# APLICAÇÃO DO DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

**EDUARDO AUGUSTO HENRIQUES FIGUEIREDO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

**ESCOLA DE QUÍMICA**
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**
**2013**

# APLICAÇÃO DO DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

**EDUARDO AUGUSTO HENRIQUES FIGUEIREDO**

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 OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovada por:

_____

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc – Orientador

_____

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc – Orientador

_____

Profa. Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

_____

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

_____

Prof. Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2013

FIGUEIREDO, EDUARDO AUGUSTO HENRIQUES

Aplicação do Diagrama de Fontes de Hidrogênio a Refinarias de Petróleo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xx, 185p., il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2013.

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

1. Hidrogênio. 2. Refinaria. 3. Diagrama de fonte de Hidrogênio.

I. EQ/UFRJ.

II. Aplicação do Diagrama de Fonte de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo

Dedico a todos, que de alguma forma me auxiliaram nessa caminhada.

# AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, em especial minha mãe, Sônia, meu pai, Agostinho Figueiredo e meu irmão Leonardo, pela compreensão, por me ouvirem e pelo incentivo para seguir sempre em frente.

Aos meus orientadores, prof[es] Eduardo Mach e Fernando Pellegrini pelos ensinamentos, e pela oportunidade de colocar mais um tijolo na construção da minha formação enquanto profissional e ser humano. Em especial te agradeço Mach, pela sólida paciência e confiança.

À Joana Borges pela atenção, sugestões e ideias.

À Petrobras, meu gerente e meus colegas de trabalho, pelo apoio, compreensão e liberação em alguns momentos chaves da realização desta Dissertação.

À minha amiga, Aline Rezende, pela ajuda e apoio moral inestimáveis. Muito obrigado por tornar meu trabalho mais consistente!

Ao corpo docente da Escola de Química, esta casa que me proporcionou a formação profissional, onde aprendi tanto, e que agora me deu a oportunidade de fazer o mestrado.

Ao corpo de funcionários da Escola de Química da UFRJ pela atenção e esclarecimentos pertinentes.

Aos meus professores ainda do meu colégio Instituto Guanabara, por terem me proporcionado a formação essencial. Em especial agradeço ao professor Victor Nótrica por todas as demonstrações de confiança.

Aos meus amigos do GG pela boa companhia, momentos de descontração e por me fazerem lembrar que eu precisava seguir em frente e concluir mais esta etapa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida durante os primeiros meses deste trabalho

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.

**APLICAÇÃO DO DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO**

EDUARDO AUGUSTO HENRIQUES FIGUEIREDO

MAIO, 2013

ORIENTADORES: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

A presente Dissertação trata da redução do consumo de gás hidrogênio em refinarias de petróleo visando, sobretudo, a redução dos seus custos operacionais . Legislações ambientais gradativamente mais restritas, processamento de petróleos mais pesados e busca por maior rendimento de produtos de maior valor agregado são as principais forças motrizes do processo de aumento da utilização do $H_2$ nas operações de refino nos últimos anos. A intenção básica do estudo desenvolvido foi aplicar o método Diagrama de Fontes de Hidrogênio (DFH), apresentado por Borges (2009), em um conjunto de cenários típicos de uma refinaria de petróleo, propondo análises pertinentes nas redes de distribuição de hidrogênio, e modificações na metodologia visando aperfeiçoar/aumentar, sobretudo, a sua aderência física e estruturar uma avaliação econômica mais robusta. O DFH é um método algébrico baseado em heurísticas. No primeiro estudo de caso avaliou-se o impacto da variação da vazão a ser purificada (regenerada) no custo operacional, sem para tanto, alterar a metodologia e concluiu que se trata de uma análise fundamental. No segundo estudo de caso foi considerado o gradiente de pressão como uma restrição adicional. Isto gerou a necessidade de se propor ajustes na metodologia DFH, a qual considerava como restrição apenas o gradiente de concentração. A consideração da pressão além de ter o impacto no aumento da aderência física da solução proposta permitiu que fosse estruturada uma avaliação econômica mais robusta tendo em vista que foi possível avaliar todo o conjunto de compressores associado à rede de $H_2$. No terceiro estudo de caso foi avaliada mais uma questão pertinente para uma refinaria. Avalia-se o uso de gases de purga e residuais das unidades da rede de $H_2$ como carga da planta de $H_2$ em substituição parcial ou integral do gás natural. Os resultados apontam que a substituição na rede e condições avaliadas não apresenta vantagem técnico-econômico.

