de hidrogênio transferida em cada operação. Para que a representação das operações no DFH seguisse a recomendação de ordem decrescente das concentrações de entrada denominou-se operação 1 à unidade HC, operação 2 à unidade CNHT, operação 3 à unidade DHT, operação 4 à unidade IS4, operação 5 à unidade KHT e operação 6 à unidade NHT.

Tabela 5.6: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação – Estudo de caso 1

Operação	**F (MMscfd)**	**P_E (mol %H_2)**	**P_S (mol %H_2)**	**Tipo**	Δm_{H_2}
1	96,99	80,30	75,00	Vazão constante	5,140
1´	27,49	80,30	-	Perda	22,074
2	40,22	77,11	75,00	Vazão constante	0,849
2´	4,74	77,11	-	Perda	3,655
3	10,17	75,25	70,00	Vazão constante	0,534
3´	2,70	75,25	-	Perda	2,032
4	0,04	75,00	-	Perda	0,030
5	7,92	72,06	65,00	Vazão constante	0,559
5´	4,33	72,06	-	Perda	3,120
6	10,14	68,82	60,00	Vazão constante	0,894
6´	5,53	68,82	-	Perda	3,806
CCR	23,50	-	75,00	Fonte	-
Planta H_2	50,00 (máximo)	-	92,00	Fonte	-

O DFH do processo é apresentado na Figura 5.2. É empregado reuso de hidrogênio da operação 3 nas operações 5, 5´ e 6 (representado pelo circulo), reuso de hidrogênio da operação 5 nas operações 6 e 6´(representado pelo quadrado) e reuso de hidrogênio da operação 6 na operação 6´(representado pelo losango). O consumo de hidrogênio representado pelo triângulo engloba tanto reuso entre as operações quanto o consumo da fonte de reforma catalítica.

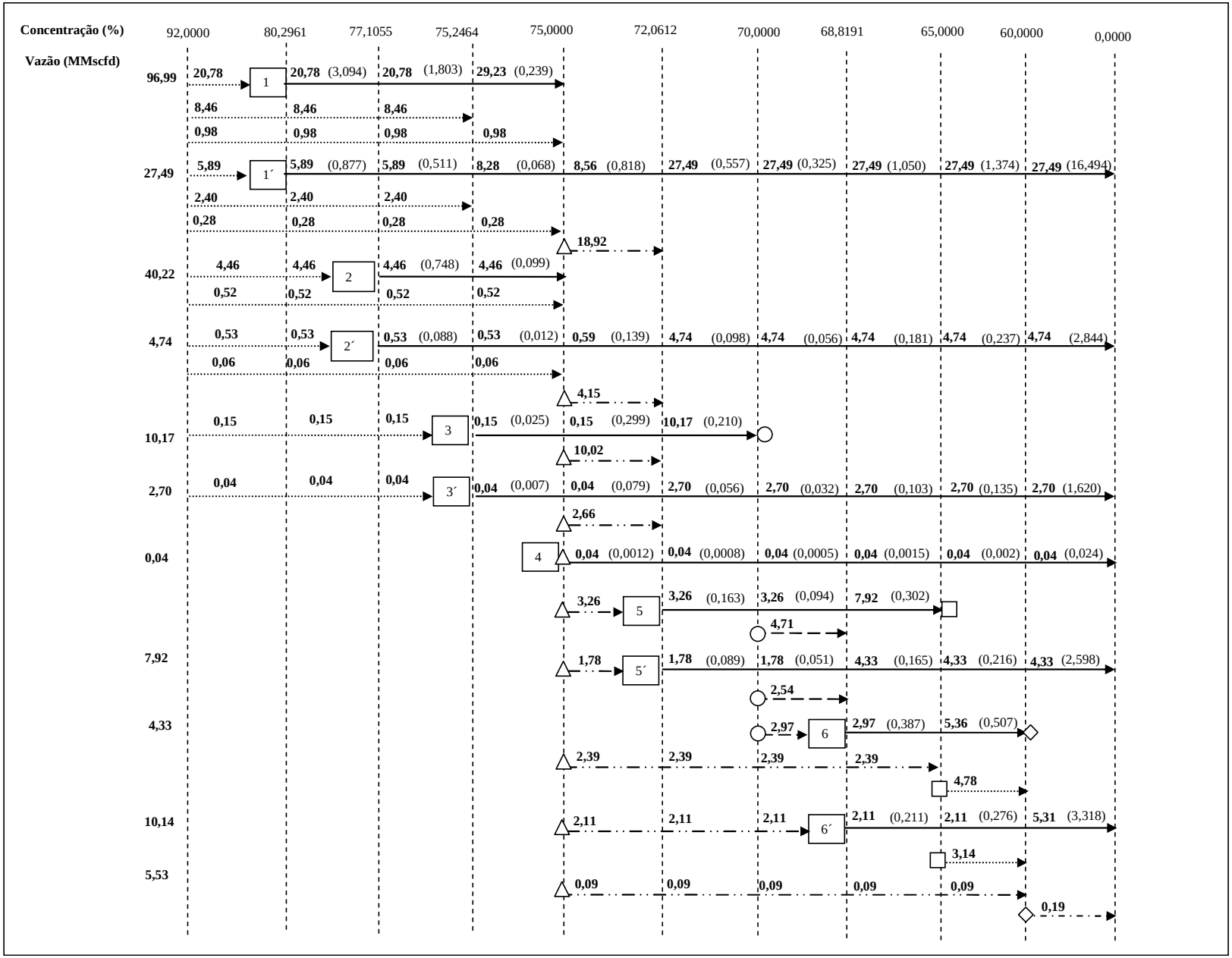

Figura 5.2: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 1

O mínimo consumo de hidrogênio necessário da planta de produção é igual a 44,54 MMscfd e o *pinch* ocorre na pureza de 60,00% mol%H_2. A vazão mínima de descarte calculada é de 23,20 MMscfd. O consumo e o descarte calculados pelo DFH são, portanto, praticamente idênticos aos valores calculados pela **Análise de Cascata de Hidrogênio** (ACH) considerando as aproximações ao efetuar os cálculos.

5.1.5 – Otimização individual

A identificação da localização do ponto de estrangulamento da rede auxilia o engenheiro de processos a escolher os processos cujas otimizações possuem maior potencial de *desengargalamento* do sistema, porque essa estratégia apenas será benéfica caso, acima do *pinch*, a disponibilidade de hidrogênio seja aumentada e/ou a necessidade de hidrogênio dos processos consumidores seja reduzida.

As diferentes metodologias de análises de metas forneceram resultados distintos para a localização do ponto de estrangulamento (*pinch*) do sistema. Uma forneceu o resultado de 75 mol%H_2 e a outra de 60 mol%H_2. Buscando otimizações nos processos localizados acima de 75 mol%H_2 atende-se ambas as restrições e por isso, tais processos foram escolhidos.

No presente estudo de caso, propõe-se, pois, inicialmente uma análise da unidade de hidrocraqueamento buscando a minimização da necessidade de hidrogênio neste processo, por ser aquele que mais consome hidrogênio na rede apresentada. Primeiramente deve ser realizado um estudo acurado do balanço de massa da unidade, de forma que seja possível a identificação de desperdícios. Posteriormente pode-se, também, estudar otimizações no processo.

Uma segunda proposta de otimização aplica-se às unidades de hidrotratamento de nafta craqueada e de reforma catalítica. Déficit cumulativo no balanço de massa de hidrogênio ocorre na região superior ao *pinch*, logo, aumentando a quantidade de hidrogênio disponível pelas fontes nesta região também é possível diminuir as restrições da rede.

5.1.6 – Otimização global

Como visto através da comparação entre as metas de mínimo consumo e descarte de hidrogênio e as vazões operacionais correntes, o sistema de distribuição de hidrogênio dessa refinaria hipotética já se encontra bastante otimizado. Devido a isso, não foram geradas propostas de novas redes.

No entanto, foi realizada uma análise econômica simplificada para verificar a possível vantagem de reestruturação da rede. Os custos operacionais foram calculados segundo as equações apresentadas no Capítulo 2. O preço do hidrogênio foi considerado como igual a U$2000/MMscf (HALLALE e LIU, 2001) e o valor combustível médio do hidrogênio foi assumido como U$0,5/Mscf (TOWLER *et al.*, 1996), independente da concentração de impurezas nas correntes de descarte. O valor combustível do hidrogênio foi anualizado para base 2001 resultando em U$0,56/Mscf empregando os valores de inflação fornecidos pelo *Bureau of Labor Statistics* (2009).

Os resultados para os cálculos de custos operacionais da rede existente e da rede proposta são mostrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Custos das redes[29]– Estudo de caso 1

	Custos Operacionais (U$ milhões/ ano)		
	Rede existente	***Rede ACH***	***Rede DFH***
Hidrogênio	32,25	31,91	31,92
Combustível	-4,75	-4,66	-4,65
Total	27,50	27,25	27,26

Através de análise da Tabela 5.7 nota-se que é possível uma redução de aproximadamente 1% nos custos operacionais com a aplicação das metodologias de análise de metas. São geradas redes com um consumo de hidrogênio um pouco menor bem como menor

[29] Foram consideradas 8600 h/ano de operação (WANG e SMITH, 1994).

descarte de hidrogênio para o sistema de combustível da refinaria uma vez que se aumentou a integração do sistema.

Esses resultados não levam em consideração os custos de compressão (que poderiam ser maiores na rede proposta) e tampouco consideram custos de capital (novas tubulações).

5.2 Estudo de caso 2

5.2.1 – Definição do objetivo

No segundo estudo de caso, o objetivo foi avaliar impactos de *desengargalamento* da rede. A análise foi realizada para prever um cenário futuro de uma refinaria onde novas especificações dos combustíveis fossem requeridas.

5.2.2 – Mapeamento

As operações consumidoras e produtoras de hidrogênio foram as mesmas do primeiro estudo de caso, assim como a quantidade de compressores. Novamente não foi considerada a presença ou aquisição de purificadores.

Considerou-se que as capacidades das unidades de hidrocraqueamento e hidrotratamento de nafta craqueada sofreram 40% de aumento em suas vazões, devido a novas especificações de combustíveis[30]. A planta de hidrogênio produz na capacidade máxima (50 MMscfd) e é necessário suprimento externo.

[30] Adaptação de problema estudo de caso encontrado em Hallale e Liu (2001).

Foram avaliadas correntes de importação com três concentrações distintas. Na primeira análise, uma corrente com concentração superior à disponível pela reforma a vapor de gás natural foi investigada. Nas segunda e terceira análises, importou-se hidrogênio com concentração intermediária à disponível pelas correntes provenientes da reforma catalítica e pela planta de produção interna à refinaria.

As condições operacionais das unidades são apresentadas nas Tabelas 5.8 e 5.9.

Tabela 5.8: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio (HALLALE e LIU, 2001) – Estudo de caso 2

Processo	Make-up			Purga			Reciclo
	Vazão (MMscfd)	Composição (mol %H_2)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd)	Composição (mol %H_2)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd)
DHT	11,31	75,97	600	8,61	70,00	400	1,56
CNHT	11,49	86,53	500	6,80	75,00	350	51,45
KHT	8,65	75,00	500	4,33	65,00	350	3,60
NHT	12,08	71,44	300	6,55	60,00	200	3,59
IS4	0,04	75,00	300	-	-	-	-
HC	54,29	92,00	2000	15,81	75	1200	119,98

Tabela 5.9: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio – Estudo de caso 2

Suprimento H_2	Vazão máxima (MMscfd)	Composição (mol %H_2)	Pressão (psia)
Planta H_2	50,00	92,00	300
CCR	23,50	75,00	300
Importação 1	-	95,00	300
Importação 2	-	90,00	300
Importação 3	-	77,00	300

5.2.3 – Fluxograma do processo

A partir das informações do mapeamento foi esquematizado um fluxograma do processo (Figura 5.3) onde são apresentados dados de vazão total de gás (MMscfd) e pureza do hidrogênio (mol % H_2). Em azul estão grafados os processos produtores de hidrogênio, enquanto em vermelho são os processos consumidores. Os trapézios representam os compressores de *make-up* do sistema.

O fluxograma representado na Figura 5.3 é bastante simplificado. Apenas após a etapa de análise de metas foi possível gerar propostas de fluxogramas que correspondessem fielmente aos dados das Tabelas 5.8 e 5.9, com consumo mínimo de importação de hidrogênio e mínimo descarte de gás para o sistema de combustível da refinaria.

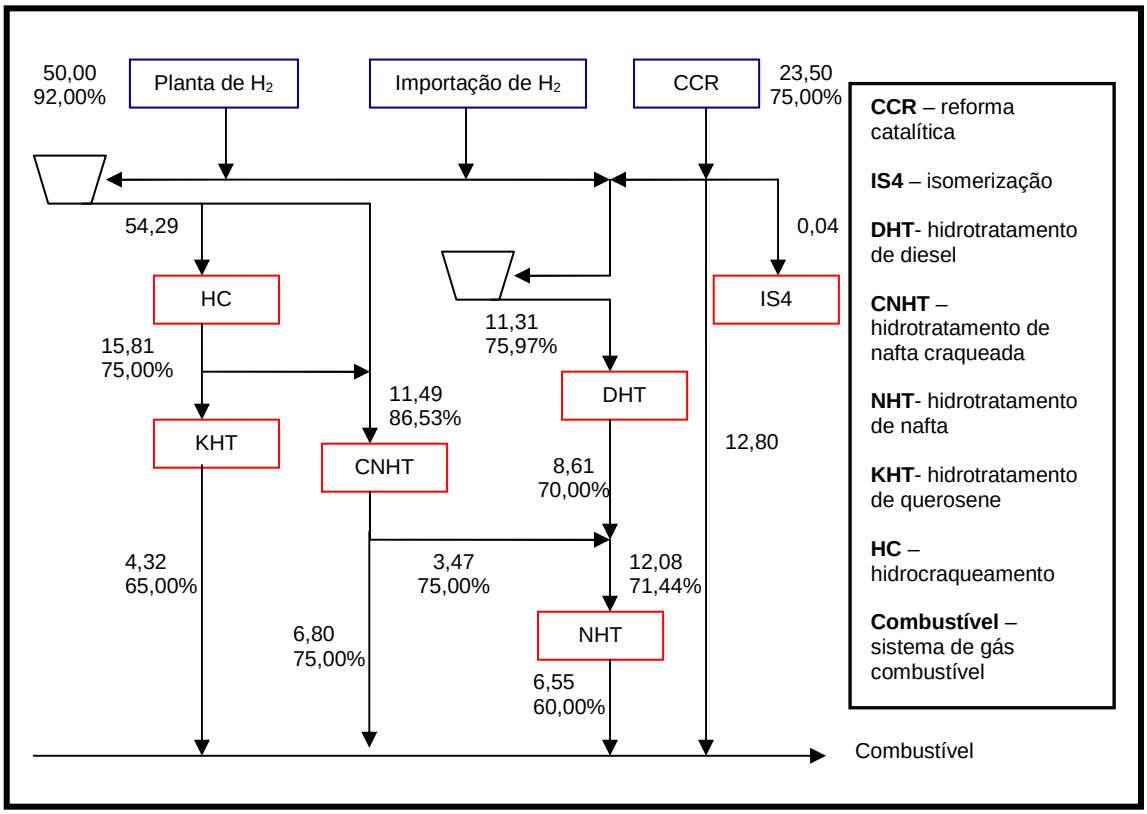

Figura 5.2: Fluxograma do processo do caso base – Estudo de caso 2. Os dados representam a vazão total de gás (em MMscfd) e a concentração de hidrogênio (mol % H_2). Os trapézios representam os compressores de *make-up* do sistema.

5.2.4 – Identificação de metas

5.2.4.1 – Primeira parte

A identificação de metas foi realizada para determinar a mínima vazão de hidrogênio importado necessária à rede em cada análise. Novamente foram alimentados ao HYDROMIN as vazões e purezas das correntes de *make-up*, purga e reciclo de cada operação consumidora de hidrogênio e as correspondentes das fontes de hidrogênio. Os resultados dos dados manipulados encontram-se na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Tabela de Oportunidades – Estudo de caso 2

Processo	Entrada		Saída	
	Vazão (MMscfd)	Composição (mol %H_2)	Vazão (MMscfd)	Composição (mol %H_2)
DHT	12,87	75,25	10,17	70,00
CNHT	62,94	77,10	58,25	75,00
KHT	12,25	72,06	7,92	65,00
NHT	15,67	68,82	10,14	60,00
IS4	0,04	75,00	-	-
HC	174,27	80,30	135,79	75,00

Ressalta-se que a modificação proposta neste estudo de caso, em relação ao primeiro, não alterou as concentrações de entrada e saída de cada operação, tendo variado apenas as vazões.

Na primeira análise realizada, cujo resultado encontra-se na Tabela 5.11, o suprimento externo de hidrogênio possuía concentração de 95% molar de hidrogênio. O mínimo consumo de hidrogênio na rede foi de 10,43 MMscfd com vazão de descarte de 28,15 MMscfd. A localização do *pinch* não foi alterada, permanecendo na pureza de 75,00 mol%H_2.

Tabela 5.11: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 2 – Suprimento com concentração de 95 mol% H_2

Intervalo (n)	Pn (mol% H_2)	ΔP (mol% H_2)	∑Fi +∑Fj (MMscfd)	F_C (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
				F_I =10,43		
1	95,00					
		5,00		10,43	31,30	
2	92,00		50,00			31,30
		11,70		60,43	707,30	
3	80,30		-174,27			738,60
		3,19		-113,84	-363,22	
4	77,10		-62,94			375,38
		1,86		-176,78	-328,66	
5	75,25		-12,87			46,72
		0,25		-189,65	-46,72	
6	75,00		217,50			0,00
		2,94		27,84	81,83	
7	72,06		-12,25			81,83
		2,06		15,59	32,14	
8	70,00		10,17			113,97
		1,18		25,76	30,42	
9	68,82		-15,67			144,40
		3,82		10,09	38,55	
10	65,00		7,92			182,95
		5,00		18,015	90,07	
11	60,00		10,14			273,08
		60,00		F_D=28,15	1689,25	
12	0,00					1962,27

A segunda análise realizada avaliou a importação de hidrogênio a 90 mol%H_2. Os resultados da Tabela 5.12 mostram que o mínimo consumo de hidrogênio na rede é de 13,91 MMscfd com vazão de descarte de 31,63 MMscfd, o que representa 33% de aumento em relação ao consumo da análise anterior e 12% de aumento em relação ao descarte ao sistema combustível. Novamente a localização do *pinch* não foi alterada, permanecendo na pureza de 75,00 mol%H_2.

Tabela 5.12: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 2 – Suprimento com concentração de 90 mol% H_2

Intervalo (n)	Pn (mol% H_2)	ΔP (mol% H_2)	∑Fi +∑Fj (MMscfd)	F_C (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	92,00		50,00			
		2,00		50,00	100,00	
2	90,00		F_I=13,91			100,00
		9,70		63,91	620,18	
3	80,30		-174,27			720,18
		3,19		-110,36	-352,12	
4	77,10		-62,94			368,06
		1,86		-173,30	-322,19	
5	75,25		-12,87			45,87
		0,25		-186,18	-45,87	
6	75,00		217,49			0,00
		2,94		31,32	92,05	
7	72,06		-12,25			92,05
		2,06		19,07	39,31	
8	70,00		10,17			131,36
		1,180		29,24	34,53	
9	68,82		-15,67			165,89
		3,82		13,57	51,83	
10	65,00		7,92			217,72
		5,00		21,49	107,46	
11	60,00		10,14			325,18
		60,00		F_D=31,63	1897,91	
12	0,00					2223,10

Na terceira análise o objetivo foi avaliar a necessidade de importação de hidrogênio a 77 mol% H_2. Os resultados observados na Tabela 5.13 indicam o mínimo consumo na rede de 104,33 MMscfd e vazão de descarte de 122,05 MMscfd.

Tabela 5.13: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 2 – Suprimento com concentração de 77 mol% H_2

Intervalo (n)	Pn (mol% H_2)	ΔP (mol% H_2)	∑Fi +∑Fj (MMscfd)	F_C (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	92,00		50,00			
		11,70		50,00	585,19	
2	80,30		-174,27			585,19
		3,19		-124,27	-396,51	
3	77,10		-62,94			188,68
		0,10		-187,22	-19,74	
4	77,00		F_I =104,33			162,94
		1,86		-82,88	-145,35	
5	75,25		-12,87			23,59
		0,25		-95,76	-23,59	
6	75,00		217,50			0,00
		2,94		121,74	357,77	
7	72,06		-12,25			357,77
		2,06		109,49	225,69	
8	70,00		10,17			583,46
		1,18		119,66	141,31	
9	68,82		-15,67			724,77
		3,82		103,99	397,15	
10	65,00		7,92			1121,92
		5,00		111,91	559,56	
11	60,00		10,14			1681,48
		60,00		F_D=122,05	7323,09	
12	0,00					9004,56

5.2.4.2 – Segunda parte

A Tabela 5.14 apresenta a classificação das operações conforme a metodologia DFH e a quantidade de hidrogênio transferida em cada operação. A numeração das operações segue a explicação exposta no primeiro estudo de caso.