Palavras-chave: Hidrogênio, Refinaria, Diagrama de Fontes de Hidrogênio.

Abstract of Thesis presentes 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.

**Application of Hydrogen Source Diagram to Oil Refineries**

EDUARDO AUGUSTO HENRIQUES FIGUEIREDO

MAY, 2013

ADVISORS: Eduardo Mach Queiroz and Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

The present work deals with the reduction of the hydrogen gas consumption in oil refineries aiming to the reduction of their operation costs. Gradually more stringent clean fuel regulations, increasing higher value-added products demand and increasingly heavy crude supply are the main driving forces of the increasing demand of hydrogen in refineries. This work aims to apply the Hydrogen Source Diagram (HSD), presented by Borges (2009), in some typical scenarios of refineries, specifically in their hydrogen distribution systems and to propose some amendments to the methodology in order to increase its physical adherence and to improve its economic evaluation. The first case study evaluated the flow variation of a stream that may be purified and its impacts in the operational cost of the hydrogen network, without any amendments of the original HSD methodology. The conclusion is that this variable has a considerable impact on the operational cost. The second case study has the purpose of considering the pressure constrain, and so it was necessary to improve some amendments in the HSD methodology. This feature was important because the physical adherence and the performance of the economical evaluation were the most important critical points of the original method, and of the heuristic algebraic and graphical methods in generally. The last case study evaluates an important question that has been discussed in the literature: the off gases of the hydrogen based units can be used for feedstock of a steam reformer in addition to the fuel system, substituting partial or in totality the natural gas, the most common hydrogen plant feedstock. The argument is a supposed economic gain with this change. The results indicate that in the example studied with the economical parameters considered, the change of feedstock didn’t represent neither economical nor technically an interesting choice.

Keywords: Hydrogen, Refinery and Hydrogen Source Diagram

# SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução ..... 1

1.1. Usos do Gás Hidrogênio ..... 1

1.2. Panorama da Indústria de Refino ..... 6

Capítulo 2. Objetivos Gerais e Justificativas do Trabalho ..... 11

2.1. Visão Geral ..... 11

2.2. Estrutura da Dissertação ..... 12

Capítulo 3. Principais Processos Envolvidos na Rede de Distribuição de Hidrogênio de uma Refinaria de Petróleo ..... 14

3.1. Desafios da Indústria do Refino ..... 14

3.2. Restrições Ambientais ..... 18

3.2.1. União Europeia (UE) ..... 19

3.2.2. EUA ..... 20

3.2.3. Brasil ..... 22

3.3. Processos de uma Rede de Hidrogênio em uma Refinaria de Petróleo ..... 23

3.3.1. Processos de Hidrorrefino ..... 23

3.3.2. Reforma Catalítica ..... 31

3.4. Produção de Hidrogênio ..... 33

3.4.1. Visão Geral da Unidade de Reforma a Vapor ..... 33

3.4.2. Pré-Tratamento ..... 38

3.4.3. Forno Reformador ..... 38

3.4.4. Reator de *Shift* ..... 39

3.4.5. Purificação ..... 39

Capítulo 4. Revisão dos Métodos Propostos na Literatura para Gerenciamento de Redes de Hidrogênio 40

4.1. Integração de Processos ..... 40

4.2. Revisão Bibliográfica ..... 45

4.2.1. Considerações finais sobre a revisão bibliográfica ..... 52

Capítulo 5. Metodologia ..... 53

5.1. Principais Etapas da Metodologia ..... 53

5.1.1. Construção da Tabela de Oportunidades ..... 53

5.1.2. Tabela de Operações e Cálculo de Transferência de Massa de Cada Operação ..... 55

5.1.3. Definição dos Intervalos de Concentração de $H_2$ no Processo ..... 56

5.1.4. Representação das Operações no Diagrama, Escolha das Correntes e Cálculo da Vazão Necessária ..... 56

5.1.5. Construção da Tabela de Requisitos de cada Processo ..... 60

5.1.6. Definição da Distribuição das Correntes pela Rede de Compressores ..... 61

5.2. Considerações Finais sobre a Metodologia ..... 64

Capítulo 6. Estudos de Caso ..... 66

6.1. Primeiro Estudo de Caso ..... 67

6.1.1. Objetivos do Estudo ..... 67

6.1.2. Dados do Estudo ..... 67

6.1.3. Descrição do Estudo ..... 68

6.1.4. Conclusões ..... 90

6.2. Segundo Estudo de Caso ..... 97

6.2.1. Objetivos do Estudo ..... 97

6.2.2. Dados do Estudo ..... 97

6.2.3. Descrição do Estudo ..... 100

6.3. Terceiro Estudo de Caso ..... 150

6.3.1. Objetivos do Estudo ..... 150

6.3.2. Dados do Estudo ..... 150

6.3.3. Descrição do Estudo ..... 154

6.3.4. Análise Econômica dos Cenários ..... 167

6.4. Análise dos Resultados – Estudo de Casos 3 ..... 169

Capítulo 7. Conclusões e Recomendações ..... 174

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Possíveis rotas para o uso do $H_2$ como vetor energético..... 5
Figura 1.2 – Demanda setorial de hidrogênio..... 6
Figura 1.3 – Consumo energético por fonte nos anos 2010 e 2011 ..... 7
Figura 1.4 – Projeções de consumo de energia primária e consumo de derivados de petróleo (*BP Energy Outlook 2030)*..... 7
Figura 1.5 – Países membros da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) ..... 8
Figura 1.6 – Projeções para a demanda por energia primária..... 9
Figura 1.7 – Projeções de consumo de combustíveis líquidos por região ..... 9
Figura 1.8 – Projeções para o consumo de derivados e produção de petróleo ..... 10
Figura 3.1 – Evolução do perfil de derivados e do consumo de $H_2$ em refinarias de petróleo ..... 16
Figura 3.2 – Esquema de processo de uma refinaria moderna (alta conversão). ..... 17
Figura 3.3 – Participação % típica nos custos operacionais de uma operação de HCC. ..... 18
Figura 3.4 – Evolução da especificação do teor de enxofre no Brasil ..... 23
Figura 3.5 – Quadro com as principais reações de hidrorrefino ..... 24
Figura 3.6 – Faixas de temperatura e pressão de processos típicos de uma refinaria ..... 25
Figura 3.7 – Fluxograma simplificado de uma unidade de hidrotratamento de derivados..... 28
Figura 3.8 – Diagrama de blocos de um esquema de aproveitamento do gás de purga ..... 30
Figura 3.9 – Visão geral de uma unidade de reforma a vapor ..... 33
Figura 3.10 – Alternativa de aproveitamento do gás de purga na reforma a vapor ..... 36
Figura 3.11 – Valor do gás de refinaria em diferentes aplicações, expressos como uma porcentagem do valor do gás natural..... 37
Figura 3.12 – Esquema de processo utilizando a purificadora $CO_2$LDsep..... 37
Figura 3.13 – Diagrama simplificado do processo absorção química de $CO_2$ com MEA..... 39
Figura 4.1 – Rede de hidrogênio e exemplos de opções de otimização ..... 42
Figura 4.2 – Exemplo de uma curva composta de hidrogênio (perfil de pureza de $H_2$) das fontes e sumidouros de uma rede de $H_2$ ..... 43
Figura 4.3 – Exemplo de um gráfico de suprimento de $H_2$ ..... 44
Figura 4.4 – Exemplo de situação de estrangulamento com o aparecimento do *pinch*..... 44
Figura 4.5 – Exemplo de superestrutura..... 46
Figura 4.6 – Apresentação ilustrativa de um gráfico de perfil de pressão..... 49
Figura 5.1 – Localização da fonte e consumidor em uma típica operação de hidrorrefino..... 54
Figura 5.2 – Apresentação ilustrativa de um segmento de um DFH..... 56
Figura 5.3 – Apresentação ilustrativa de uma tabela de requisitos ..... 61
Figura 5.4 – Apresentação ilustrativa de tabela com as correntes que necessitam de compressão..... 62
Figura 6.1 – Estrutura genérica da *material cascade* e da *load cascade*..... 71
Figura 6.2 – Esquemático da unidade purificadora..... 71
Figura 6.3 – Matriz montada para resolução do problema de programação linear utilizando o *solver* ..... 74
Figura 6.4 – Diagrama de fontes de hidrogênio do grupo 1 (primeiro estudo de caso) ..... 77
Figura 6.5 – Diagrama de fontes de hidrogênio do grupo 2, cenário 1 (primeiro estudo de caso) ..... 81
Figura 6.6 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 2, cenário 2 (primeiro estudo de caso)..... 83
Figura 6.7 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 2, cenário 3 (primeiro estudo de caso)..... 84
Figura 6.8 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 3, cenário 1 (primeiro estudo de caso)..... 87
Figura 6.9 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 3, cenário 2 (primeiro estudo de caso)..... 88
Figura 6.10 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 3, cenário 3 (primeiro estudo de caso)..... 89