Tabela 5.14: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação – Estudo de caso 2

Operação	F (MMscfd)	P_E (mol %H_2)	P_S (mol %H_2)	Tipo	Δm_{H_2}
1	135,79	80,30	75,00	Vazão constante	7,197
1´	38,48	80,30	-	Perda	30,899
2	58,25	77,11	75,00	Vazão constante	1,229
2´	4,69	77,11	-	Perda	3,616
3	10,17	75,25	70,00	Vazão constante	0,534
3´	2,70	75,25	-	Perda	2,032
4	0,04	75,00	-	Perda	0,030
5	7,92	72,06	65,00	Vazão constante	0,559
5´	4,33	72,06	-	Perda	3,120
6	10,14	68,82	60,00	Vazão constante	0,894
6´	5,53	68,82	-	Perda	3,806
Importação 1	-	-	95,00	Fonte	-
Importação 2	-	-	90,00	Fonte	-
Importação 3	-	-	77,00	Fonte	-
CCR	23,50	-	75,00	Fonte	-
Planta H_2	50,00 (máximo)	-	92,00	Fonte	-

O DFH do processo para a primeira análise (suprimento externo de hidrogênio com concentração de 95% molar de hidrogênio) é apresentado na Figura 5.4. O mínimo consumo de hidrogênio na rede foi de 10,43 MMscfd com vazão de descarte de 28,16 MMscfd. A localização do *pinch* manteve-se na concentração de 60 mol% H_2 (mesma localização calculada pelo DFH no primeiro estudo de caso).

O consumo calculado pelo DFH é igual ao mínimo consumo calculado pela Análise de Cascata de Hidrogênio (ACH).

O DFH do processo para a segunda análise (suprimento externo de hidrogênio com concentração de 90% molar de hidrogênio) encontra-se na Figura 5.5. O mínimo consumo de hidrogênio na rede foi de 13,91 MMscfd com vazão de descarte de 31,64 MMscfd. O *pinch* do sistema foi calculado em 60 mol% H_2.

O descarte calculado pelo DFH também é praticamente idêntico ao mínimo descarte calculado pela **Análise de Cascata de Hidrogênio** (ACH) com o mesmo mínimo consumo calculado.

A Figura 5.6.apresenta o DFH do processo para a terceira análise (suprimento externo de hidrogênio com concentração de 77% molar de hidrogênio). O mínimo consumo de hidrogênio na rede foi de 104,32 MMscfd com vazão de descarte de 122,05 MMscfd. O *pinch* do sistema foi calculado em 75 mol% H_2.

O consumo calculado pelo DFH é igual ao mínimo consumo calculado pela **Análise de Cascata de Hidrogênio** (ACH).

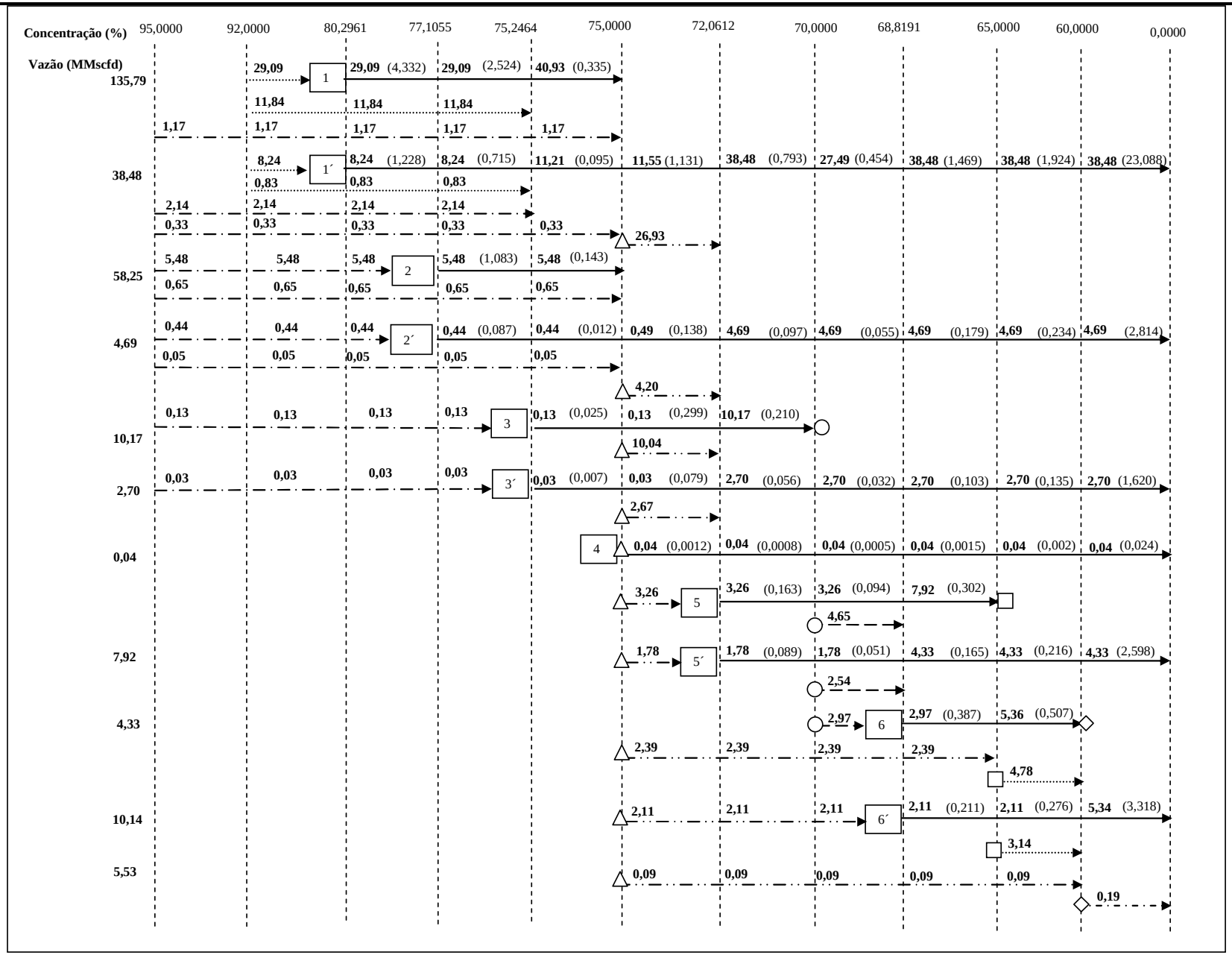

Figura 5.4: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 2 – Primeira análise (suprimento de 95 mol%H_2)

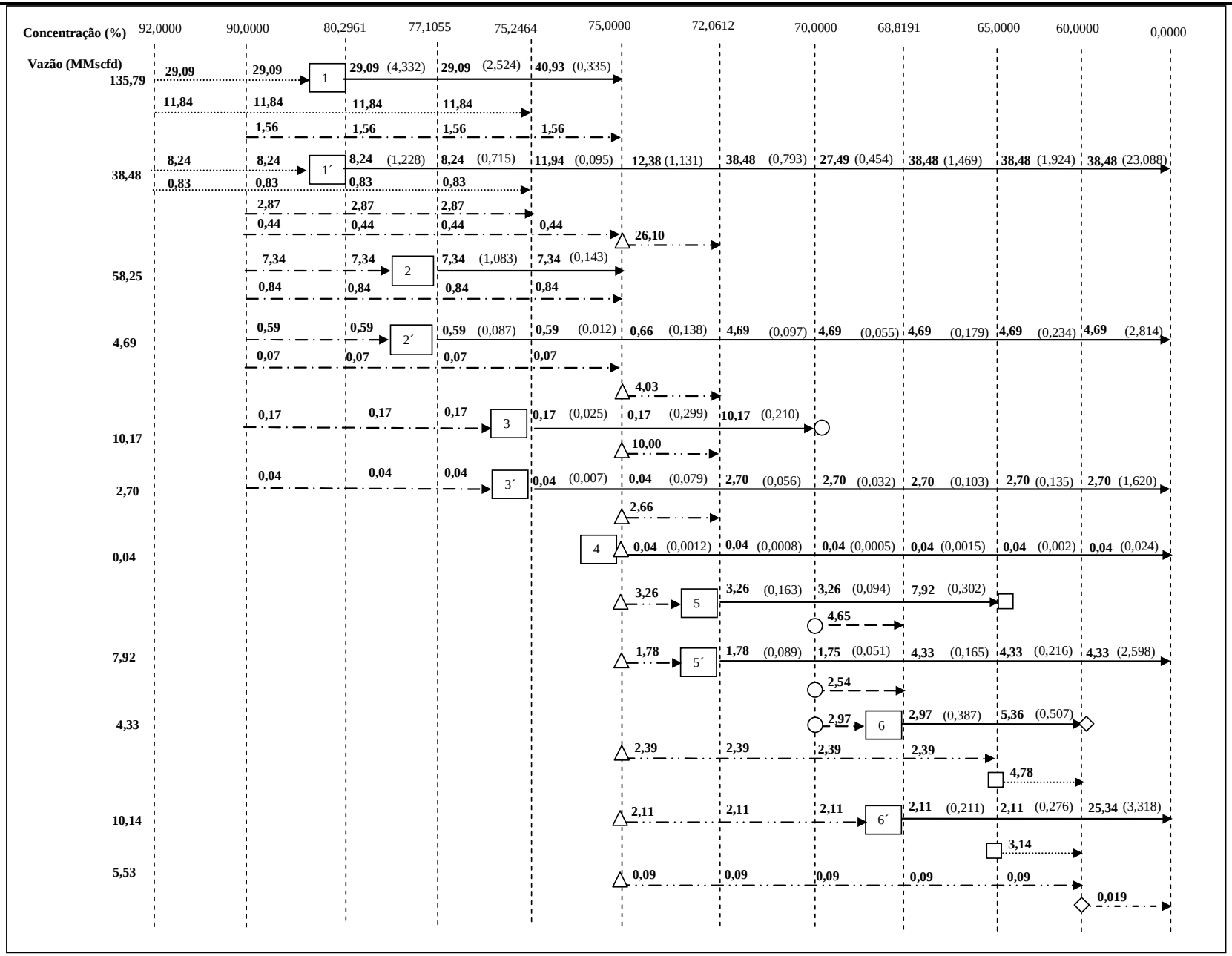

Figura 5.5: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 2 – Segunda análise (suprimento de 90 mol%H_2)

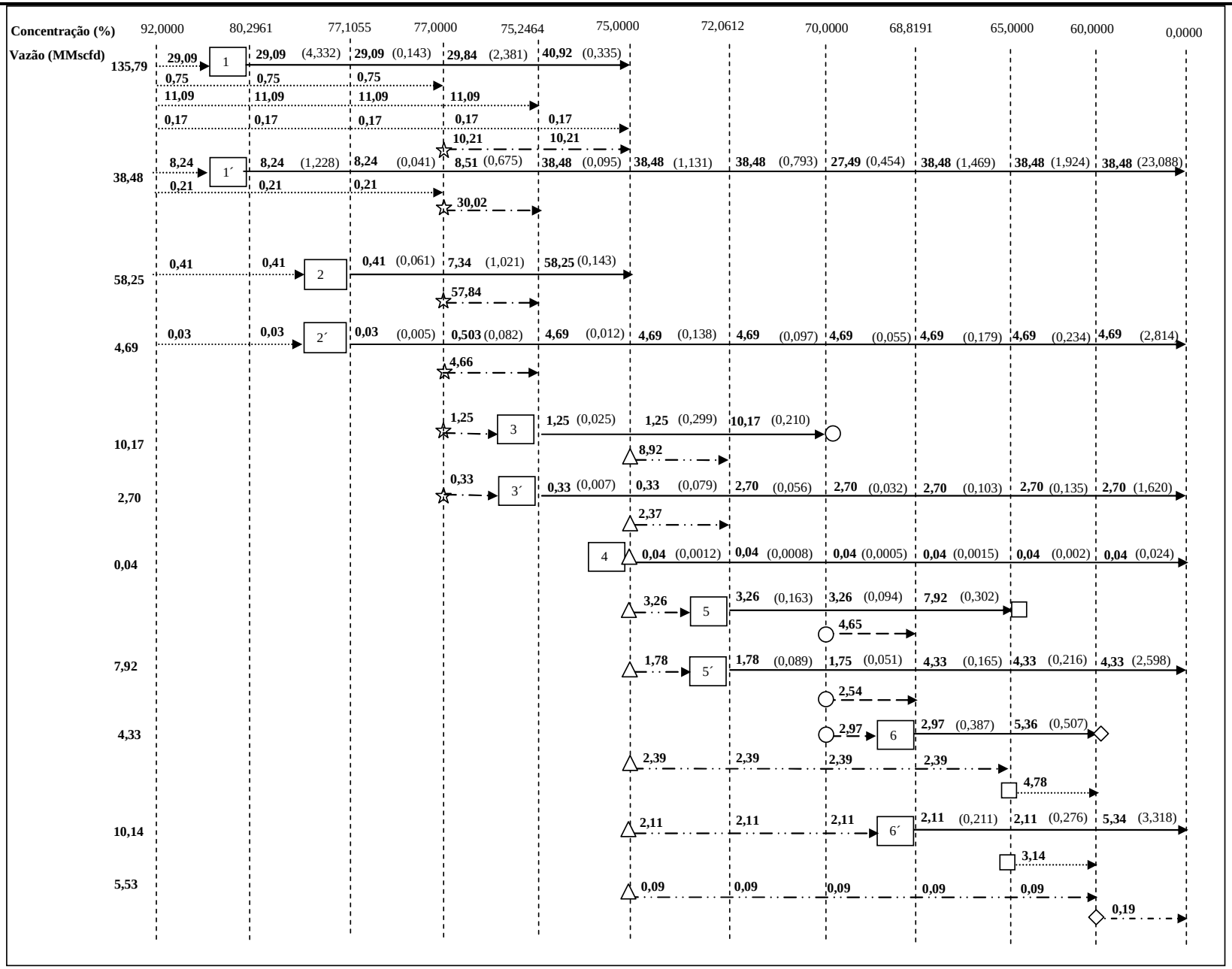

Figura 5.6: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 2 – Terceira análise (suprimento de 77 mol%H_2)

5.2.5 Otimização individual

As análises realizadas novamente identificaram a localização do ponto de estrangulamento em 60mol%H_2 e 75mol%H_2 (dependendo da metodologia utilizada). Não houve, portanto modificação comparando-se com os resultados do primeiro estudo de caso, de modo que as propostas de otimizações são idênticas às apresentadas na subseção 5.1.5.

5.2.6 Otimização global

O objetivo desta etapa é a síntese e a análise de diversas alternativas de rede que estejam de acordo com as metas desejadas. A melhor rede é escolhida após avaliação mediante critérios econômicos, ambientais, de segurança e controlabilidade.

Neste estudo de caso não foram geradas múltiplas redes, mas apenas uma para cada alternativa de suprimento de hidrogênio analisada. Estas alternativas foram, então, comparadas em relação a parâmetros econômicos, e a melhor rede foi selecionada como proposta a ser implantada.

5.2.6.1 – Síntese de Redes

A síntese das redes seguiu uma metodologia distinta dependendo do método de análise de metas empregado, uma vez que o DFH já fornece uma proposta de rede, diferentemente das demais metodologias.

5.2.6.1.1 – Primeira parte

As redes foram geradas observando as sub-regiões criadas pelo ponto de estrangulamento do sistema, para que uma fonte acima do *pinch* não alimentasse um sumidouro abaixo dele e vice-e-versa, com exceção da corrente causadora do *pinch*. Foram empregadas as regras estabelecidas nas Equações 2.3, 2.4 e 2.5.

As propostas de rede para as alternativas em que o suprimento externo de hidrogênio possui pureza de 95 mol% H_2, 90% mol% H_2 e 77 mol% H_2 encontram-se, respectivamente, nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9. Nestas, foram utilizadas cores diferenciadas para cada unidade, de forma a facilitar o entendimento do fluxograma. As vazões dos compressores correspondem às vazões das correntes de entrada (*make-up*) somadas ao reciclo da unidade.

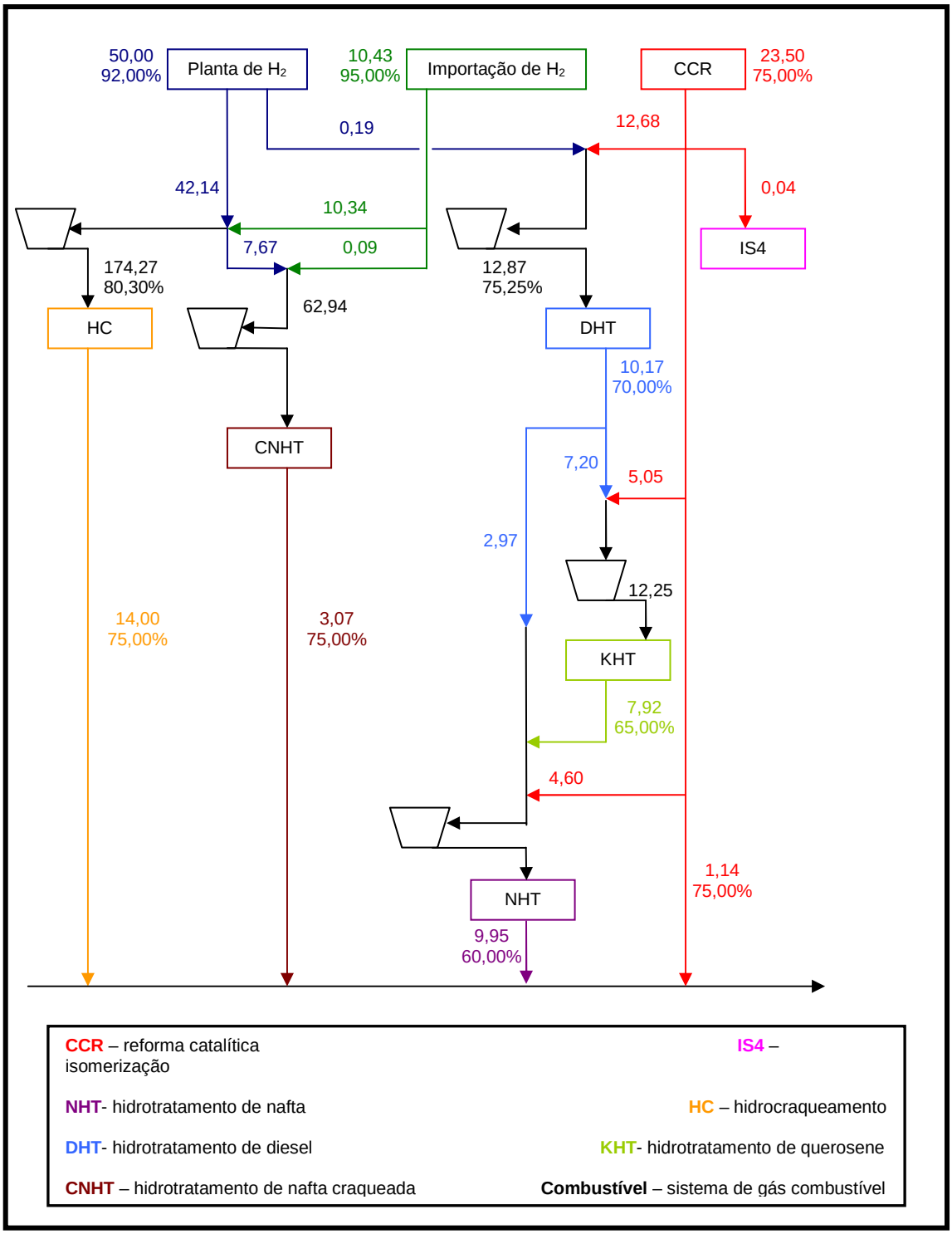

Figura 5.7: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95 mol% H_2

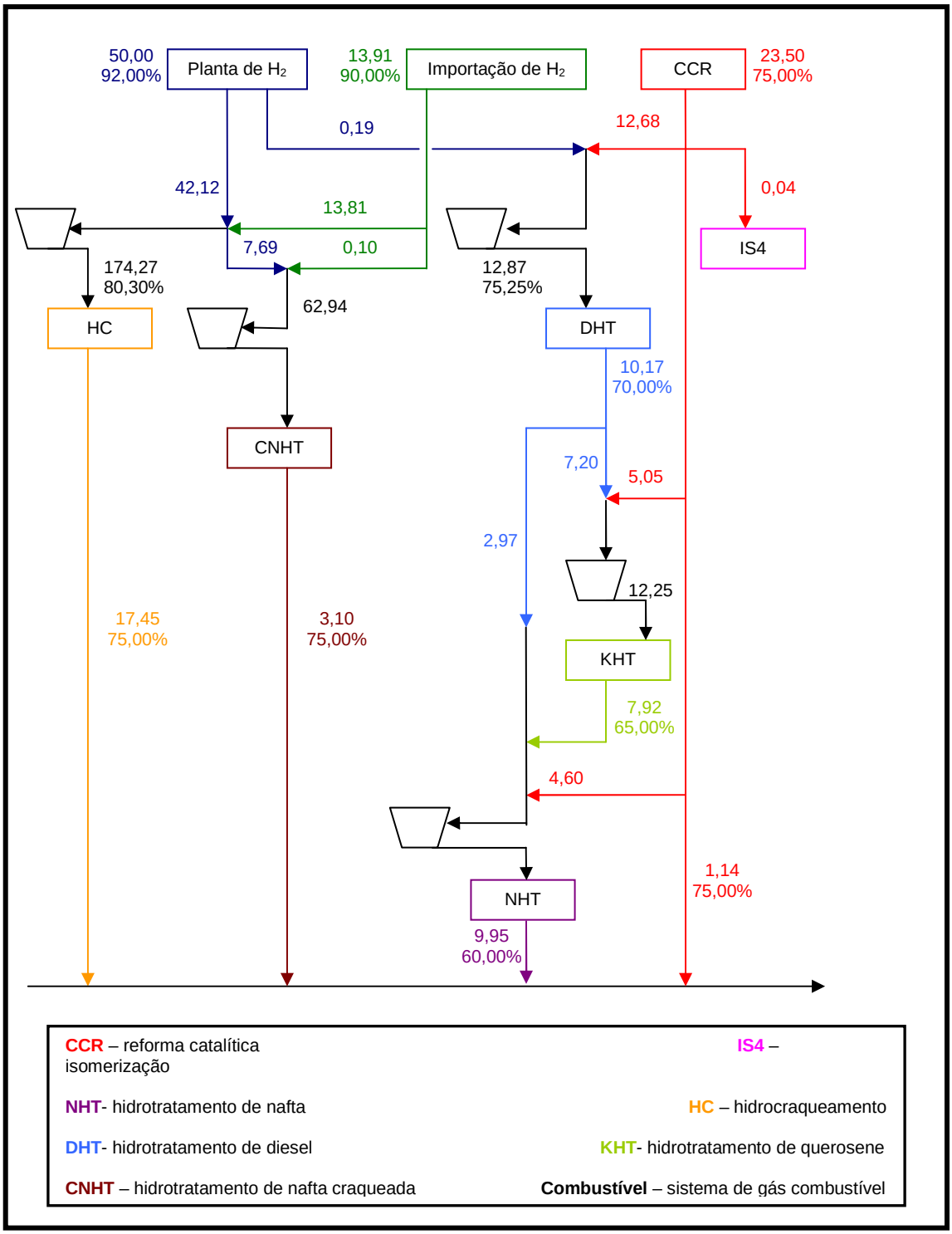

Figura 5.8: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 90 mol% H_2

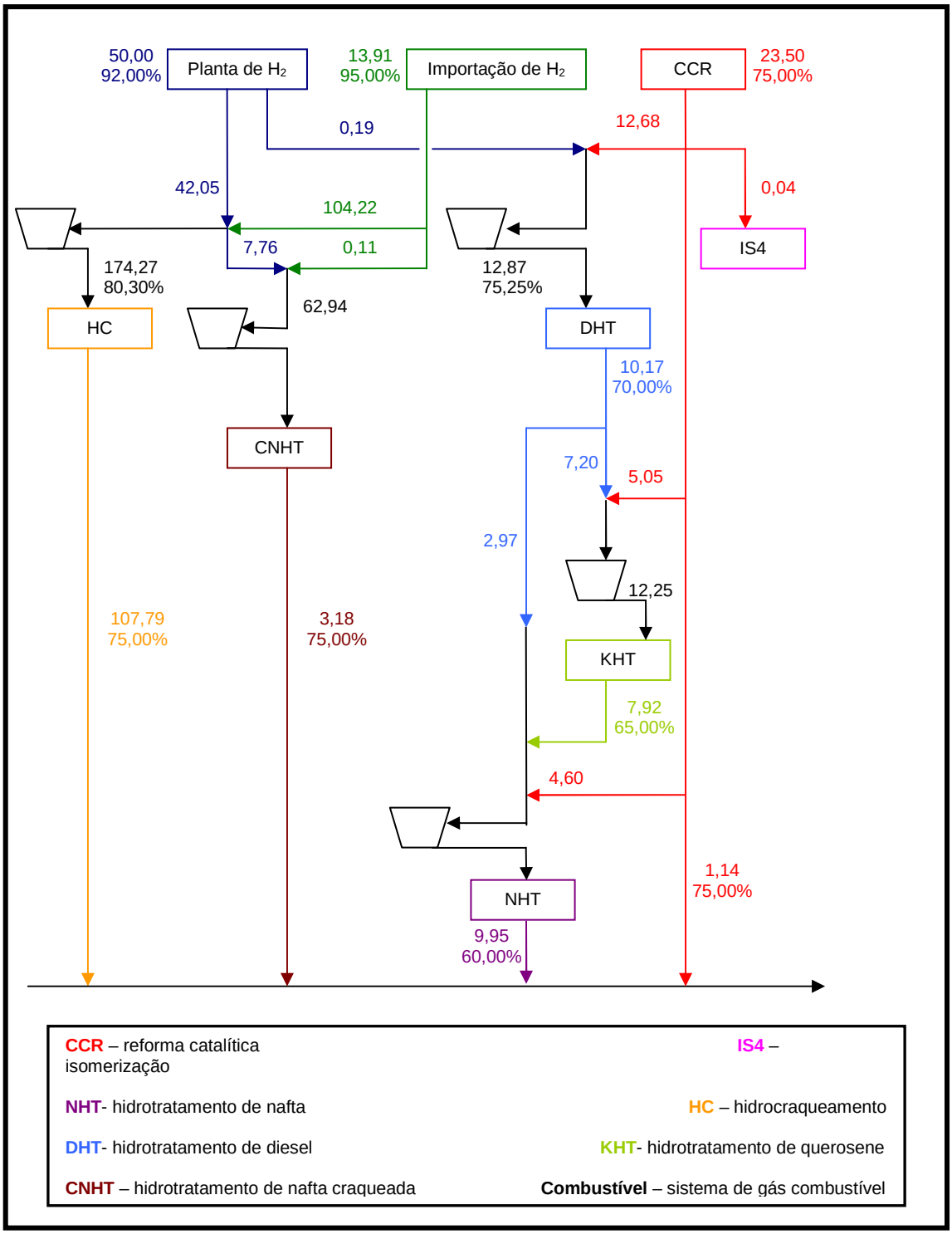

Figura 5.9: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 77 mol% H_2

5.2.6.1.2 – Segunda parte

Com o **Digrama de Fontes de Hidrogênio** esquematizado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 bastou misturar todas as correntes de suprimento de determinada operação antes da entrada da mesma e colocar na corrente de saída o valor de saída já calculado das operações com vazão constante subtraído dos valores adicionados às outras operações.

As Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 trazem, respectivamente, os fluxogramas das redes com importação de hidrogênio a 95% molar, 90% molar e 77% molar.

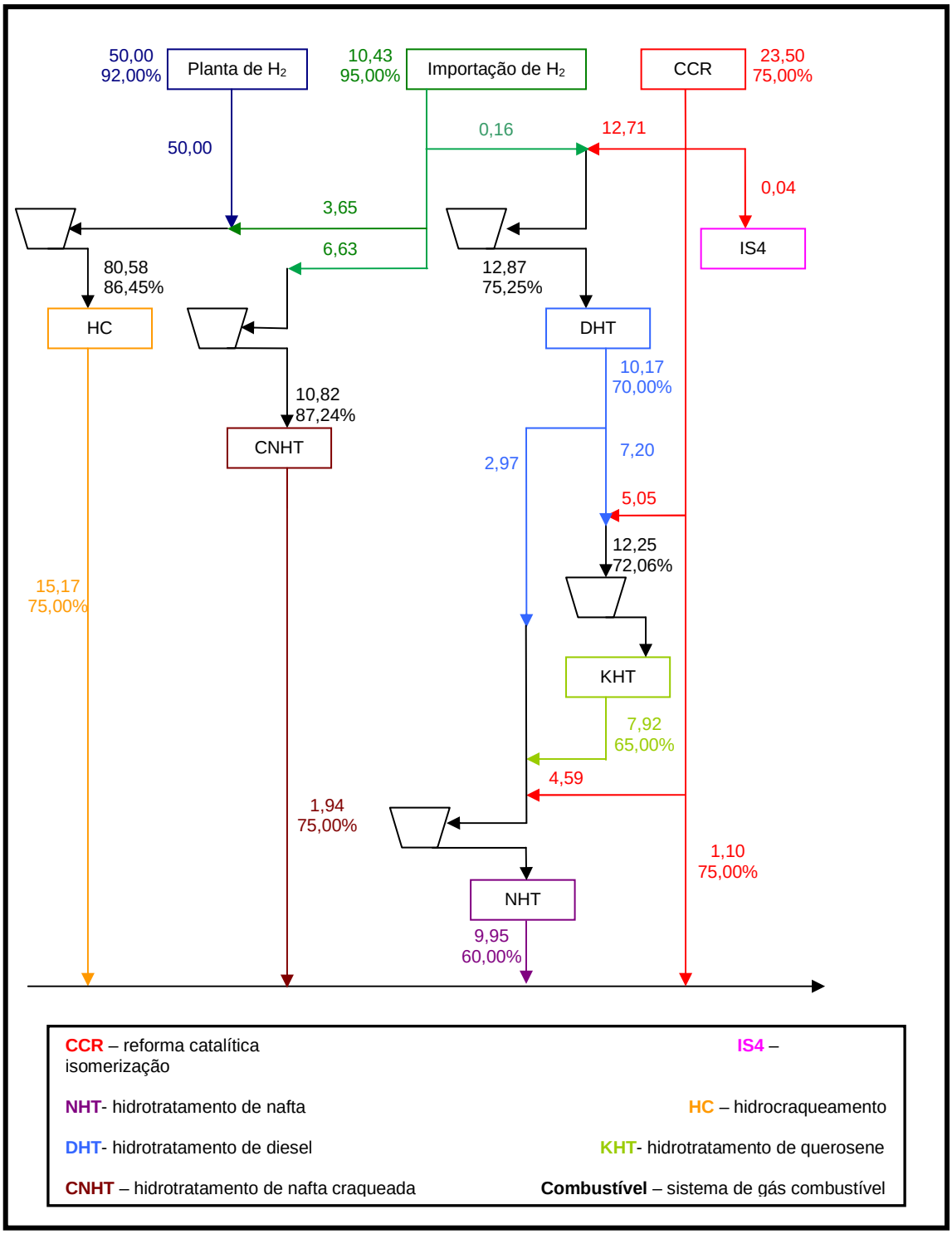

Figura 5.10: Fluxograma originário do DFH – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95 mol% H_2

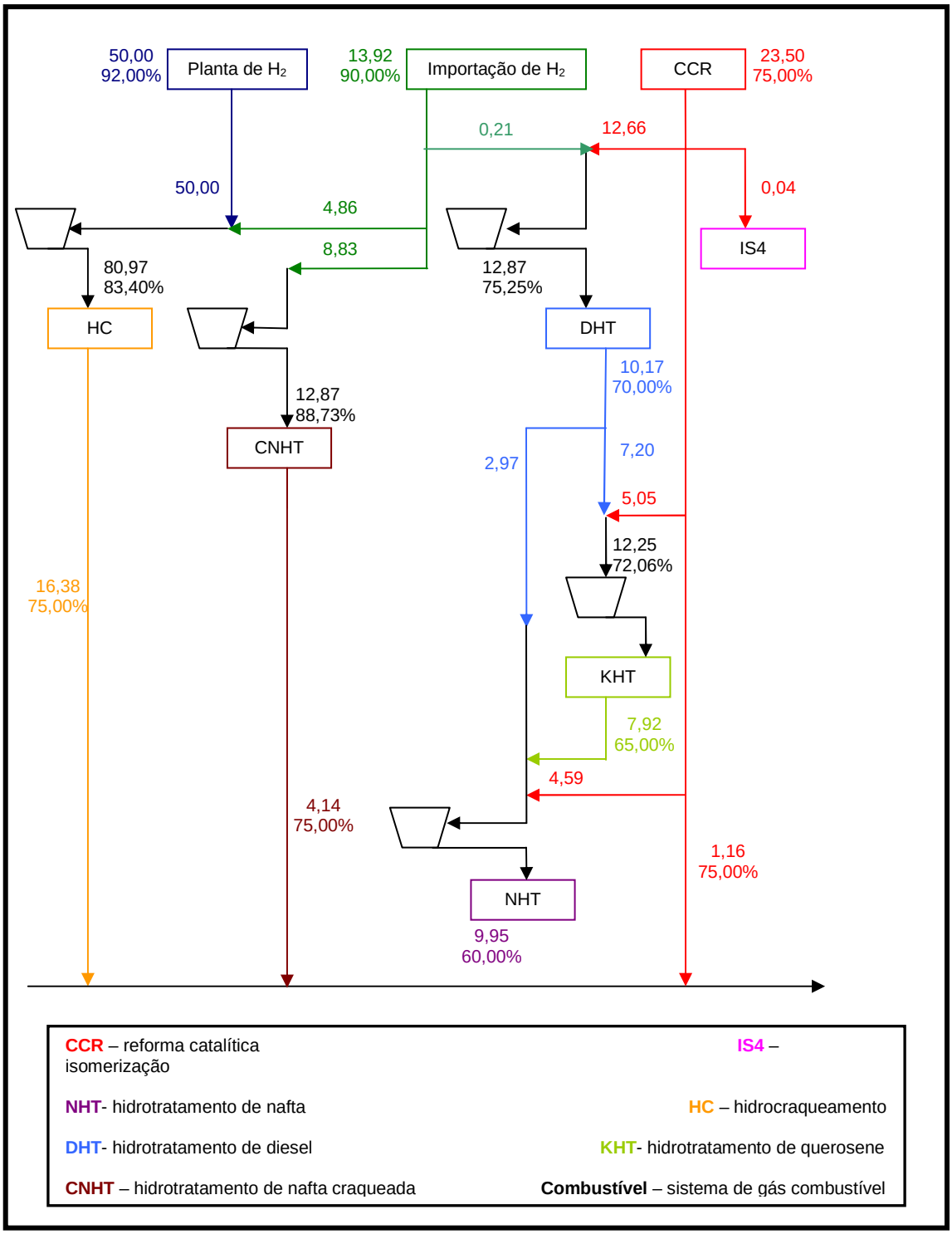

Figura 5.11: Fluxograma originário do DFH – Estudo de caso 2– Importação de hidrogênio a 90 mol% H_2

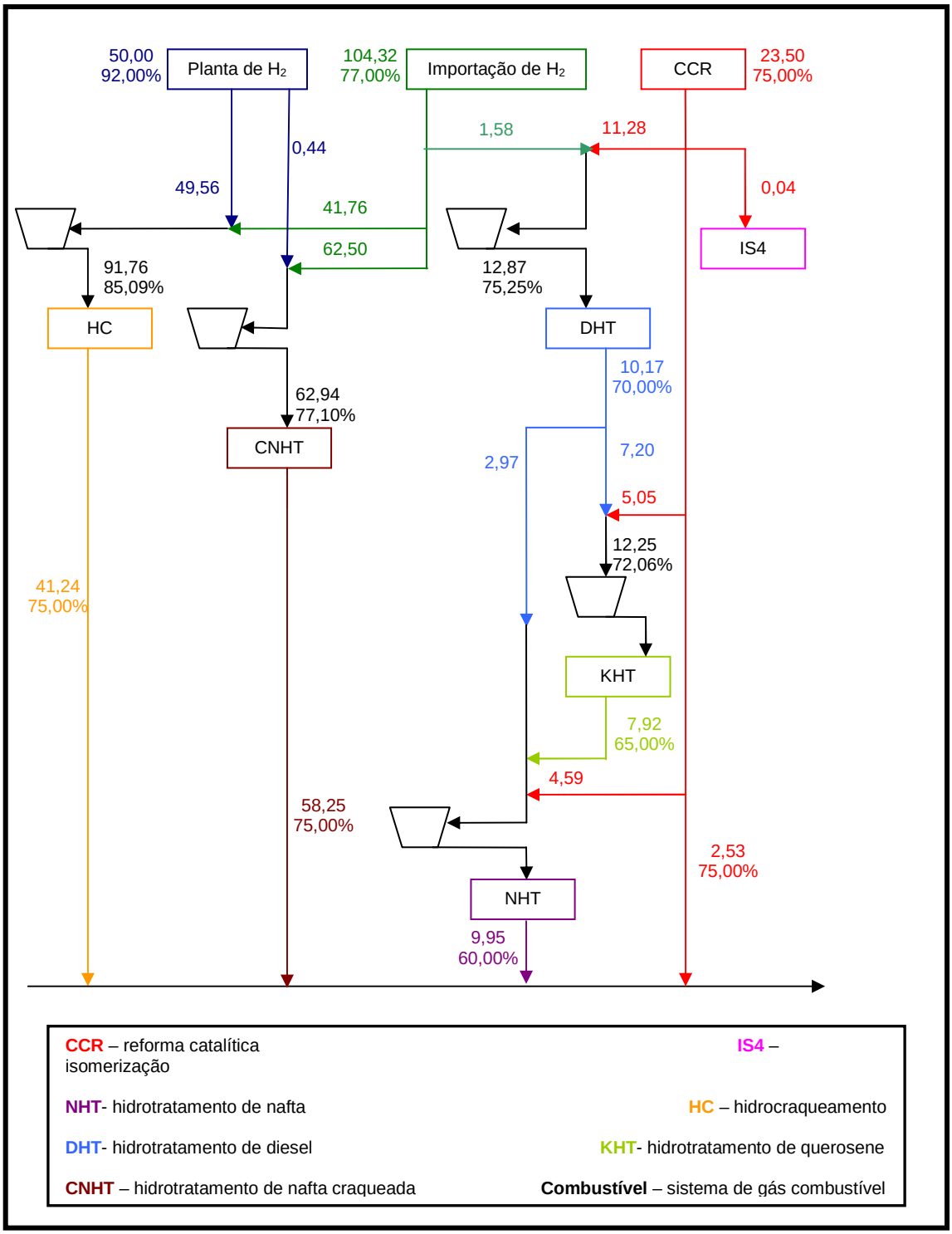

Figura 5.12: Fluxograma originário do DFH – Estudo de caso 2– Importação de hidrogênio a 77 mol% H_2

As três redes podem ser evoluídas para atender às restrições de pressão parcial constante na entrada das operações, conforme descrito na subseção 4.2.1. Optou-se pela inclusão de reciclos internos com possível prejuízo à vazão mínima de hidrogênio.

Assim, no primeiro caso (importação de hidrogênio a 95% molar) os reciclos das operações HC e CNHT tiveram que ser aumentados não acarretando prejuízo à meta de

consumo de hidrogênio nem à vazão de descarte previamente calculada, conforme mostra a Figura 5.13. O reciclo do hidrocraqueamento passou a ser de 120,62 MMscfd e o reciclo do hidrotratamento de nafta craqueada passou a ser de 56,31 MMscfd.

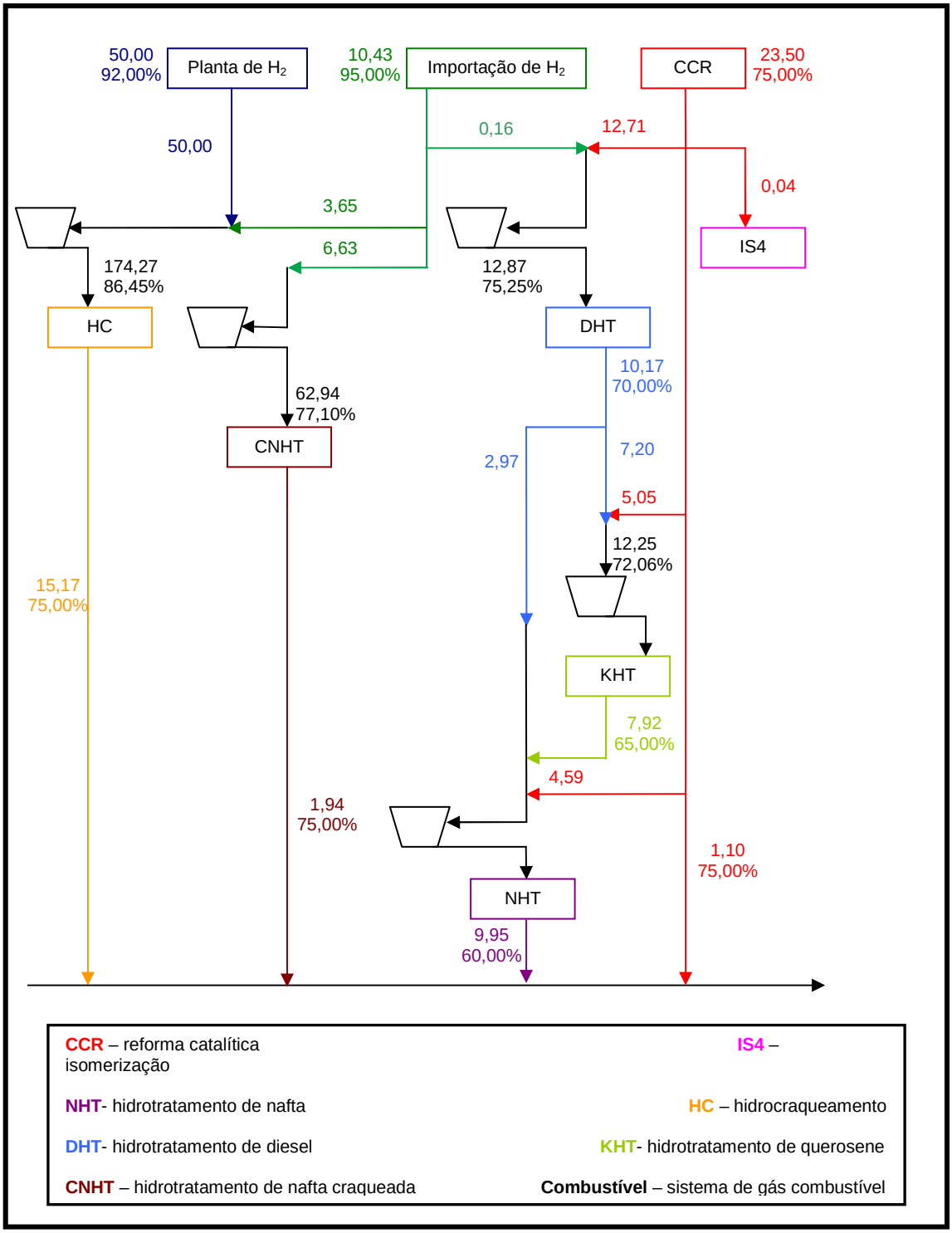

Figura 5.13: Fluxograma evoluído – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95 mol% H_2

A evolução da rede de distribuição de hidrogênio com importação a 90 mol %H_2 resultou na Figura 5.14 com consumo de hidrogênio igual ao calculado anteriormente. Novamente os reciclos das operações de hidrocraqueamento e hidrotratamento de nafta craqueada tiveram que ser aumentados passando para 119,41 MMscfd e 54,10 MMscfd, respectivamente.