Figura 6.11 – Curvas de COp e consumo de $H_2$ em função da vazão de entrada da PSA e do Custo relativo (CR) ..... 92
Figura 6.12 – Curvas de COp e consumo de $H_2$ – Comparação entre DFH e Ng ..... 96
Figura 6.13 – Diagrama de blocos da rede original (segundo estudo de caso) ..... 98
Figura 6.14 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 1 (segundo estudo de caso) .....103
Figura 6.15 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 2 (segundo estudo de caso) .....119
Figura 6.16 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 3 (segundo estudo de caso) .....129
Figura 6.17 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 4 (segundo estudo de caso) .....138
Figura 6.18 – Análise de custos de operação anual todos os cenários (segundo estudo de caso).....145
Figura 6.19 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 5 (segundo estudo de caso) .....148
Figura 6.20 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 6 (segundo estudo de caso) .....149
Figura 6.21 – Rede de hidrogênio original (terceiro estudo de caso) .....151
Figura 6.22 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 1 (terceiro estudo de caso) .....158

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais setores e usos de $H_2$ como insumo industrial ..... 6
Tabela 3.1 – Capacidade instalada mundial de produção de hidrogênio em refinarias ..... 14
Tabela 3.2 – Preços de referência de dois tipos de diesel comercializados no mercado do golfo ..... 15
Tabela 3.3 – Principais contaminantes e seus efeitos prejudiciais ..... 16
Tabela 3.4 – Faixa típica de consumo de hidrogênio em unidades de hidrocraqueamento ..... 18
Tabela 3.5 – Evolução das especificações de gasolina na União Européia ..... 20
Tabela 3.6 – Limites de teor de enxofre em óleo bunker ..... 21
Tabela 5.1 – Exemplo de tabela de oportunidades ..... 54
Tabela 5.2 – Exemplo de uma tabela de operações ..... 55
Tabela 5.3 – Exemplo de tabela de distribuição de correntes pelos compressores da rede ..... 63
Tabela 6.1 – Classificação das unidades de processo ..... 67
Tabela 6.2 – Tabela de oportunidades (primeiro estudo de caso) ..... 68
Tabela 6.3 – Estrutura da análise (grupos e cenários avaliados) ..... 69
Tabela 6.4 – Tabela de operações do primeiro estudo de caso ..... 75
Tabela 6.5 – Parâmetros do sistema de purificação (grupo 2, cenário 1) ..... 78
Tabela 6.6 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 2, cenário 2 (primeiro estudo de caso) ..... 82
Tabela 6.7 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 2, cenário 3 (primeiro estudo de caso ) ..... 82
Tabela 6.8 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 3, cenário 1 (primeiro estudo de caso) ..... 85
Tabela 6.9 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 3, cenário 2 (primeiro estudo de caso) ..... 86
Tabela 6.10 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 3, cenário 3 (primeiro estudo de caso) ..... 86
Tabela 6.11 – Resultados de custo de operação de todos os cenários dos grupos 1 e 2 ..... 90
Tabela 6.12 – Resultados de custo operacional de todos os cenários que envolvem a purificação da corrente de 70% mol $H_2$ ..... 91
Tabela 6.13 – Resultados obtidos com a aplicação da metodologia de Ng *et al*.(2009a) ..... 93
Tabela 6.14 – Comparação direta entre as redes de melhor resultado para DFH e Ng *et al*.(2009a) ..... 94
Tabela 6.15 – Produtores e consumidores da rede de hidrogênio (segundo estudo de caso) ..... 97
Tabela 6.16 – Compressores disponíveis inicialmente para a rede de $H_2$ (segundo estudo de caso) ..... 98
Tabela 6.17 – Restrições ao desenvolvimento da rede (segundo estudo de caso) ..... 99
Tabela 6.18 – Tabela de oportunidades associadas à rede original (segundo estudo de caso) ..... 99
Tabela 6.19 – Tabela de operações (segundo estudo de caso) ..... 101
Tabela 6.20 – Tabela de requisitos do processo 1 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 102
Tabela 6.21 – Tabela de requisitos do processo 2 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 104
Tabela 6.22 – Tabela de requisitos do processo 3 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 104
Tabela 6.23 – Tabela de requisitos do processo 5 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 105
Tabela 6.24 – Tabela de requisitos do processo 6 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 105
Tabela 6.25 – Resumo das correntes pendentes de compressão no cenário1 (segundo estudo de caso) ..... 106
Tabela 6.26 – Distribuição das correntes pelos compressores disponíveis no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 107
Tabela 6.27 – Análise da entrada do compressor mk2 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 107
Tabela 6.28 – Reavaliação da tabela de requisitos do processo 3 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 108
Tabela 6.29 – *Status* final da entrada do processo 3 no cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 108
Tabela 6.30 – *Status* final distribuição das correntes pelos compressores cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 109
Tabela 6.31 – Parâmetros relacionados à análise econômica do cenário 1 (segundo estudo de caso) ..... 112