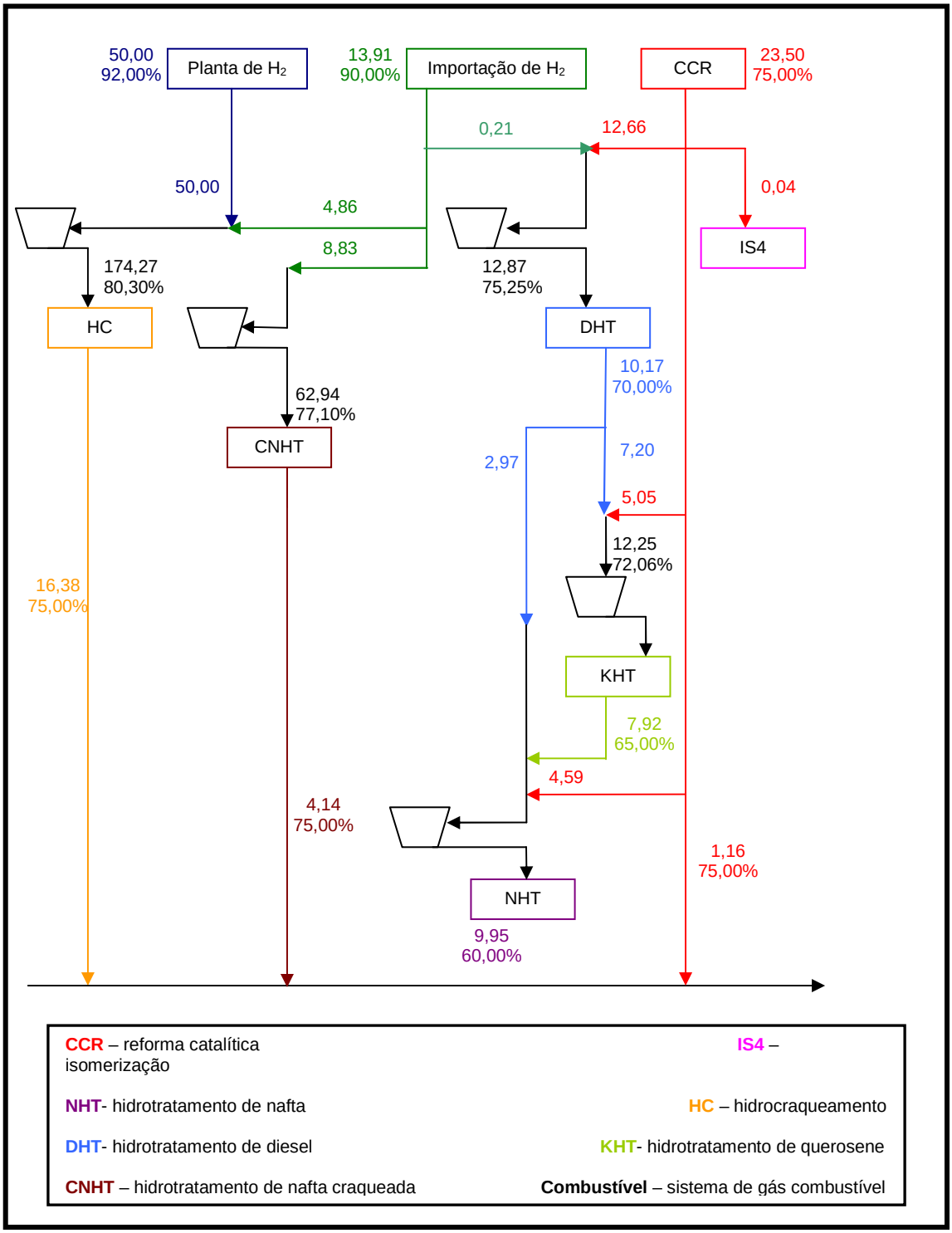

Figura 5.14: Fluxograma evoluído – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 90 mol% H_2

A evolução da rede de distribuição de hidrogênio com importação a 77% é apresentada a seguir na Figura 5.15. Novamente, o consumo de hidrogênio não foi alterado. Apenas foi necessário aumentar o reciclo da unidade de hidrocraqueamento passando a ser de 84,47 MMscfd.

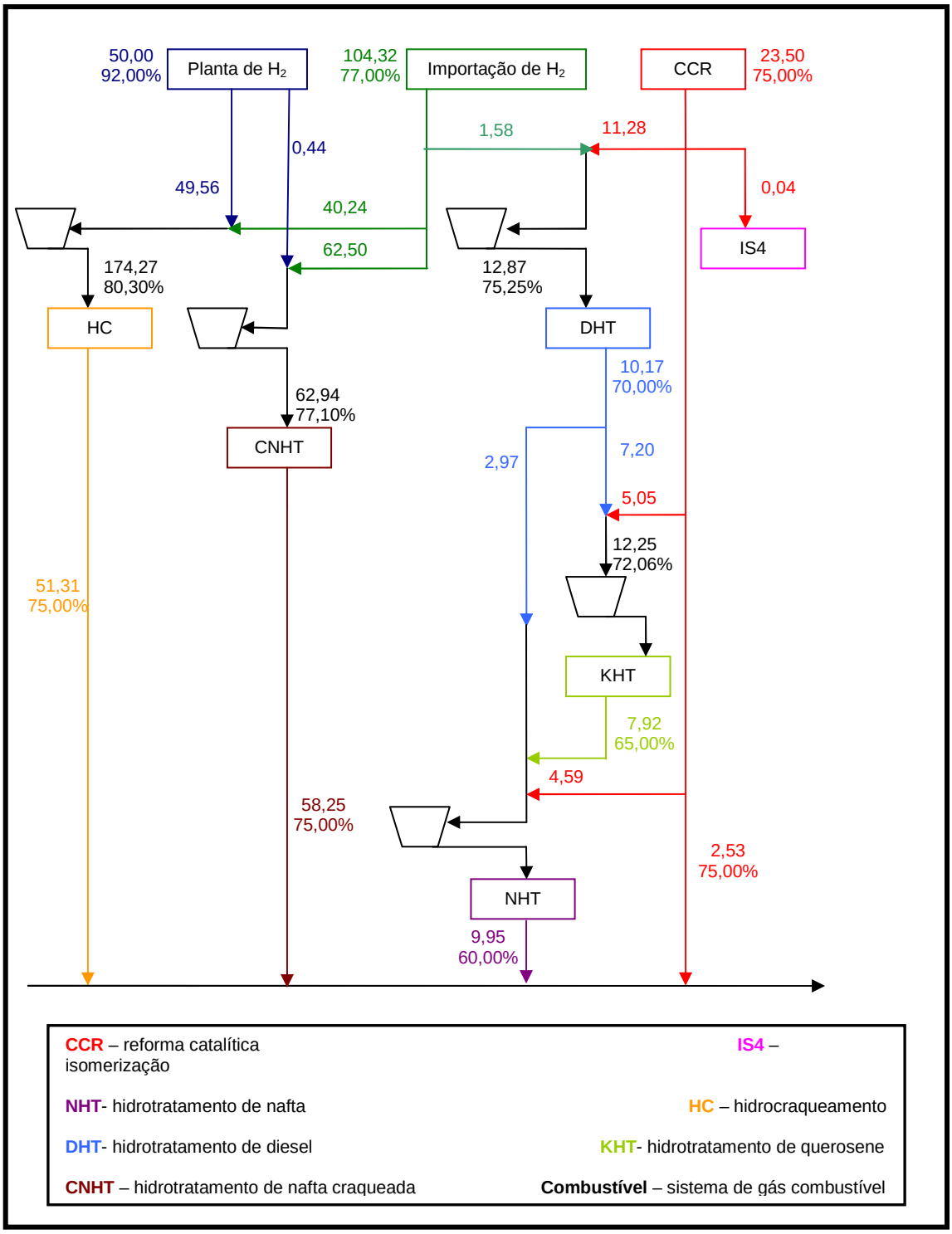

Figura 5.15: Fluxograma evoluído – Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 77 mol% H_2

5.2.6.2 – Análise econômica

A etapa de síntese de redes forneceu, portanto três possibilidades de rede para cada caso de suprimento (rede gerada heuristicamente com a meta da ACH, rede gerada pelo DFH e rede DFH evoluída). Para a realização da análise econômica das redes geradas, foram calculados custos operacionais segundo equações apresentadas no Capítulo 2 e sumarizadas na Tabela 5.15.

Diferentemente do estudo de caso anterior, onde foi considerado um valor médio para o preço do envio de hidrogênio ao sistema combustível, no presente estudo de caso o valor combustível do hidrogênio foi calculado considerando a concentração de hidrogênio nas correntes.

Tabela 5.15: Dados para cálculo de custos – Estudo de caso 2

Custos Operacionais		
Hidrogênio[1]	$U\$ = 2000 / MMscfd$	HALLALE e LIU (2001)
Custo de compressão[2,3,4]	$(U\$) = \frac{C_p * T}{0,85} * \left(\left(\frac{P_{saída}}{P_{entrada}} \right)^{\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right) * F * C_{eletr}$	HALLALE e LIU (2001)
	$C_{eletr} = R\$235,60 / MWh$	ANEEL (2009)
Valor combustível [5]	$(U\$ / mol) = (285,8y + 890,3(1-y))C_{aquec}$	HALLALE e LIU (2001)
	$C_{aquec} = U\$2,5 / MMBtu$	HALLALE e LIU (2001)

[1] Custo idêntico de produção e importação do hidrogênio
[2] $Cp = 28,4 + 0,00765.10^{-2}.T + 0,3288.10^{-5}.T^2 - 0,8698.10^{-9}.T^3$ (J/gmol°C) (PERRY e CHILTON, 1980)
[3] Taxa de câmbio a 2,1864 referente ao dia 17/04/2009 (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2009)
[4] Considerou-se temperatura de 25°C e densidade padrão igual à densidade de projeto
[5] Valores de calor de combustão padrão (kJ/ mol) retirados de Perry e Chilton (1980). Considerou-se metano como única impureza.

Os custos novamente tiveram que ser anualizados. No artigo de Hallale e Liu (2001) não há referências sobre a base de cálculos existindo apenas referências a publicações de outros autores. Assumiu-se, assim, que os valores de custo de hidrogênio e custo de

aquecimento fossem de 2001, ano de publicação do artigo. Nesse caso o custo da energia elétrica foi anualizado para valores de 2001 considerando a inflação do período. Inicialmente converteu-se o valor de Reais para Dólares americanos e, em seguida, anualizou-se o valor empregando os valores de inflação contidos em *Bureau of Labor Statistics* (2009). Dessa forma o preço da energia elétrica utilizado foi de U$88,48 (base 2001).

É importante ressaltar que, embora em todos os fluxogramas propostos existam três compressores de *make-up* adicionais, em relação à rede original, nesta análise econômica não foram considerados custos de capital referentes à compra de novos compressores. Na rede original estes "novos" compressores operavam no reciclo das unidades, tendo sido apenas evidenciados no fluxograma.

Para efetuar o cálculo do custo de compressão foi necessário converter as unidades de vazões de MMscfd (milhões de pés cúbicos padrão por dia) para unidades do Sistema Internacional. As condições padrão consideradas para essa conversão foram 298,15 K e 1 atm para converter a vazão volumétrica para vazão molar.

Os resultados para os cálculos de custos operacionais de cada rede proposta encontram-se na Tabela 5.16. Apresentam-se também os custos referentes à adição de suprimento de hidrogênio à rede atual sem a realização de nenhuma reestruturação nas tubulações. Considerou-se o custo de hidrogênio como a soma do custo de importação com o de produção *in situ* por reforma a vapor de gás natural.

Não foi realizada uma comparação com a rede atual, uma vez que o objetivo deste estudo de caso era averiguar a quantidade mínima de suprimento de hidrogênio necessária a uma rede que seria expandida, dado que sua capacidade máxima não comportava a ampliação das capacidades de duas unidades de processamento.

As redes geradas pelo DFH não evoluídas implicaram o menor custo operacional. Isto ocorre devido à redução dos custos de compressão em relação às demais redes.

Comparando, entretanto, as redes evoluídas a discrepância de resultados (quando existe) não é acentuada.

Tabela 5.16: Custos das redes para alternativa de suprimento externo de hidrogênio com pureza de 95%, 90% e 77% molar – Estudo de caso 2

	Custos Operacionais (U$ milhões/ ano)								
	ACH (95%)	***ACH (90%)***	***ACH (77%)***	***DFH (95%)***	***DFH evoluída (95%)***	***DFH (90%)***	***DFH evoluída (90%)***	***DFH (77%)***	***DFH evoluída (77%)***
Hidrogênio	43,31	45,80	110,60	43,31	43,31	45,80	45,80	110,60	110,60
Combustível	-12,97	-14,47	-53,29	-12,98	-12,98	-14,47	-14,47	-53,29	-53,29
Compressão	1,21	1,21	1,21	0,56	1,21	0,57	1,21	0,69	1,21
Total	31,55	32,54	58,51	30,89	31,54	31,91	32,54	58,00	58,52

A diferença nos resultados era esperada no valor combustível do hidrogênio. As proporções das correntes descartadas poderiam ser diferentes visto que as metodologias para a síntese das redes não foram as mesmas. Entretanto, a concentração de hidrogênio na corrente de combustível nas redes geradas pelo Diagrama de Fontes de Hidrogênio e heurísticamente com a meta da **Análise de Cascata de Hidrogênio** foi bastante similar, resultado em resultados de custo próximos.

Cabe ressaltar a maior facilidade de geração de redes com o DFH, uma vez que a proposta de rede já está pronta com o cálculo da meta de mínimo consumo. Uma vez que as redes apresentam comportamento econômico similar, é justificável, pois, a preferência pelo **Diagrama de Fontes de Hidrogênio**,

A melhor alternativa de suprimento de hidrogênio, segundo esta análise econômica, é a que fornece o gás com concentração de 95 mol%H_2. Entretanto, os resultados são bastante próximos (importação a 95 mol%H_2 e 90 mol%H_2) de tal forma que a escolha de uma alternativa de suprimento não precisa residir nesta análise, sendo mais interessante avaliar outros aspectos como logística e impactos ambientais.

A proposta de importação de hidrogênio a 95 mol%H_2, a princípio, é a que oferece o menor impacto ambiental já que emprega a menor vazão de hidrogênio na entrada do sistema, implicando, assim, menor emissão de dióxido de carbono (um dos gases responsáveis pelo efeito estufa) resultante de sua produção. Entretanto, sob a ótica ambiental, deveria ainda ser realizada uma comparação entre as vantagens obtidas na redução da vazão de entrada no

sistema e aquelas derivadas do envio de hidrogênio ao sistema combustível, substituindo a queima de hidrocarbonetos.

5.2.7 – Projeto conceitual

Segundo as análises realizadas ao longo deste estudo de caso, é possível propor, caso existam novas especificações de combustíveis que reflitam em necessidade de 40% de aumento das unidades de hidrocraqueamento e hidrotratamento de nafta craqueada, que além do emprego da máxima vazão disponível pela planta de produção de hidrogênio a partir de gás natural, o suprimento de hidrogênio no sistema de distribuição seja suplementado por uma corrente com pureza de 95 mol%H_2.

Em seguida, sugere-se a realização de uma identificação de desperdícios nas unidades de hidrocraqueamento, de modo que a necessidade de hidrogênio nestes processos seja minimizada. Alternativamente, pode-se efetuar a identificação de desperdícios também nas unidades de hidrotratamento de nafta craqueada e de reforma catalítica, de forma que a quantidade de hidrogênio disponível por esses processos seja aumentada.

Caso ocorram modificações, deve-se executar novamente a identificação de metas do sistema, a fim de avaliar uma possível alteração na localização do *pinch*. Se a concentração do *pinch* for idêntica à anterior (75 mol%H_2), pode-se avaliar a possibilidade de otimização dos processos supracitados, cuja implementação precisa ser gradual, avaliando sempre a localização do *pinch* a cada alteração na rede. Se o ponto de estrangulamento tiver sido deslocado deve-se verificar quais unidades precisam ser otimizadas, de acordo com sua localização acima ou abaixo deste ponto.

A Figura 5.16 traz um diagrama de blocos com duas alternativas para as possibilidades de investimento da refinaria caso haja novas especificações de combustíveis, sintetizando a discussão anterior. O projeto conceitual do estudo pode ser realizado com base neste diagrama.

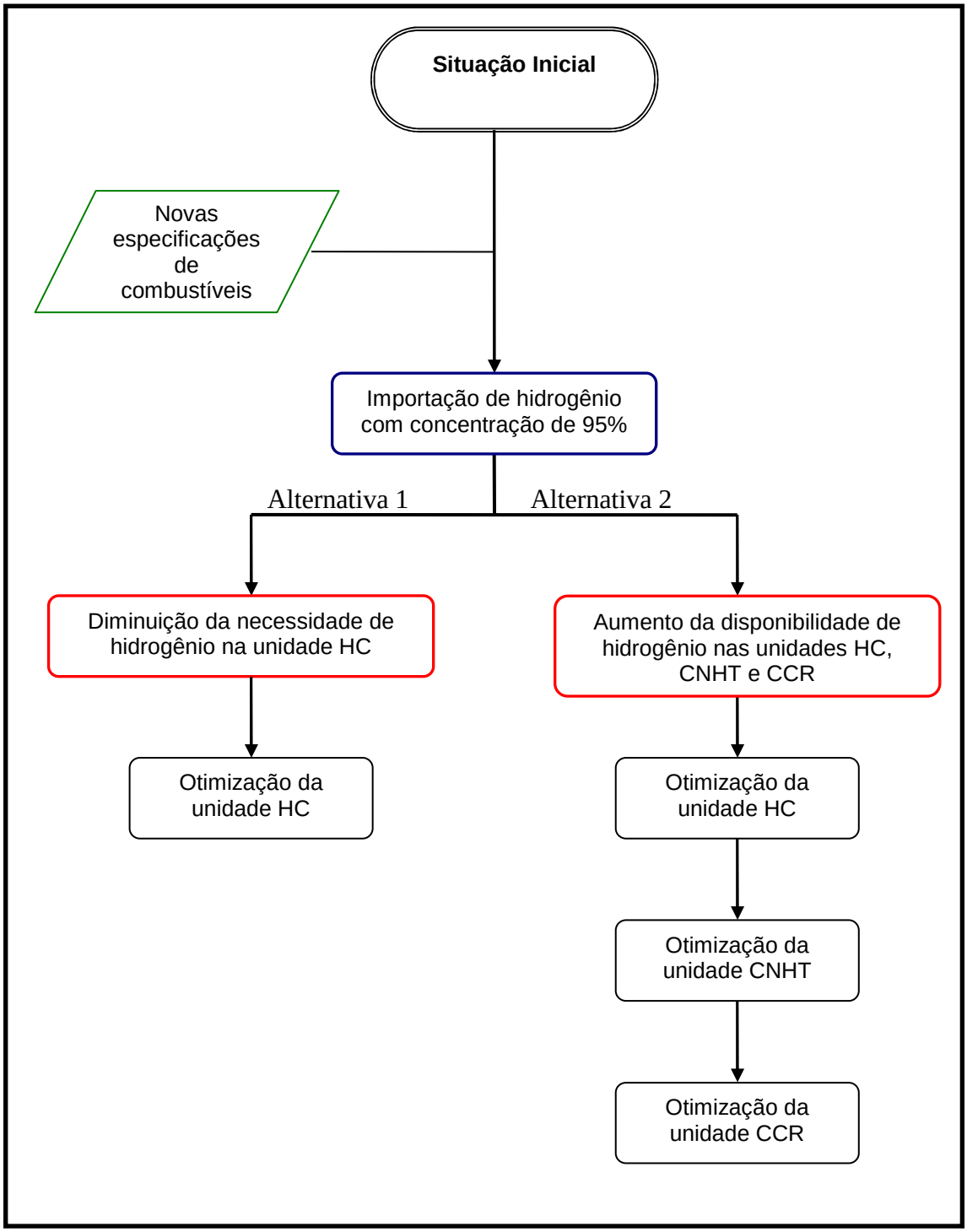

Figura 5.16: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 2

O projeto conceitual poderia também conter um estudo ambiental das possibilidades supramencionadas, avaliando, dentre estas, aquela que seja mais ecoeficiente. Além disso, é preciso realizar uma avaliação econômica global da proposta, para, assim, poder definir qual

das alternativas deve ser seguida e a ordem de realização das otimizações individuais nas unidades.

5.3 Estudo de caso 3

5.3.1 – Determinação do objetivo

O objetivo deste terceiro estudo de caso foi avaliar os benefícios trazidos pelo emprego de purificadores na rede de distribuição de hidrogênio.

5.3.2 – Mapeamento

A rede é similar a do primeiro estudo de caso. A diferença encontra-se apenas na presença de um purificador PSA produzindo hidrogênio à pureza de 99% com eficiência de recuperação de 90%. A queda de pressão no purificador é de 0,5 bar.[31]

5.3.3 – Fluxograma do processo

O fluxograma do caso base é idêntico ao apresentado na Figura 5.1.

[31] Adaptação de estudo de caso encontrado em Hallale e Liu (2001).

5.3.4 – Identificação de metas

Inicialmente analisou-se a purificação de 5 MMscfd da corrente do *pinch* (concentração de H_2 de 75 mol%H_2) em seguida procedeu-se a análise da purificação de 5 MMscfd de uma corrente abaixo do *pinch*, com concentração de H_2 de 70 mol%H_2.

Sabendo que a concentração da saída do purificador $y_{s,pur}$ era igual a 0,99 e a recuperação R igual a 0,9, a vazão na saída do purificador e sua concentração foram calculadas através das Equações 5.1 e 5.2, respectivamente. Enquanto a vazão de purga foi calculada pela Equação 5.3.

$$F_{s,pur} = \frac{RF_{e,pur}y_{e,pur}}{y_{s,pur}} \tag{5.1}$$

$$F_{purga,pur} = F_{e,pur} - F_{s,pur} \tag{5.2}$$

$$y_{purga,pur} = \frac{F_{e,pur}y_{e,pur}(1-R)}{F_{purga,pur}} \tag{5.3}$$

5.3.4.1 – Primeira parte

Novamente, a análise de metas foi iniciada com o cálculo do mínimo consumo de hidrogênio com auxílio da ferramenta de **Análise de Cascata de Hidrogênio**.

A Tabela 5.17 traz os resultados encontrados para a primeira análise (purificação de corrente do *pinch*). O mínimo consumo de hidrogênio na rede é de 41,2 MMscfd e a vazão de descarte de 9,87 MMscfd. Isso significa uma redução de 8,44% da vazão atual oriunda da planta de produção de hidrogênio e de 57,47% da vazão de descarte. A localização do *pinch* foi alterada, passando para a pureza de 60 mol%H_2.

Tabela 5.17: Cascata de hidrogênio – Purificação na corrente do *pinch* – Estudo de caso 3

Intervalo (n)	Pn (mol%H_2)	ΔP (mol%H_2)	∑Fi +∑Fj (MMscfd)	F_C (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	99,00		3,41			
		7,00		3,41	23,86	
2	92,00		F_I =41,20			23,86
		3,83		44,61	522,09	
3	80,30		-124,48			545,96
		5,06		-79,87	-254,84	
4	77,10		-44,96			291,14
		8,10		-124,83	-232,07	
5	75,25		-12,87			59,04
		1,61		-137,70	-33,92	
6	75,00		145,67			25,12
		1,72		7,97	23,42	
7	72,06		-12,25			48,53
		1,66		-4,28	-8,82	
8	70,00		10,17			39,71
		2,58		5,89	6,95	
9	68,82		-15,67			46,66
		2,42		-9,78	-37,36	
10	65,00		7,92			9,31
		5,00		-1,86	-9,31	
11	60,00		10,14			0,00
		36,43		8,28	301,64	
12	23,57		1,59			301,64
		23,57		F_D = 9,87	232,64	
13	0,00					534,28

A segunda análise consistiu da purificação de 5 MMscfd da corrente com concentração de H_2 de 70 mol%H_2. Os resultados são apresentados na Tabela 5.18. O mínimo consumo de hidrogênio na rede é de 119,05 MMscfd e a vazão de descarte de 97,72 MMscfd. Isso significa que não é vantajosa a purificação dessa quantidade de hidrogênio com concentração de 70 mol%H_2, uma vez que o consumo de hidrogênio neste caso supera ao valor operacional da planta.

Tabela 5.18: Cascata de hidrogênio – Purificação de 5 MMscfd em corrente abaixo do *pinch* – Estudo de caso 3

Intervalo (n)	**Pn (mol%H_2)**	**ΔP** (mol%H_2)	**∑Fi +∑Fj (MMscfd)**	**F_C (MMscfd)**	**Δm (MMscfd)**	**cum Δm (MMscfd)**
1	99,00		3,18			
		7,00		3,41	22,27	
2	92,00		F_I =119,05			23,86
		3,83		122,23	468,54	
3	80,30		-124,48			490,81
		5,06		-2,25	-11,38	
4	77,10		-44,96			479,43
		8,10		-47,21	-382,60	
5	75,25		-12,87			96,83
		1,61		-60,08	-96,75	
6	75,00		160,67			0,08
		1,72		100,59	173,57	
7	72,06		-12,25			173,65
		1,66		88,34	147,01	
8	70,00		5,17			320,66
		2,58		93,51	241,46	
9	68,82		-15,67			562,12
		2,42		77,84	188,21	
10	65,00		7,92			750,33
		5,00		85,76	428,81	
11	60,00		10,14			1179,14
		40,75		95,90	3908,00	
12	19,25		1,82			5087,14
		19,25		F_D = 97,72	1881,11	
13	0,00					6968,25

Caso fossem purificados 10 MMscfd da corrente a 70 mol%H_2, o mínimo consumo de hidrogênio na rede seria de 35,55 MMscfd e a vazão de descarte de 14,22 MMscfd, conforme a Tabela 5.19. Isso significa uma redução de 21,00% da vazão atual oriunda da planta de produção de hidrogênio e de 39,92% da vazão de descarte.

Tabela 5.19: Cascata de hidrogênio – Purificação de 10 MMscfd em corrente abaixo do *pinch* – Estudo de caso 3

Intervalo (n)	Pn (mol%H_2)	ΔP (mol%H_2)	∑Fi +∑Fj (MMscfd)	F_C (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	99,00		6,36			
		7,00		6,36	44,54	
2	92,00		F_I =35,55			44,54
		3,83		41,94	490,56	
3	80,30		-124,48			535,11
		5,06		-82,56	-263,44	
4	77,10		-44,96			271,67
		8,10		-127,52	-237,08	
5	75,25		-12,87			34,59
		1,61		-140,40	-34,59	
6	75,00		160,67			0,00
		1,72		20,27	59,58	
7	72,06		-12,25			59,58
		1,66		8,02	16,54	
8	70,00		5,17			76,12
		2,58		8,19	9,68	
9	68,82		-15,67			85,80
		2,42		-7,48	-28,55	
10	65,00		7,92			57,25
		5,00		0,44	2,22	
11	60,00		10,14			59,47
		40,75		10,58	451,59	
12	19,25		3,64			511,16
		19,25		F_D=14,22	246,38	
13	0,00					757,54

Pode-se perceber que, purificando uma corrente fonte de hidrogênio na região de excesso desse composto (abaixo do *pinch*), o purificador fornece uma quantidade extra de hidrogênio à região de déficit (acima do *pinch*). Por isso, atinge-se uma meta de consumo menor que no caso de purificação da corrente sobre o ponto de estrangulamento do sistema.

5.3.4.2 – Segunda parte

Para aplicação do **Diagrama de Fontes de Hidrogênio**, a Tabela de Oportunidades deste exemplo é idêntica à Tabela 5.6.

O DFH do processo para a primeira análise é apresentado na Figura 5.17. O mínimo consumo de hidrogênio na rede foi de 39,72 MMscfd com vazão de descarte de 17,39 MMscfd. A localização do *pinch* foi calculada em 60,00 mol% H_2.

O consumo calculado pelo DFH é similar ao mínimo consumo calculado pela **Análise de Cascata de Hidrogênio** (aproximadamente 3,7% de diferença), entretanto o descarte calculado é significativamente maior (42,24%).

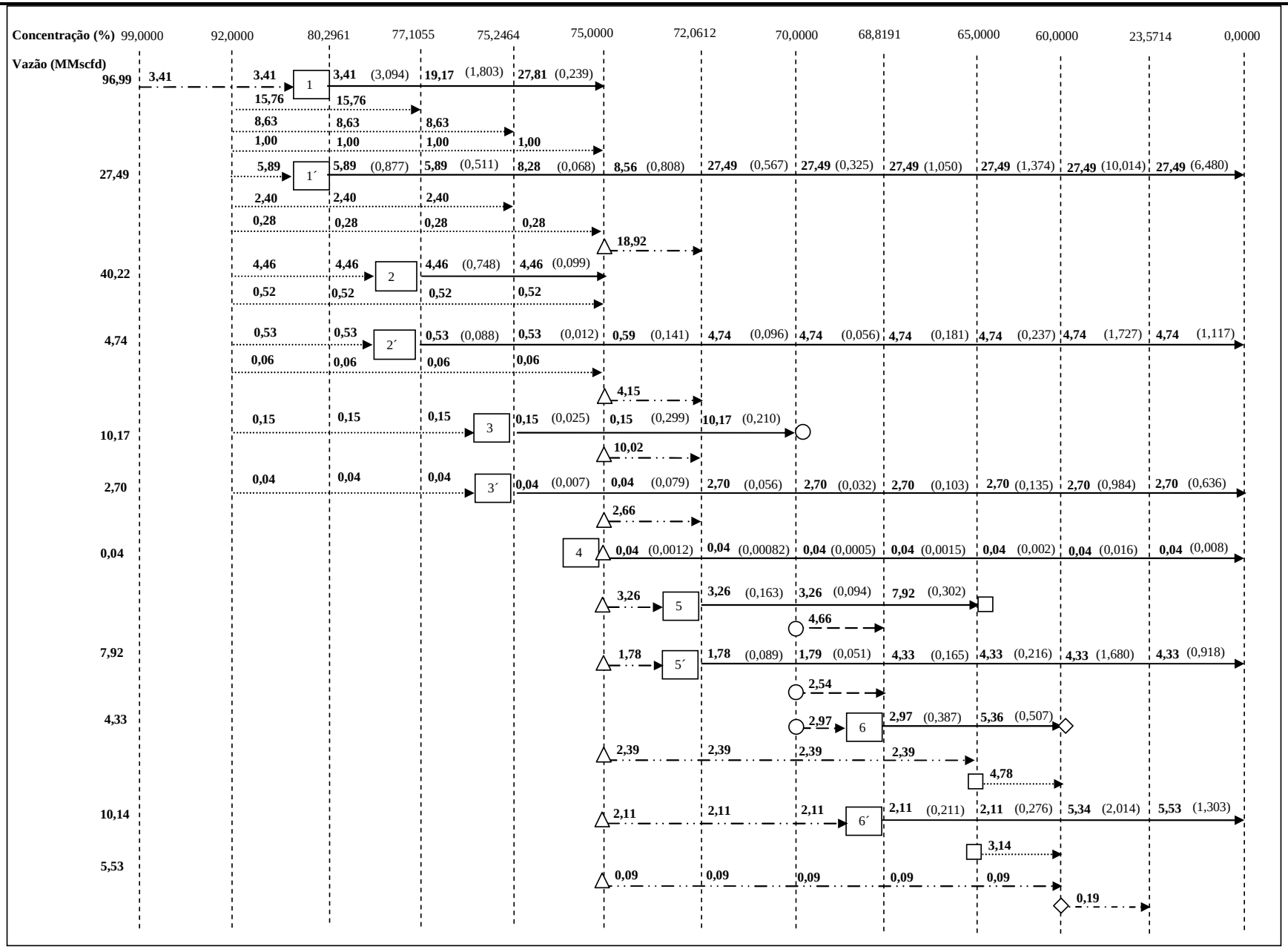

Figura 5.17: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de Caso 3 – Primeira análise (purificação de corrente 75 mol% H_2)

A segunda análise de alocação de purificadores foi realizada considerando a purificação de 10 MMscfd da corrente 70 mol% H_2. O DFH do processo encontra-se na Figura 5.18. O mínimo consumo de hidrogênio na rede foi de 35,55 MMscfd com vazão de descarte de 13,23 MMscfd. A localização do *pinch* foi calculada na concentração de 70,00 mol% H_2.

O consumo calculado pelo DFH é idêntico ao mínimo consumo calculado pela **Análise de Cascata de Hidrogênio** com descarte calculado inferior (aproximadamente 6,96% de diferença).

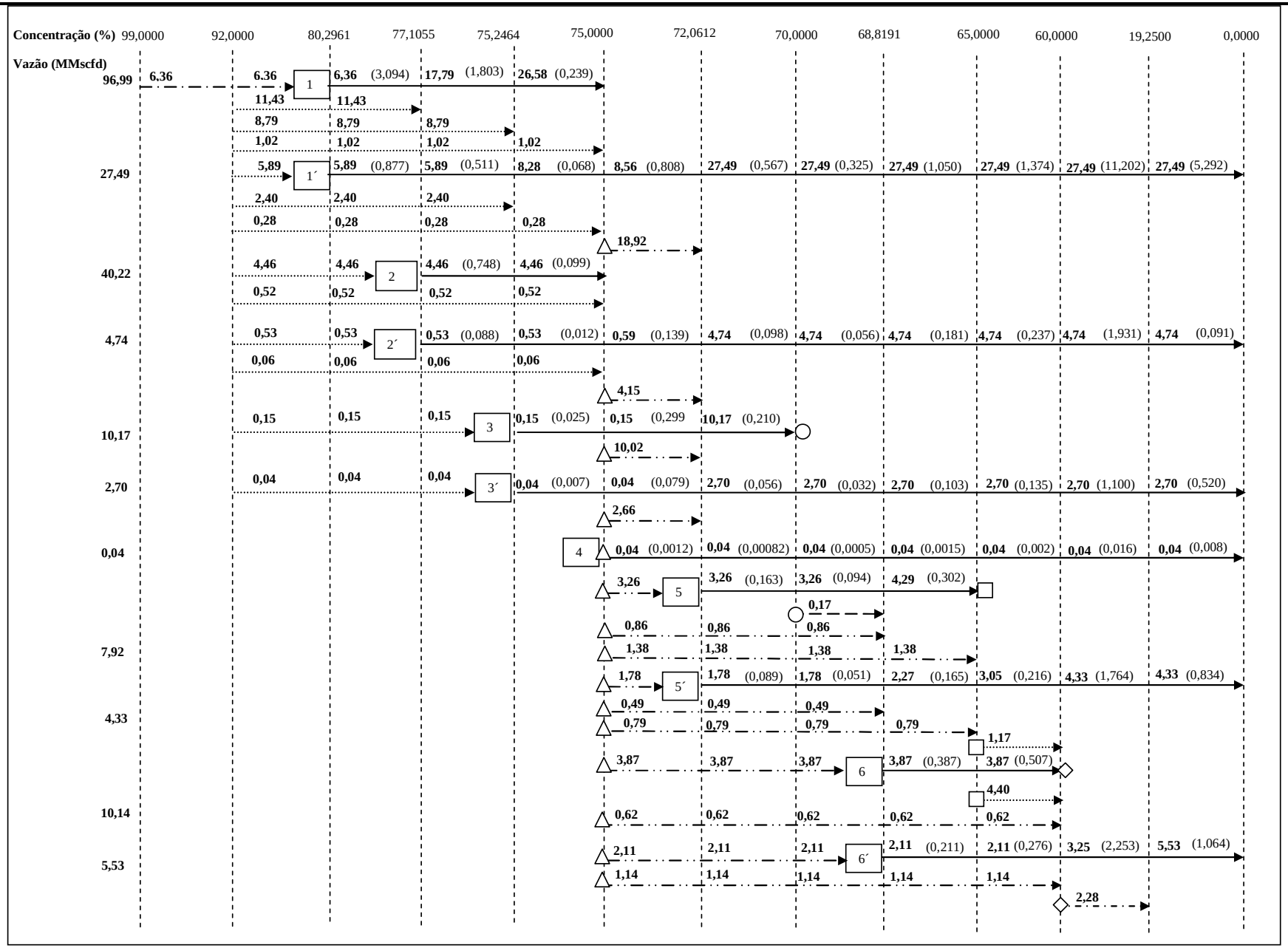

Figura 5.18: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de Caso 3 – segunda análise (purificação de corrente 70 mol% H_2)

5.3.5 – Otimização individual

Na alternativa de purificação da corrente de pureza de hidrogênio 75% molar todos os processos (com exceção da isomerização) possuem potencial para *desengargalamento* da rede caso sofram otimização individual, de forma que seja possível disponibilizar mais hidrogênio na região acima do *pinch* (60 mol% H_2 considerando ambas as metodologia de análise de metas).

Na segunda alternativa de purificação (corrente de pureza de hidrogênio 70 mol% H_2), a proposta de otimização individual é idêntica à apresentada no primeiro estudo de caso.

5.3.6 – Otimização global

Para este estudo de caso não foram geradas propostas de fluxogramas para as redes, já que o objetivo não era a determinação da melhor rede, e sim a simples avaliação dos benefícios trazidos pela alocação de purificadores.

Da mesma forma como realizado no primeiro estudo de caso, foi efetuada uma análise econômica simplificada para avaliar os benefícios trazidos pelo distinto posicionamento do purificador. Os dados utilizados para os cálculos dos custos estão sintetizados na Tabela 5.20.

Novamente ressalta-se que os custos foram anualizados. Towler *et al* (1996) empregaram valores de 1994 para o cálculo do custo do purificador, entretanto não é feita nenhuma referência relativa à anualização do valor combustível do hidrogênio (se foram empregados valores de 1996 ou de 1994). Adicionalmente Hallae e Liu (2001) não mencionam anualização de valores. Assumiu-se que os valores presentes sem referências sobre anualização possuem como base o ano de publicação do artigo. Dessa forma o valor combustível de hidrogênio anualizado para 2001 empregando os valores de inflação contidos em *Bureau of Labor Statistics* (2009) foi de U$0,56/Mscf. A equação para cálculo do custo de purificação ficou 0,52 + $(0{,}36/y_{s,pur}R)F$(kU$/dia – base 2001).

Tabela 5.20: Dados para cálculos de custos – Estudo de caso 3

Hidrogênio	$U\$ = 2000 / MMscfd$	HALLALE e LIU (2001)
Valor combustível	$C_{comb} = U\$0,5 / Mscf$	TOWLER *et al.* (1996)
PSA [1]	$kU\$ / dia = 0,4330 + \frac{0,2986}{y_{e,pur} R} F(MMscfd)$	TOWLER *et al.* (1996)

[1] A equação engloba tanto o custo de capital quanto o custo operacional de recuperação do hidrogênio.

Os resultados dos cálculos encontram-se na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Custos operacionais das redes acrescido da aquisição de purificador – Estudo de caso 3

Custos (U$ milhões/ ano)					
	Rede existente	***Rede ACH***		***Rede DFH***	
		Purificador em 75 mol%H_2	Purificador em 70 mol%H_2	Purificador em 75 mol%H_2	Purificador em 70 mol%H_2
Hidrogênio	32,25	29,53	25,48	28,47	25,48
Combustível	-4,75	- 1,98	-2,55	-3,49	-2,65
PSA	-	0,11	0,22	0,11	0,22
Total	27,50	27,66	22,85	25,09	23,05

Observa-se que a purificação de uma corrente fonte de hidrogênio abaixo do *pinch* significou, não apenas redução no consumo de hidrogênio em relação ao fluxograma base, mas também redução nos custos, inclusive considerando a aquisição do purificador[32]. Através do DFH foi possível encontrar um resultado satisfatório inclusive purificando a corrente do *pinch*. Já através da meta calculada pela ACH, a purificação de uma corrente a 75mol% H_2 não gerou resultados satisfatórios. Ainda que houvesse redução no consumo de hidrogênio, o decréscimo dos custos não foi suficiente para contrapor a diminuição do descarte de hidrogênio (com conseqüente prejuízo)

[32] Não se considera, entretanto, no cálculo dos custos operacionais, o trabalho de compressão.

5.3.7 – Projeto conceitual

O projeto conceitual deste estudo de caso pode ser baseado no diagrama de blocos da Figura 5.19 que destaca possibilidades de investimento da refinaria a partir das análises efetuadas.

Novamente é importante ressaltar que após cada modificação na rede através da otimização individual das unidades, deve-se realizar nova identificação de metas do sistema, buscando a verificação da localização do ponto de estrangulamento. Caso a concentração do *pinch* sofra alterações é preciso reavaliar quais unidades devem ser otimizadas.

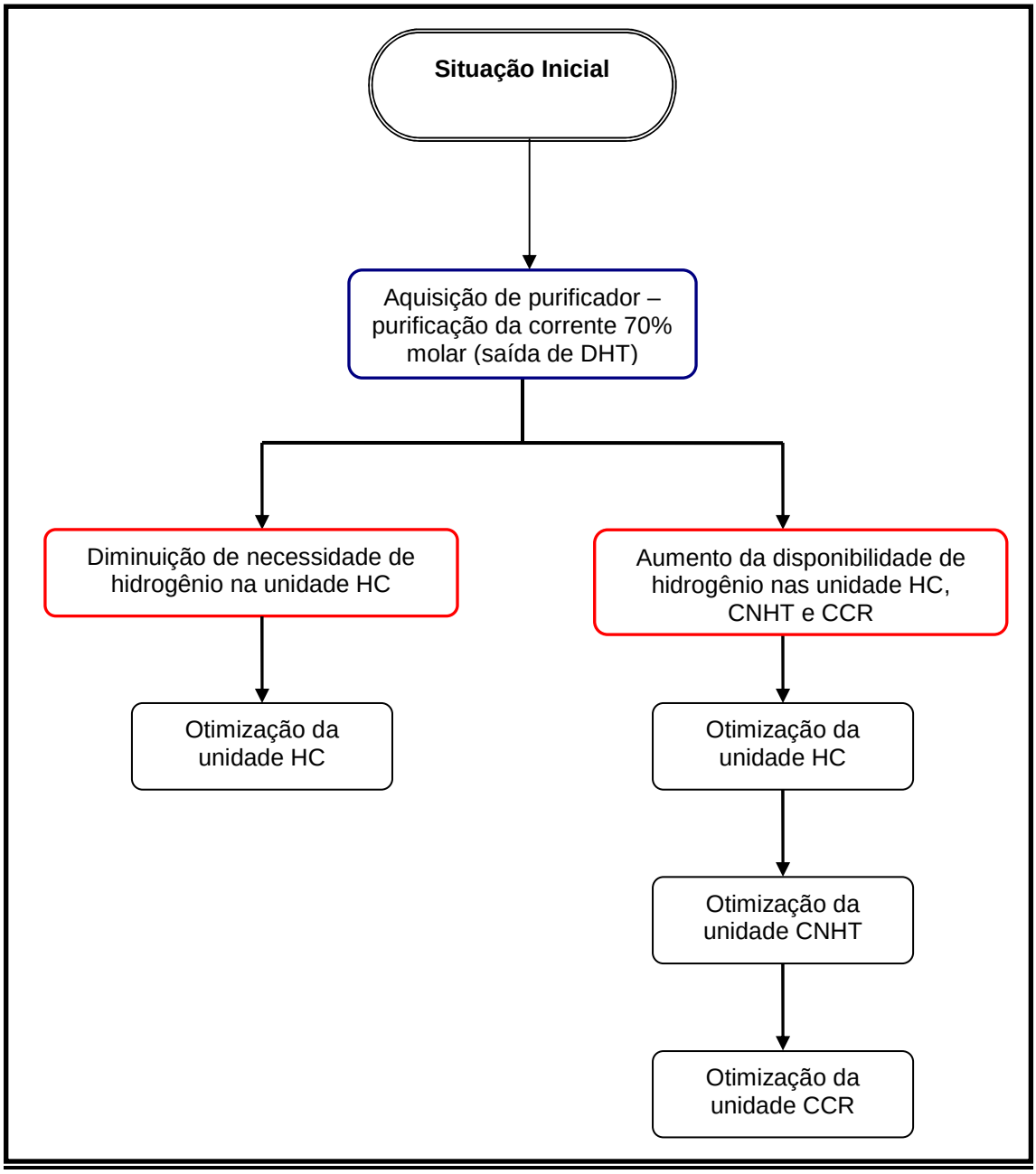

Figura 5.19: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 3

5.4 Estudo de caso 4

5.4.1 – Definição do objetivo

Novamente o objetivo deste estudo de caso foi avaliar a economia de hidrogênio que poderia ser implementada em uma rede de distribuição apenas através de reuso de correntes. Considera-se agora um problema distinto encontrado em Sentjens e Kerkhof (2003).

5.4.2 – Mapeamento

Só há um processo estritamente fonte de hidrogênio que é a unidade de reforma catalítica. Existe a disponibilidade de importação de hidrogênio a 77 vol%H_2.

O consumo de hidrogênio ocorre em quatro unidades: IS4, DHT, NHT, JHT. As operações não são definidas no trabalho original, tendo, portanto, a única função de identificar as fontes e os sumidouros de hidrogênio. Dentre esses processos, somente a isomerização (IS4) é estritamente consumidor de hidrogênio, não gerando corrente de purga do gás.

Não há informações referentes à presença de compressores e purificadores na planta. Pode-se deduzir, entretanto, a partir dos dados operacionais que existem dois compressores de reciclo presentes nas operações DHT e JHT, uma vez que a pressão da corrente de purga é inferior à pressão da corrente de *make-up*.

Informações sobre o cenário de operação também não estão disponíveis trabalho de Sentjens e Kerkhof (2003).

Os limites operacionais da planta encontram-se na Tabela 5.22.

Tabela 5.22: Limites operacionais das unidades produtoras e consumidoras de hidrogênio (SENTJENS e KERKHOF, 2003) – Estudo de caso 4

Processo	Make-up			Purga			Reciclo
	Vazão (Nm^3/h)*	Composição (vol %H_2)	Pressão (bar abs)	Vazão (Nm^3/h)*	Composição (vol %H_2)	Pressão (bar abs)	Vazão (Nm^3/h)*
DHT	13345,80	75,70	40,00	10159,80	70,00	30,00	1840,80
JHT	10207,00	75,00	35,00	5097,60	65,00	25,00	4248,00
NHT	14254,40	71,40	20,00	7729,00	60,00	25,00	4236,20
IS4	47,20	75,00	20,00	-	-	-	-
CCR				27730,00	75,00	25,00	

*A unidade Nm^3/h significa normal metro cúbico por hora e 1 MMscfd (unidade dos estudos de caso anteriores) equivale a 1179,87 Nm^3/h.

5.4.3 – Fluxograma do processo

Não foi possível esquematizar um fluxograma do processo, uma vez que nenhuma informação referente à distribuição das operações estava disponível e seria, portanto, necessário, apresentar uma possibilidade de rede que não necessariamente seria real.

5.4.4 – Identificação de metas

5.4.4.1 – Primeira parte

A Tabela 5.23 fornece a resposta inicial do HYDROMIN para este estudo de caso, após a manipulação das informações.

Tabela 5.23: Tabela de oportunidades – Estudo de caso 4

Processo	Entrada		Saída	
	Vazão (Nm^3/h)	Composição (vol %H_2)	Vazão (Nm^3/h)	Composição (vol %H_2)
DHT	15186,60	75,01	12000,60	70,00
IS4	47,20	75,00	-	-
JHT	14455,00	72,06	9345,60	65,00
NHT	18490,60	68,79	11965,20	60,00
CCR	-	-	27730,00	75,00

O mínimo consumo de hidrogênio na rede, calculado na Tabela 5.24, é de 69,03 Nm^3/h e a vazão de descarte de 25731,03 Nm^3/h.

Tabela 5.24: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 4

Intervalo (n)	Pn (vol% H_2)	ΔP (vol% H_2)	$\sum F_i$ (Nm^3/h)	$\sum F_j$ (Nm^3/h)	F_C (Nm^3/h)	Δm (Nm^3/h)	cum Δm
					F_I =69,03		
	77,00						
1		1,99			69,03	1,37	
	75,01			-15186,60			1,37
2		0,01			15117,57	-1,37	
	75,00		27730,00	-47,20			0,00
3		2,94			12565,23	-369,26	
	72,06			-14455,00			369,26
4		2,06			-1889,77	-38,95	
	70,00		12000,60				330,31
5		1,21			10110,83	505,54	
	68,79			-18490,60			835,85
6		3,79			19456,43	405,94	
	65,00		9345,60				1241,79
7		5,00			13765,83	401,08	
	60,00		11965,20				1642,87
8		60,00			F_D=25731,03	15438,62	
	0,00						17081,49

5.4.4.2 – Segunda parte

Na Tabela 5.25 é possível encontrar a classificação das operações necessária para o DFH e a quantidade de hidrogênio transferida em cada operação.

Tabela 5.25: Quantidade de hidrogênio transferida em cada operação – Estudo de caso 4

Operação	F (Nm^3/h)	P_E (Vol %H_2)	P_S (Vol %H_2)	Tipo	ΔH (Nm^3/h H_2)
1	12000,60	75,01	70,0	Vazão constante	601,23
1´	3186,00	75,01	-	Perda	2389,82
2	47,20	75,00	-	Perda	35,40
3	9345,60	72,06	65,0	Vazão constante	659,80
3´	5109,40	72,06	-	Perda	3681,83
4	11965,20	68,79	60,0	Vazão constante	1051,74
4´	6525,40	68,79	-	Perda	4488,82
CCR	27730,00	-	75,00	Fonte	-
Planta H_2		-	77,00	Fonte	-

O DFH do processo é apresentado na Figura 5.20. O mínimo consumo de hidrogênio necessário da planta de produção é igual a 69,03 Nm^3/h. A vazão mínima de descarte calculada é de 12931,03 Nm^3/h.

O consumo calculado pelo DFH é idêntico ao mínimo consumo calculado pela **Análise de Cascata de Hidrogêni**o.

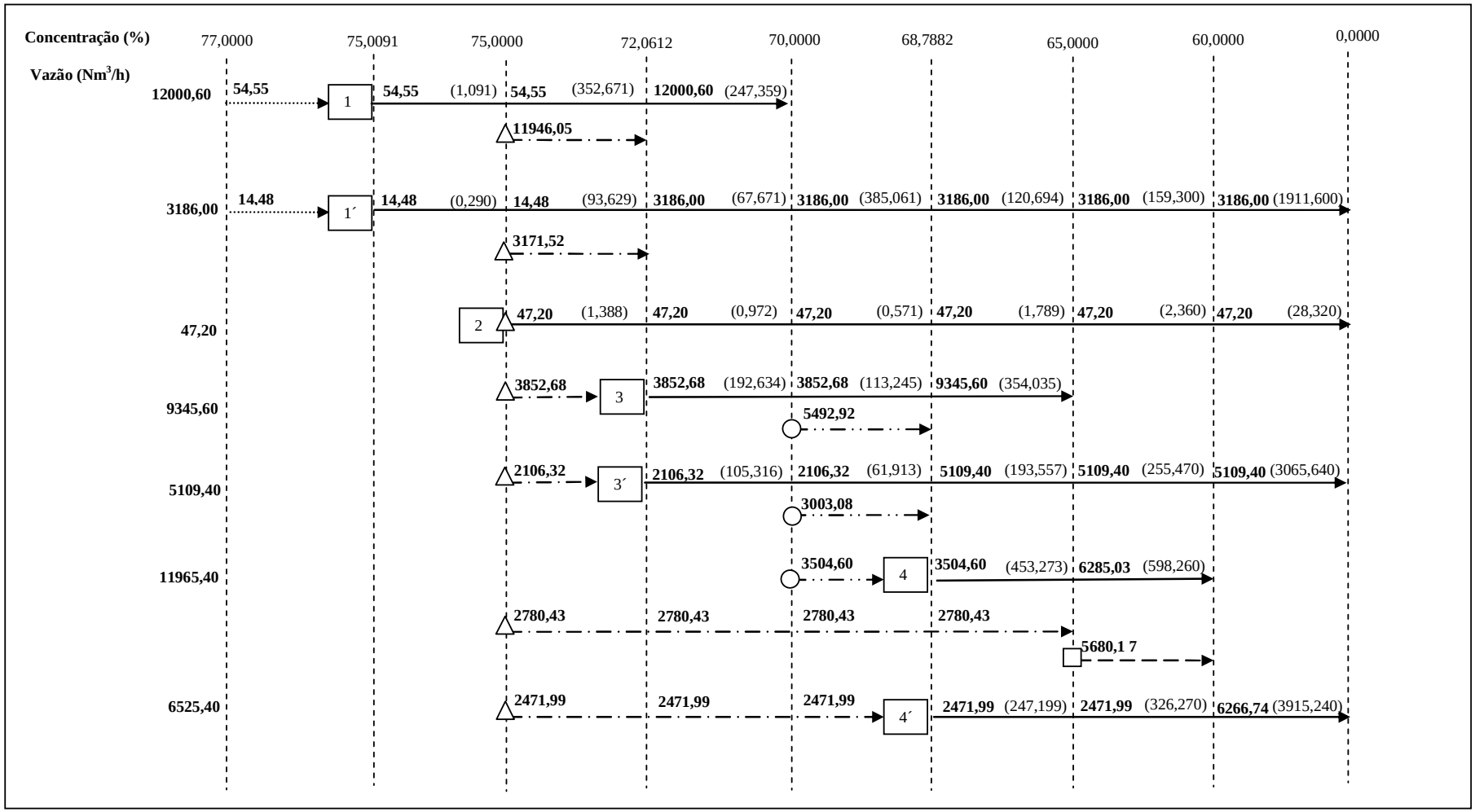

Figura 5.20: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de Caso 4

5.4.5 – Otimização individual

O DFH fornece a informação do *pinch* em 60 vol%H_2, enquanto a **Análise de Cascata de Hidrogênio** calcula o ponto de estrangulamento na concentração de 75 vol%H_2.

Considerando ambos os casos, sugere-se uma análise da unidade DHT buscando a minimização da necessidade de hidrogênio e a maximização da quantidade de hidrogênio disponível ao final desse processo.

5.4.6 – Otimização global

Foram geradas propostas de rede para cada metodologia de análise de metas estudada. Novamente as alternativas foram comparadas economicamente, e a melhor rede foi selecionada como proposta a ser implementada. Como a rede original não estava disponível em Sentjens e Kerkhof (2003), não foi possível a comparação das redes aqui propostas com a rede original.

5.4.6.1 – Síntese de Redes

Com a meta estabelecida na **Análise de Cascata de Hidrogênio** e seguindo as heurísticas apresentadas no Capítulo 2, foi gerada a proposta de rede da Figura 5.21. O descarte da rede gerada é de 12931,03 Nm^3/h, bastante inferior ao descarte calculado, e igual ao descarte calculado pelo DFH.

Já o DFH resultou a rede apresentada na Figura 5.22. A rede não precisou ser evoluída uma vez que já atendia à restrição de manutenção da pressão parcial na entrada de todas as operações.

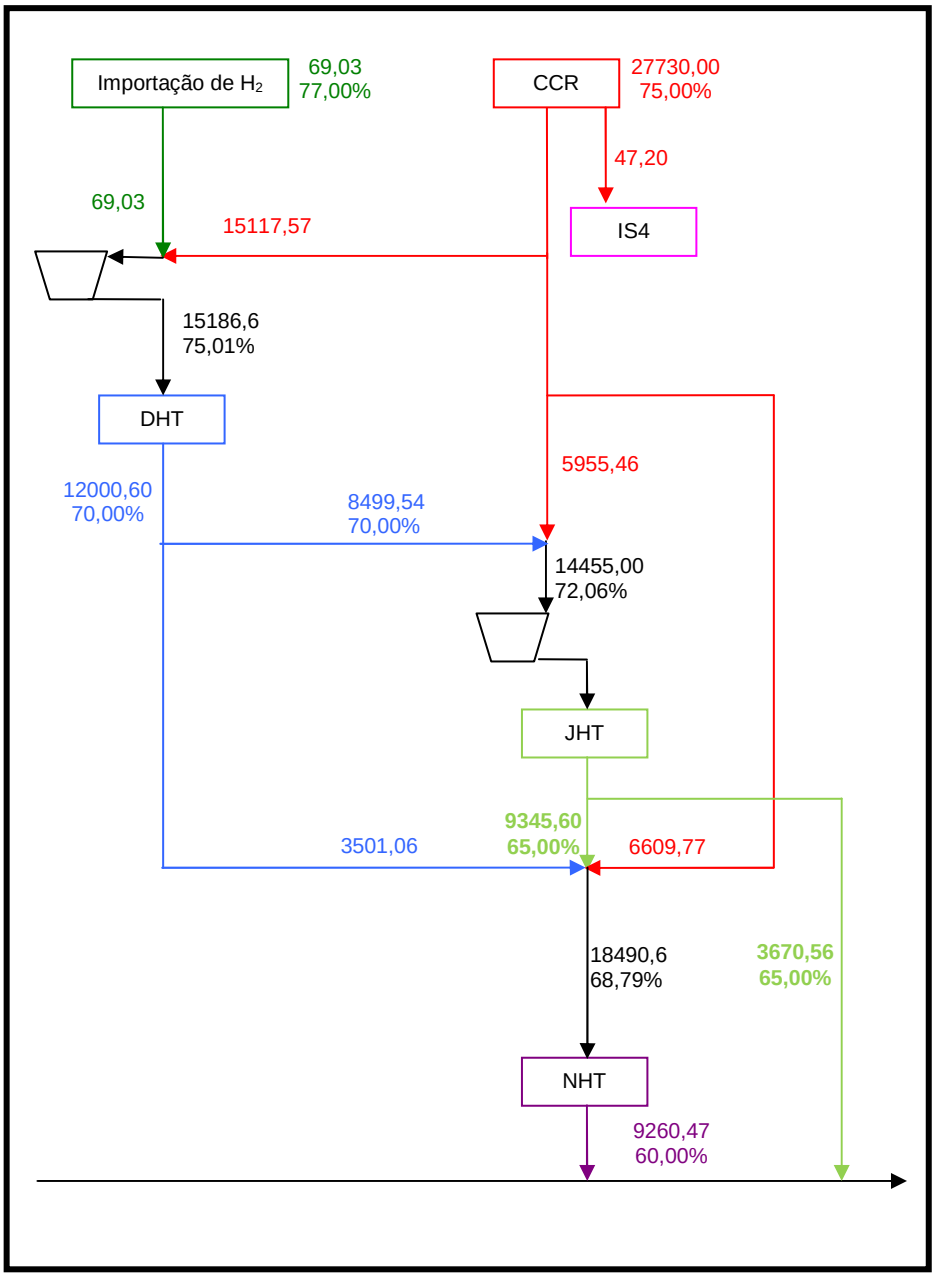

Figura 5.21: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 4 – Análise de Cascata de Hidrogênio

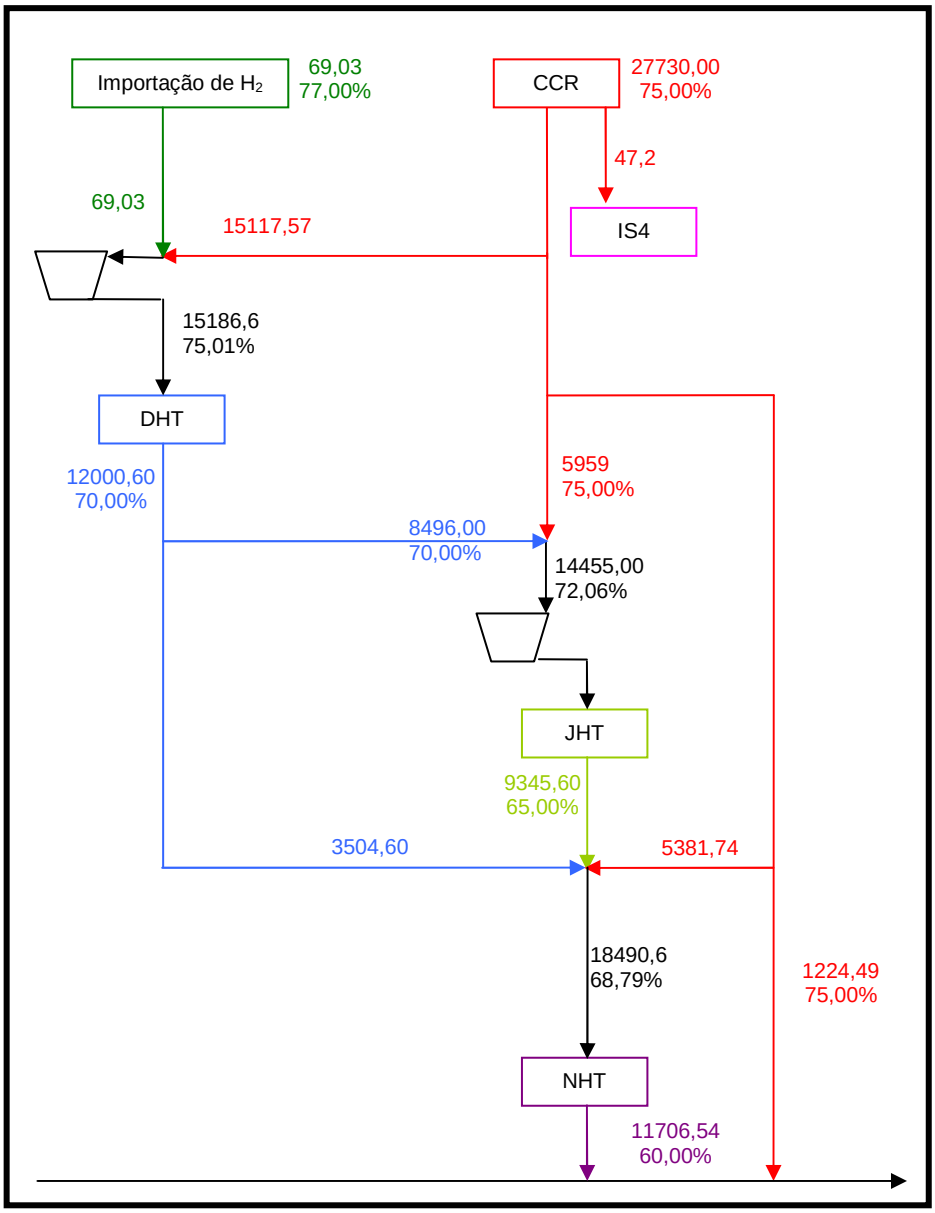

Figura 5.22: Proposta de fluxograma – Estudo de caso 4 – DFH

5.4.6.2 – Análise econômica

Neste item são analisadas as duas redes apresentadas nas Figuras 5.21 e 5.22. Os custos operacionais foram calculados da mesma forma que no segundo estudo de caso cujas equações estão sumarizadas na Tabela 5.15, respeitando a devida conversão de unidades.

Como ressaltado no mapeamento, considerou-se a existência de dois compressores de reciclos originais na planta para atender às condições operacionais, de forma que nenhum custo de investimento com compressores precisou ser realizado.

Os custos operacionais das redes sintetizadas encontram-se na Tabela 5.26. Não foi realizada uma comparação com a rede atual, uma vez que o fluxograma da mesma não estava disponível.

Tabela 5.26: Custos das redes – Estudo de caso 4

	Custos Operacionais (U$ milhões/ ano)	
	Rede ACH	***Rede DFH***
Hidrogênio	0,04	0,04
Combustível	-5,59	-5,59
Compressão	0,10	0,10
Total	-5,45	-5,45

Os custos da rede gerada pelo DFH e da rede gerada heurísticamente pela meta de consumo da **Análise de Cascata de Hidrogênio** são praticamente idênticos, diferindo em poucos dólares devido à pequena diferença na concentração de hidrogênio na corrente de combustível.

Novamente, dada a maior facilidade de geração de redes com o DFH e o comportamento econômico semelhante, é justificável a preferência pelo **Diagrama de Fontes de Hidrogênio**.

5.5 Estudo de caso 5

5.5.1 – Definição do objetivo

O objetivo deste último estudo de caso consiste na comparação entre duas possibilidades de tecnologias de purificação (membrana de separação e PSA).

5.5.2 – Mapeamento

Este estudo de caso é proposto em Foo e Manan (2006) como uma adaptação do problema de Alves e Towler (2002) já apresentado no Capítulo 4. Os dados operacionais são idênticos àqueles presentes nas Tabelas 4.1 e 4.2, bem como todas as considerações ali existentes.

São considerados dois possíveis processos de purificação. O primeiro trata de uma membrana de separação de gás com uma recuperação de hidrogênio de 95%, produzindo uma corrente com concentração de hidrogênio de 98%. O segundo processo é uma unidade PSA com uma recuperação de hidrogênio de 90% e capacidade de produção de uma corrente a 99,9%.

5.5.3 – Fluxograma do processo

O fluxograma do processo original é aquele da Figura 4.1, repetido a seguir.

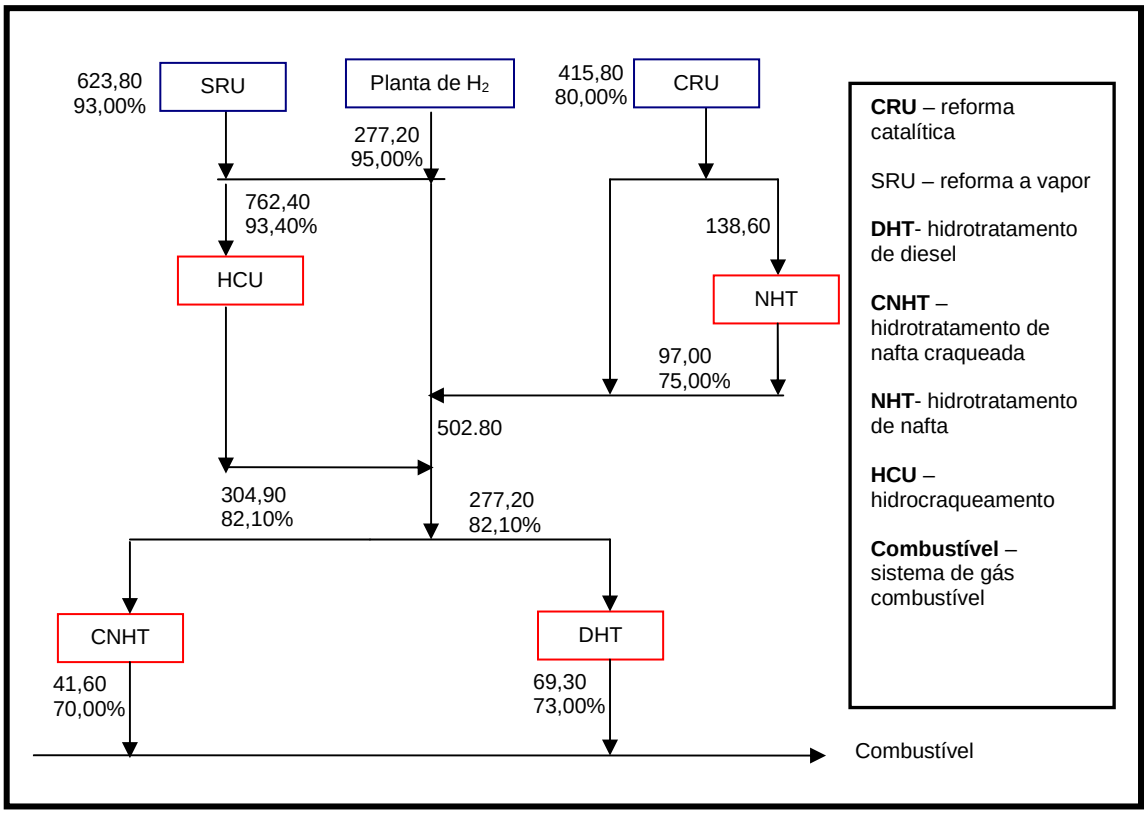

Figura 4.1: Rede de hidrogênio da refinaria hipotética (ALVES e TOWLER, 2002). Os dados representam a vazão total de gás (em mol/s) e a concentração de hidrogênio (mol % H_2).

5.5.4 – Identificação de metas

Considera-se a purificação de 102,52 mol/s da corrente da unidade de hidrotratamento de nafta craqueada (CNHT). A partir do balanço de massa (Equações 5.1 a 5.3) tem-se que a membrana permeável gera uma corrente de purga de 32,95 mol/s com concentração de 10,89% e corrente purificada de 69,57 mol/s com concentração de 98%. Já a unidade de PSA gera uma corrente de purga de 37,87 mol/s com concentração de 18,95% e corrente purificada de 64,65 mol/s com concentração de 99,9%.

5.5.4.1 – Primeira parte

As Tabelas 5.27 e 5.28 fornecem os resultados da **Análise de Cascata de Hidrogênio** presentes em Foo e Manan (2006).

O mínimo consumo de hidrogênio da corrente a 95 mol%H_2 empregando a membrana de separação gasosa é de 196,75 mol/s com vazão de descarte mínima de 30,48 mol/s. Já o mínimo consumo de hidrogênio com PSA é de 200,00 mol/s com vazão de descarte mínima de 33,71 mol/s. Em ambos os casos a localização do *pinch* foi alterada para a concentração da corrente de purga.

Conclui-se que o emprego da membrana de separação gasosa é mais eficiente para esta rede que a unidade PSA. Foo e Manan (2006) explicam que isto se deve à maior recuperação de hidrogênio (95%) gerar uma quantidade adicional de hidrogênio na região de excesso de hidrogênio abaixo do *pinch*.

Não é uma regra geral que processos de purificação com maior recuperação acarretem sempre menor necessidade de importação de hidrogênio, uma vez que a concentração da corrente de produto também possui grande influência para a redução da necessidade de gás na rede.

Tabela 5.27: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 5 – Membrana de separação gasosa

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i$ (mol/s)	$\sum F_j$ (mol/s)	$\sum F_i + \sum F_j$ (mol/s)	F_C (mol/s)	Δm (mol/s)	cum Δm (mol H_2/s)
	98,00			69,57	69,57			
1		3,00				69,57	208,71	
	95,00				F_I =196,75			208,71
2		2,00				266,32	532,65	
	93,00			623,80	623,80			741,36
3		12,39				890,12	11028,65	
	80,61		2495,00		-2495,00			11770,01
4		0,61				-1604,88	-978,97	
	80,00			415,80	415,80			10791,03
5		1,15				-1189,08	-1367,44	
	78,85		180,20		-180,20			9423,60
6		1,28				-1369,28	-1752,67	
	77,57		554,40		-554,40			7670,92
7		2,43				-1923,68	-4674,53	
	75,14		720,70		-720,70			2996,39
8		0,14				-2644,38	-370,21	
	75,00			1940,50	1940,50			2626,18
9		2,00				-703,88	-1407,75	
	73,00			346,50	346,50			1218,43
10		3,00				-357,38	-1072,13	
	70,00		457,40	354,90	354,90			146,31
11		59,11				-2,48	-146,31	
	10,89			32,95	32,95			0,00
12		10,89				F_D=30,48	331,84	
	0.00							331,87
13								

Tabela 5.28: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 5 – PSA

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i$ (mol/s)	$\sum F_j$ (mol/s)	$\sum F_i + \sum F_j$ (mol/s)	F_C (mol/s)	Δm (mol/s)	cum Δm (mol H_2/s)
	99,90			64,65	64,65			
1		4,90				64,65	316,79	
	95,00				F_I =200,00			316,79
2		2,00				264,64	529,28	
	93,00			623,80	623,80			846,07
3		12,39				888,44	11007,79	
	80,61		2495,00		-2495,00			11853,86
4		0,61				-1606,56	-980,00	
	80,00			415,80	415,80			10873,86
5		1,15				-1190,76	-1369,37	
	78,85		180,20		-180,20			9504,48
6		1,28				--1370,96	-1754,83	
	77,57		554,40		-554,40			7749,66
7		2,43				--1925,36	-4678,62	
	75,14		720,70		-720,70			3071,04
8		0,14				-2646,06	-370,45	
	75,00			1940,50	1940,50			2700,59
9		2,00				-705,56	-1411,12	
	73,00			346,50	346,50			1289,47
10		3,00				-359,06	-1077,18	
	70,00			354,90	354,90			212,29
11		51,05				-4,16	-212,29	
	18,95			37,87	37,87			0,00
12		18,95				F_D=33,71	638,83	
	0.00							638,83
13								

5.5.4.2 – Segunda parte

O DFH de ambas as análises estão representados nas Figuras 5.23 e 5.24.

O mínimo consumo de hidrogênio da corrente a 95% empregando a membrana de separação gasosa é de 197,51 mol/s com vazão de descarte de 32,95 mol/s. Já o mínimo consumo de hidrogênio com PSA é de 201,40 mol/s com vazão de descarte de 37,87 mol/s. Em ambos os casos os *pinch* está na concentração de purga do purificador (10,89 mol% H_2 e 18,95 mol% H_2).

O consumo calculado pelo DFH, em relação à meta calculada pela Análise de Cascata de Hidrogênio, é 0,4% inferior quando o purificador é membrana de separação gasosa e 0,7% superior quando o purificador é PSA. Já o descarte é 8,1% superior no primeiro caso e 12,3% superior no segundo caso.

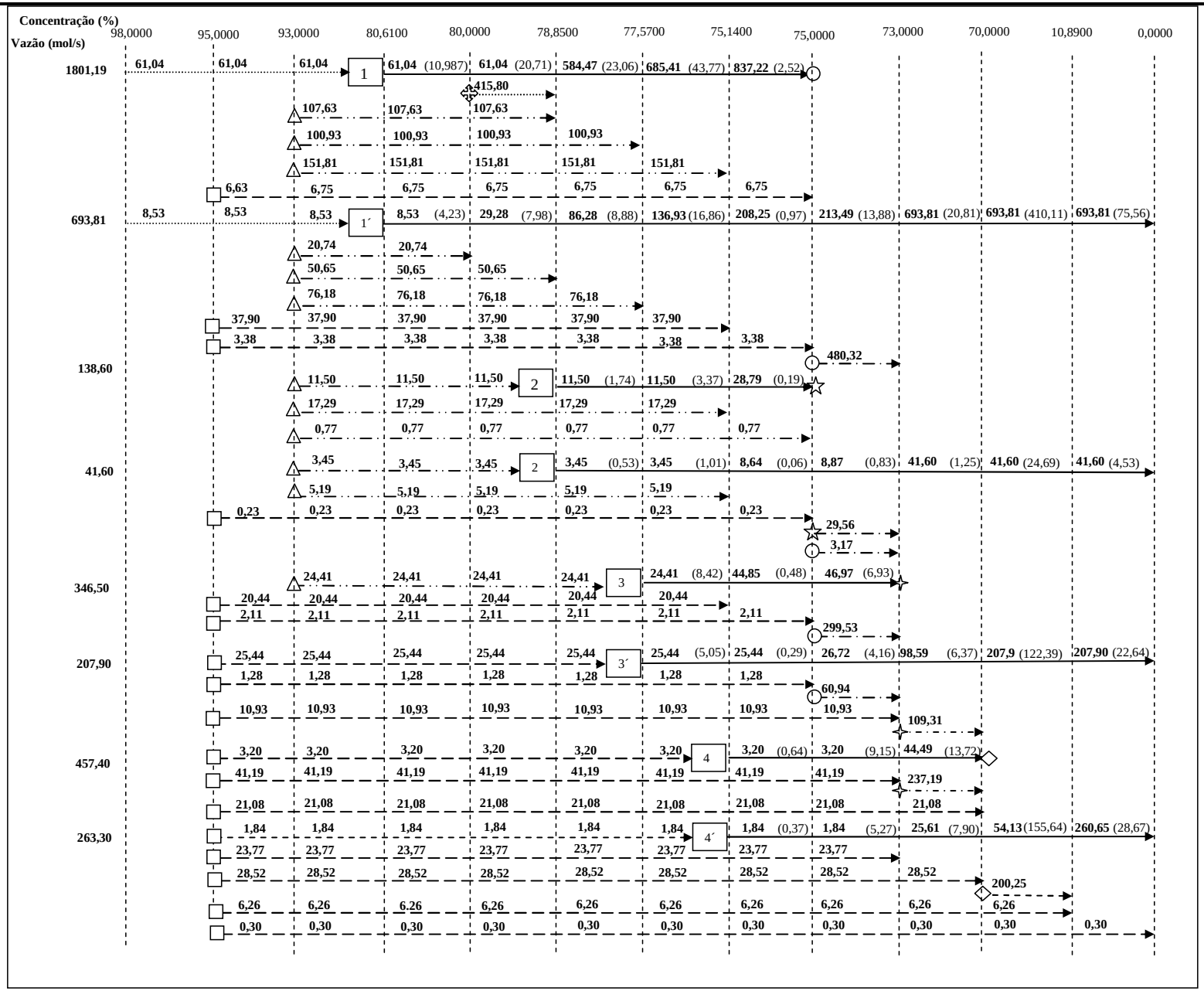

Figura 5.23: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 5 – Membrana de separação gasosa

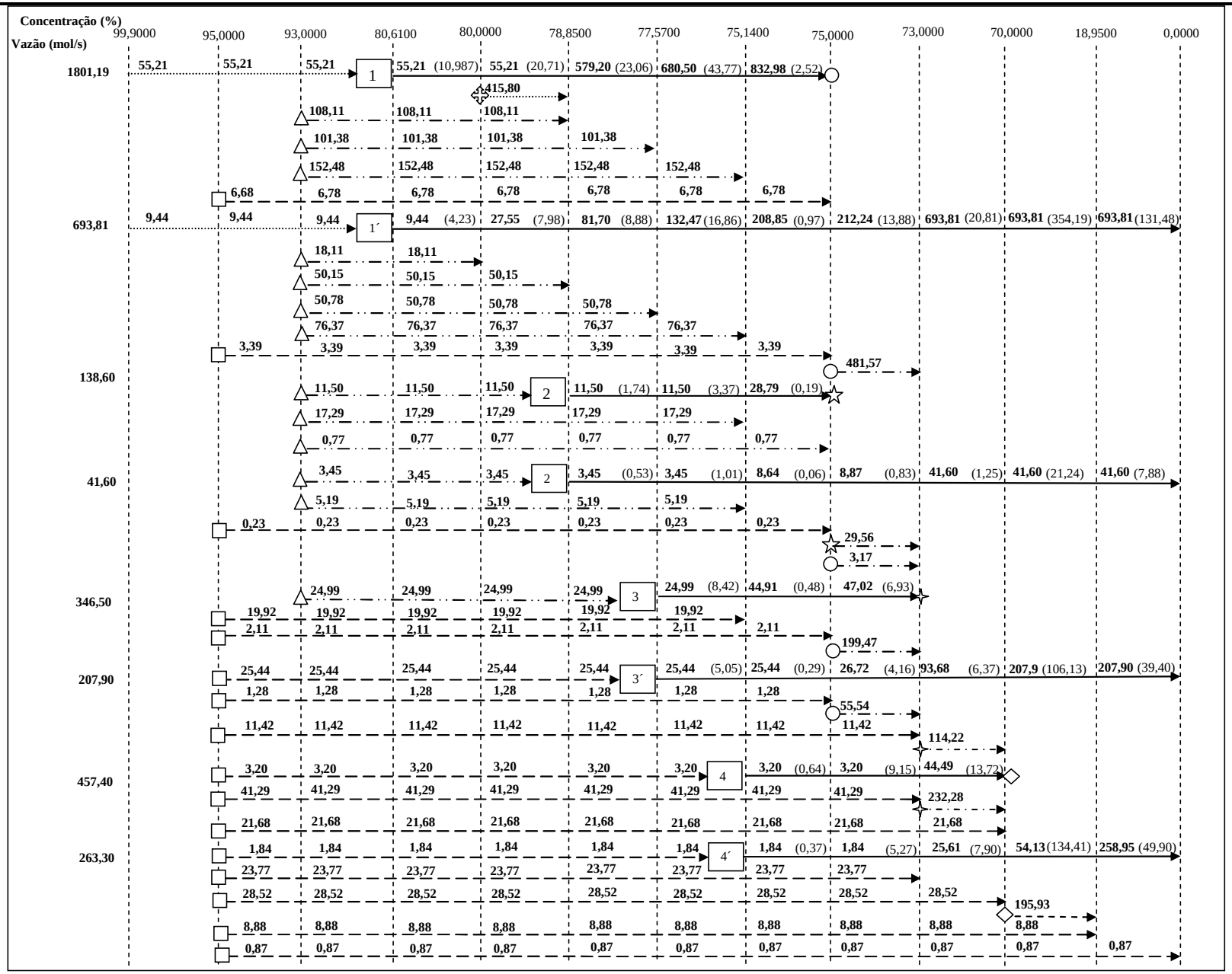

Figura 5.24: Diagrama de Fontes de Hidrogênio – Estudo de caso 5 – PSA

5.5.5 – Otimização individual

Tendo em vista o objetivo deste estudo de caso não é necessária a proposta de otimizações dos processos.

5.5.6 – Otimização global

Neste último estudo de caso não foi efetuada a síntese da rede. A avaliação econômica reside apenas na análise da escolha das alternativas de tecnologias de purificação.

A Tabela 5.29 apresenta as equações empregadas para esta avaliação. Novamente simplificou-se o cálculo do valor combustível do hidrogênio e não foram considerados custos de novas tubulações e compressores.

Tabela 5.29: Dados para cálculos de custos – Estudo de caso 5

Hidrogênio	$U\$ = 2000 / MMscfd$	HALLALE e LIU (2001)
PSA[1]	$kU\$ / h = 18,04 + \frac{0,2364}{y_{e,pur} R} F(kmol / h)$	TOWLER *et al.* (1996)
Membrana[1,2]	$kU\$ / dia = 0,04935 + \frac{0,06015}{p\left(\frac{y_{e,pur} - y_{purga,pur}}{\ln\left(y_{e,pur} / y_{purga,pur}\right)}\right) - y_{s,pur}} F(MMscfd)$	TOWLER *et al.* (1996)
Valor combustível	$C_{comb} = U\$0.5 / Mscf$	TOWLER *et al.* (1996)

[1] A equação engloba tanto o custo de capital quanto o custo operacional de recuperação do hidrogênio.
[2] r é a razão de pressões no processo de membranas e foi considerada igual a 6 (TOWLER *et al.*, 1996).

Os custos foram anualizados seguindo as mesmas considerações apresentadas no terceiro estudo de caso. Assim, o valor combustível de hidrogênio anualizado para 2001 foi de U$0,56/Mscf. A equação para cálculo do custo de purificação ficou 21,56 + $(0,28/y_{s,pur}R)F$(kU$/h – base 2001) e a equação para o cálculo da purificação por membrana ficou 0,059 + $(0,07/(p((y_{s,pur}- y_{purga,pur})/\ln(y_{s,pur}- y_{purga,pur}))-y_{s,pur})F$ (kU$/dia – base 2001).

Na Tabela 5.30 estão os resultados dos cálculos efetuados, permitindo uma comparação dos custos das opções em análise.

Tabela 5.30: Custos operacionais das redes acrescidos da aquisição do purificador – Estudo de caso 5

Custos (U$ milhões/ ano)					
	Rede existente	***Rede Cascata***		***Rede DFH***	
		PSA	Membrana gasosa	PSA	Membrana gasosa
Hidrogênio	14,83	10,70	10,52	10,83	10,57
Combustível	-1,66	-0,50	-0,46	-0,57	-0,49
Purificação	-	1,60	0,37	1,60	0,37
Total	13,17	11,79	10,44	11,86	10,44

Observa-se que em ambas as técnicas de identificação de metas de mínimo consumo, a escolha da membrana de separação gasosa como tecnologia de purificação apresentou-se mais vantajosa. A diferença de custos se deu, principalmente, pelo investimento com a compra do purificador.

Independentemente da técnica de análise de metas, o emprego de um purificador mostrou-se atrativo visto que o consumo do suprimento externo é reduzido significativamente.

5.6 Considerações finais

Em muitas ocasiões a meta calculada pelo DFH é bastante similar, ou idêntico, ao mínimo consumo calculado pela metodologia Análise de Cascata de Hidrogênio, já bem estabelecida na literatura. Entretanto, usualmente o descarte calculado é maior.

Em alguns estudos a rede gerada pelo DFH possui um custo inferior às demais redes, ainda que as redes evoluídas não apresentem discrepância de resultados de custos tão acentuada. Conforme dito anteriormente, é importante notar a maior facilidade de geração de redes com o DFH, já que a síntese da rede já está pronta com o cálculo da meta de mínimo consumo. Com as redes apresentando comportamento econômico similar, é, pois, justificável a preferência pelo Diagrama de Fontes de Hidrogênio.

Em relação à escolha da melhor alternativa de suprimento de hidrogênio, a análise econômica não forneceu resultados suficientes para a opção por uma corrente com uma ou outra concentração. Portanto, neste caso, é mais interessante avaliar outros aspectos como logística e impactos ambientais. Sob a ótica ambiental, sugere-se a realização de uma comparação entre as vantagens obtidas na redução da vazão de entrada no sistema e aquelas derivadas da substituição pelo hidrogênio no sistema combustível.

Quanto à alocação de um purificador na rede, percebeu-se que a purificação de uma corrente fonte de hidrogênio abaixo do *pinch* significou redução no consumo de hidrogênio em relação ao fluxograma base e redução nos custos, inclusive considerando a aquisição do equipamento.

Em relação à escolha de alternativa de purificadores, observa-se que em ambas as técnicas de identificação de metas a escolha da membrana de separação gasosa como tecnologia de purificação apresentou-se mais vantajosa. A diferença de custos se deu, principalmente, pelo investimento com a compra do purificador.

Conforme ressaltado no capítulo anterior, não foram realizados estudos relativos à cinética das reações de hidrogenação dos processos considerando-se transferência de massa linear independente das concentrações. A metodologia admite, entretanto que, como as

concentrações das correntes são sempre na ordem ou superiores a 60 mol%H_2, as impurezas inseridas no reator junto com a corrente de hidrogênio não interferem na cinética das reações.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Sugestões

O desenvolvimento sustentável aspirado pela sociedade nas últimas décadas acarretou alterações nas estratégias industriais, exigindo uma adaptação das empresas às novas especificações de produtos e emissões de poluentes.

Novos marcos legais, decorrentes da maior conscientização sobre a qualidade do ar, estimularam as refinarias a realizarem investimentos na busca por redução dos níveis de emissão de poluentes dos processos e, principalmente, por combustíveis de "queima limpa". Com isso, aumentou a importância da demanda de hidrogênio como utilidade nos processos.

O hidrogênio tende a ser amplamente empregado em processos que visam a redução do teor de enxofre nas correntes, a melhoria da qualidade dos produtos e o refino de cargas mais pesadas. Contudo, é possível observar que o controle sobre os teores de hidrocarbonetos aromáticos na gasolina vem limitando as fontes tradicionais de hidrogênio nos processos de refino. Além disso, a produção de hidrogênio causa aumento na emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, necessitando, portanto, de um gerenciamento efetivo de sua utilização. Entretanto, atualmente este gerenciamento é conduzido de forma desestruturada identificada pela ausência de propostas sistematizadas na literatura.

Esta pesquisa teve como objetivo apresentar o Diagrama de Fontes de Hidrogênio (DFH), uma nova metodologia de análise para cálculo da meta de mínimo consumo de hidrogênio em refinarias. Essa estruturação pode atenuar o esforço do engenheiro de processos e obter uma economia de hidrogênio na planta de refino. Assim, reduzem-se os

custos associados a sua produção, à emissão de poluentes e ainda, alcançam-se novas especificações de combustíveis atendendo à exigência ambiental utilizando um nível mínimo de investimento de capital.

Após a consolidação do procedimento de gerenciamento da rede de distribuição de hidrogênio em refinarias, incluindo a implementação do DFH dentro da metodologia, foi possível chegar às seguintes conclusões:

i. obtenção de resultados similares ou idênticos aos calculados pela Análise de Cascata de Hidrogênio (MANAN e FOO, 2003), bem fundamentada na literatura;
ii. grande facilidade de síntese de redes, que apresentam comportamento econômico similar às redes geradas heuristicamente (partindo apenas da meta de consumo de hidrogênio);
iii. necessidade da avaliação de outros aspectos como logística e impactos ambientais e não apenas aspectos econômicos para definição da melhor alternativa de suprimento de hidrogênio na rede;
iv. redução no consumo de hidrogênio em relação ao fluxograma original e redução nos custos (inclusive considerando a aquisição do equipamento) através da purificação de uma corrente fonte de hidrogênio localizada abaixo do ponto de estrangulamento do sistema (*pinch*);
v. vantagem no emprego de um purificador com redução do consumo do suprimento externo.

Ao longo do desenvolvimento da dissertação foi constatado que todas as metodologias que empregam os conceitos da Tecnologia *Pinch* são úteis para propostas conceituais. Possuem, entretanto, algumas limitações quando aplicadas a sistemas reais tais como não levarem em conta as pressões das correntes e outras restrições da rede.

As técnicas de identificação de metas de consumo existentes na literatura não podem ser utilizadas em sistemas com múltiplas impurezas. São considerados apenas o fluxo e a concentração de hidrogênio nas correntes e não são incorporadas outras restrições práticas importantes como pressão, segurança, operabilidade, *layout* e custo de capital. Propôs-se a evolução das redes geradas pelo DFH para atender a algumas restrições da rede (como

pressão das correntes e manutenção de pressão parcial constante na entrada dos equipamentos).

Para o aprimoramento da metodologia proposta, algumas lacunas podem ser preenchidas através das seguintes sugestões para trabalhos futuros:

i. desenvolvimento de um modelo de otimização e análises de segurança e controlabilidade (adequadas à rede de distribuição de hidrogênio);
ii. avaliação da influência de impurezas nas correntes com ampliação da metodologia para o caso de múltiplos contaminantes;
iii. inserção de uma análise de impactos ambientais relacionada a cada proposta de rede e elaboração de um estudo de impactos de parâmetros ambientais nos custos operacionais;
iv. aplicação da metodologia para os demais processos onde o hidrogênio se faz presente, como na síntese de amônia, no tratamento de metais e em finalidades energéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Processos de refinação**. Rio de Janeiro: Petrobras/Serec/Cen-Sud, 2001.

ALMUTLAQ, A.M.; KAZANTZI; EL-HALWAGI, M.M. "An algebraic approach to targeting waste discharge and impure fresh usage via material recycle/reuse networks". *Clean Technology Environmental Policy*. v. 7, p. 294-305, 2005.

ALVES, J.J. **Analysis and design of refinery hydrogen distribution systems**. Tese – Department. of Process Integration, University of Manchester. Machester, 1999. *Apud* ALVES, J.J., TOWLER, G.P. "Analysis of refinery hydrogen distribution systems". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 41, p .5759-5769, 2002.

ALVES, J.J.; TOWLER, G.P. "Analysis of refinery hydrogen distribution systems". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 41, p. 5759-5769, 2002.

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. "Tarifas médias por classe de consumo / região". Disponível em: <http://www.aneel.gov.br>. Acesso em: 17 abr. 2009.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. "Dados estatísticos". 2009. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Processamento_de_Petroleo_b.xls>. Acesso em: 28 mai. 2009.

ASANTE, N.D.K.; ZHU, X.X. "An automated approach for heat exchanger network retrofit featuring minimal topology modifications". *Computers and Chemical Engineering*. v. 20 (Suppl.), p. 7-12, 1996. A*pud* QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P., "Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental", *In*: MELO Jr., P.A. (Org.). **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Rio de Janeiro: e-papers, 2005. (Série Escola Piloto de Engenharia Química, PEQ/COPPE/UFRJ).

AZEVEDO, C. A. L.; KAYANO, C. A. S.; ABREU, G. M. *et al*. **Reutilização de efluentes líquidos de uma refinaria de petróleo**, Trabalho de Conclusão de Curso (Pós-Graduação

em Engenharia do Controle Ambiental) – Centro Superior de Aperfeiçoamento Profissional, Fundação Armando Álvares Penteado. São José dos Campos, 1999.

BANDYOPADHYAY, S. "Source composite curve for waste reduction". *Chemical Engineering Journal*. v. 125, p. 99-110, 2006.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. "Taxas de Câmbio". Disponível em: <http://www4.bcb.gov.br/?TXCONVERSAO>. Acesso em 17 abr. 2009.

BEALING, C.; HUTTON. D. "Hydrogen-Pinch analysis: widely used to reduce utility costs, pinch analysis can also help manage hydrogen at refineries and petrochemical complexes ". *Chemical Engineering*. v. 109, no. 5, p. 56-61, 2002.

BORGES, J. L. **Gerenciamento de Sistemas de Distribuição de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo**. Projeto de Final de Curso (Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

BRESCIANI, A. E.; ALVES, R. M. B.; GUARDANI, R. *et al*. "Água nas indústrias: otimização do uso e reuso". *Revista Brasileira de Engenharia Química.* v. 22, no. 3, p. 18-23, 2006.

BRIONES, V.; KOKOSSIS, A. "A new approach for the optimal retrofit of heat exchanger networks". *Computers and Chemical Engineering* v. 20 (Suppl.), p. 43-48, 1996. A*pud* QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. "Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental". In: MELO Jr., P. A. (Org.). **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Rio de Janeiro: e-papers, 2005. (Série Escola Piloto de Engenharia Química, PEQ/COPPE/UFRJ).

BUREAU OF LABOUR STATISTICS. "CPI inflation calculator". Disponível em: <http://www.bls.gov/bls/inflation.htm>. Acesso em 31 jul. 2009.

COELHO, A. C. D. **Avaliação da aplicação da metodologia de produção mais limpa UNIDO/UNEP no setor de saneamento – estudo de caso: EMBASA S. A.**, Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2004.

CASTRO, P., MATOS, H., FERNANDES, M.C., PEDRO NUNES, C., "Improvements for mass-exchange networks design", *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 1649-1665, 1999.

COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO. **Nosso Futuro Comum**, Rio de Janeiro: FGV, 1988.

DEL GRANDE, M. H. **Racionalização do uso de água na indústria de celulose - o caso Bahia Pulp**, Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2004.

DOTY, F. D. "A realistic look at hydrogen price projections". Doty Scientific, Inc. Columbia, SC: Mar, 2004. Disponível em: <www.dotynmr.com/PDF/Doty_H2Price.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2009.

DOZENA, E. C. **Poluição Atmosférica: uma análise crítica da legislação ambiental aplicada à indústria**. Monografia (Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2000.

EL-HALWAGI, M. M.; GABRIEL, F.; HARELL, D. "Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 42, p. 4319-4328, 2003.

EL-HALWAGI, M.M.; MANOUSIOUTHAKIS, V., "Synthesis of mass exchange networks". *American Institute of Chemical Engineering Journal*. v. 35 ,no. 8, p.1233-1244, 1989.

FERNANDEZ, F. A. S.; DUARTE, M. A.; SOBRAL, M. C. **Metodologia para implementação de sistemas de gerenciamento ambiental com ênfase na utilização de tecnologias limpas**. Monografia (Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2000.

FONSECA, A.; SÁ, V.; BENTO, H.; TAVARES, M. L. C.; PINTO, G.; GOMES, L. A. C. N. "Hydrogen distribution network optimization: a refinery case study". *Journal of Cleaner Production*. v. 16, p.1-9, 2008. doi:10.1016/j.jclepro.2007.11.003

FOO, D. C. Y.; MANAN, Z. A. "Setting the minumum utility gas flowrate targets using cascade analysis technique". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 45, p. 5986-5995, 2006.

FOO, D. C. Y; KAZANTZI, V.; EL-HALWAGI, M. M. *et al.* "Surplus diagram and cascade analysis technique for targeting property-based material reuse network". *Chemical Engineering Science*. v. 61, p. 2626-2642, 2006.

GOMES, J.F.S. **Procedimento para a minimização de efluentes aquosos**. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

GOMES, J.F.S.; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. “Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant”. *Journal of Cleaner Production*. v. 15, p. 474-485, 2007.

HALLALE, N. “Burning bright: trends in process integration”. *Chemical Engineering Progress*. July, p. 30-40, 2001.

HALLALE, N.; LIU, F. “Refinery hydrogen management for clean fuels production”. *Advances in Environmental Research*. v. 6, p. 81-86, 2001.

HALLALE, N.; MOORE, I.; VAUK, D. “Hydrogen optimization at minimal investiment”. *REVAMPS and TURNAROUNDS- PTQ*. Spring, p.83-90, 2003.

LINNHOFF, B. *et al.* **User guide on Process Integration for the efficient use of energy**. [S.I.]:The Institution of Chemical Engineers, 1982.

LINNHOFF, B.; AHMAD, S. “Cost optimum heat exchanger networks - I – minimum energy and capital using simple models for capital cost”. *Computers and Chemical Engineering*. 14(7), 729, 1990.

LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. “The pinch design method of heat exchanger networks”, *Chemical Engineering Science*. v. .38, no.5, p. 745-763, 1983.

MANAN, Z. A.; FOO, D. C. Y. “Setting targets for water and hydrogen networks using cascade analysis”. In: AIChE ANNUAL MEETING. San Francisco, 2003.

MANN, J. G.; LIU, Y. A. **Industrial water reuse and wastewater minimization.** USA: McGraw-Hill, 1999.

MARBÁN, G., VALDÉS-SOLÍS, T. “Towards the hydrogen economy?”. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 32 no. 12, p. 1625-1637, 2007. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.12.017.

MARECHAL, F.; KALITVENTZEFF, B. “Targeting the minimum cost of energy requirements: a new graphical technique for evaluating the integration of utility systems”. *Computers and Chemical Engineering*. v. 20 (Suppl.), p. 225-230, 1996. A*pud* QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P., “Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental”. In: MELO Jr., P.A. (Org.), **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Rio de Janeiro: e-papers, 2005. (Série Escola Piloto de Engenharia Química, PEQ/COPPE/UFRJ).

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MENDONÇA, G. M. **Gestão do conhecimento: um estudo de caso em prevenção de poluição**. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência da Informação) – Instituto de Ciência da Informação, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2002.

MILLER, G. Q.; STÖCKER, J. "Selection of a hydrogen separation process". In: NPRA ANNUAL MEETING. San Francisco, 1989. UOP Technical Papers. UOP3111, 1999. Disponível em: <http://www.uop.com/objects/SelOfHydroSepProc.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2008.

MILLER, G. Q.; STÖCKER, J. "30 years of PSA technology for hydrogen purification". UOP Technical Papers. UOP 2818, 1998. Disponível em: <http://www.uop.com/objects/30YrsPSATechHydPurif.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2008.

MIRRE, R. C. ; BORGES, J. L. ; SANTOS, J. P. L. *et al*. "Análise de redes de distribuição de hidrogênio em refinarias através da técnica de integração de processos". *Petro&Química*, v. 306, ago. 2008.

MIRRE, R. C. **Recuperação e Reúso de água na Indústria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

MOORE, I. "Reducing CO_2 emissions". [S.I.]: Refining. PTQ. Q2, 2005.

PADRÓ, C. E. G.; PUTSCHE, V. "Survey of the economics of hydrogen technologies". National Renewable Energy Laboratory. US Department os Energy. NREL/TP-570-27079. Colorado, 1999. Disponível em: <www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/27079.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2009.

PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de Processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

PERRY, R H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5ª ed. [S.I.]: Guanabara Dois, 1980.

PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 4ª ed. Cingapura: McGraw-Hill, 1990.

PETROBRAS. "Sobre o petróleo". Espaço conhecer Petrobras. 2009. Disponível em: <www2.petrobras.com.br>. Acesso em: 10 mar. 2009.

PHILLIPS, G. “Hydrogen innovative business solutions for 2005 & beyond” In: THE EUROPEAN REFINING TECHNOLOGY CONFERENCE-PROCESS. 1999. Disponível em: <http://www.fosterwheeler.com/publications/tech_papers/oil_gas/hydrog.pdf>. Acesso em 10 mar. 2009.

PILLAI, H. K.; BANDYOPADHYAY, S. “A rigorous targeting algorithm for resource allocation networks”. *Chemical Engineering Science.* v. 62, p. 6212-6221, 2007.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na indústria de celulose e papel: estudo de caso**. Tese (Doutorado em Engenharia)– Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

PORTER, M. E.; VAN DER LINDE, C. “Toward a new conception of the environment-competitiveness relationship”. *Journal of Economic Perspectives*. v. 9, no. 4, p. 97-118, Fall, 1995.

QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. “Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental”; In: MELO Jr., P.A. (Org.), **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Rio de Janeiro: e-papers, 2005. (Série Escola Piloto de Engenharia Química, PEQ/COPPE/UFRJ).

RATAN, S. “Hydrogen management systems”. *KTI Newsletter*. Fall, p. 24–32, 1994. A*pud* HALLALE, N., LIU, F. “Refinery hydrogen management for clean fuels production”. *Op. cit.*

RESSOURCES NATURELLES CANADA. “L´analyse Pinch pour l´utilisation efficace de l´énergie, de l´eau et de l´hydrogène”. 2003. Disponível em: <http://ctec-varennes.rncan.gc.ca>. Acesso em: 15 abr. 2009.

RIIS, T.; HAGEN, E. F.; VIE, P. J. S. e*t al*. “Hydrogen production R&D: priorities and gaps“. Publicação da Agência Internacional de Energia. 2006.

SENTJENS, J.; KERKHOF, F. “Consider validating process data to develop realistic hydrogen balances”. *Hydrocarbon Processing*. July, p. 42-44, 2003.

SMITH, R. “State of the art in process integration”. *Applied Thermal Engineering*. v. 20, p. 1337-1345, 2000.

STUBINITZKY, A.; REIJERKERK, A.J.J. “Know your hydrogen-supply options’. *Chemical Engineering.* April, p. 60-65, 2006.

SZKLO, A.S. **Fundamentos do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

TOWLER, G. P.; MANN, R.; SERRIERE, A. J-L. *et al.* “Refinery hydrogen management: cost analysis of chemically-integrated facilities”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 35, no.7, p. 2378-2388, 1996.

ULLER, A.; PEREIRA, R.; COHEN, B. *et al*. “Capacidade inovativa do segmento de refino”. Nota técnica 07. Projeto Tendências Tecnológicas. [S.I.]: CTPETRO, 2003.

USDE – UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **A national vision of America's transition to a hydrogen economy — to 2030 and beyond**. 2001. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/vision_doc.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2009.

_____. **National hydrogen energy roadmap**. 2002. Disponível em : <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/national_h2_roadmap.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2009.

WANG, Y.P.; SMITH, R. “Waste-water minimization”. *Chemical Engineering Science*. v.49, no. 7, p. 981-1006, 1994.

WHYSALL, M.; PICIOCCIO, K. W. “Selection and revamp of hydrogen purification process”. In: AIChE SPRING MEETING. Houston, 1999. UOP Technical Papers 37e. Disponível em: <http://www.uop.com/objects/SelOfHydroSepProc.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2008.

WORRELL, E.; GALITSKY, C. “Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for petroleum refineries - An ENERGY STAR Guide for energy and plant managers”. U.S. Environmental Protection Agency - Environmental Energy Technologies Division. Fev., 2005. Disponível em: <http://ies.lbl.gov/iespubs/56183.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2009.

ZHAO, Z.; LIU, G.; FENG, X. “New graphical method for the integration of hydrogen distribution systems”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 45, p. 6512-6517, 2006.