Tabela 6.32 – Correntes direcionadas para o sistema de gás combustível (GC) no cenário 1 (segundo estudo de caso).....112
Tabela 6.33 – Custos associados à rede do cenário 1 (segundo estudo de caso) .....113
Tabela 6.34 – Condições da purificação no cenário 2 (segundo estudo de caso) .....113
Tabela 6.35 – Correntes pendentes de compressão no cenário 2 (segundo estudo de caso) .....120
Tabela 6.36 – Distribuição inicial das correntes pelos compressores da rede no cenário 2 (segundo estudo de caso) .....121
Tabela 6.37 – Análise da entrada compressores mk2, mk1, cr5 e cr1 no cenário 2 (segundo estudo de caso).....122
Tabela 6.38 – Tabela de requisitos do processo 1 no cenário 2 (segundo estudo de caso) .....123
Tabela 6.39 – *Status* final da entrada do processo 1 no cenário 2 (segundo estudo de caso) .....124
Tabela 6.40 – *Status* final da entrada do processo 3 no cenário 2 .....125
Tabela 6.41 – Distribuição final das correntes pela rede de compressores no cenário 2 (segundo estudo de caso).....125
Tabela 6.42 – Correntes direcionadas para o sistema de gás combustível nocenário 2 (segundo estudo de caso).....126
Tabela 6.43 – Custos associados à rede do cenário 2 (segundo estudo de caso) .....127
Tabela 6.44 – Distribuição inicial das correntes pelos compressores da rede no cenário 3 (segundo estudo de caso) .....130
Tabela 6.45 – Análise da entrada do compressor mk1, mk3 e cr1.....131
Tabela 6.46 – Tabela de requisitos do processo 1 no cenário 3 (segundo estudo de caso) .....132
Tabela 6.47 – Tabela de requisitos do processo 3 no cenário 3 (segundo estudo de caso) .....132
Tabela 6.48 – Tabela de requisitos do processo 5 no cenário 3 (segundo estudo de caso) .....133
Tabela 6.49 – *Status* final distribuição correntes pelos compressores no cenário 3 (segundo estudo) .....133
Tabela 6.50 – Correntes direcionadas para o sistema de gás combustível no cenário 3 (segundo estudo de caso).....134
Tabela 6.51 – Custos associados à rede do cenário 3 (segundo estudo de caso) .....134
Tabela 6.52 – Dados da purificadora do cenário 4 (segundo estudo de caso).....135
Tabela 6.53 – Correntes que necessitam de compressão e distribuição inicial pela rede de compressores no cenário 4 (segundo estudo de caso).....137
Tabela 6.54 – Análise da entrada do compressor mk1, cr1 e cr6 no cenário 4 (segundo estudo de caso) 139
Tabela 6.55 – Processo 1: Efeito mistura de correntes nos compressores – cenário 4 (segundo estudo de caso).....140
Tabela 6.56 – *Status* final da entrada do processo 1 no cenário 4 (segundo estudo de caso) .....141
Tabela 6.57 – Processo 5: Efeito mistura de correntes nos compressores (segundo estudo de caso) .....141
Tabela 6.58 – *Status* final da entrada do processo 5 no cenário 4 (segundo estudo de caso) .....142
Tabela 6.59 – *Status* final da distribuição pelos compressores no cenário 4 (segundo estudo de caso) ...142
Tabela 6.60 – Correntes  sistema de gás combustível no cenário 4 (segundo estudo de caso) .....143
Tabela 6.61 – Custos associados à rede do cenário 4 (segundo estudo de caso) .....143
Tabela 6.62 –Análise econômica conjunta de todos cenários do segundo estudo de caso.....144
Tabela 6.63 – Fontes de hidrogênio rede original (terceiro estudo de caso) .....150
Tabela 6.64 – Parâmetros da unidades de tratamento de offgas (terceiro estudo de caso).....152
Tabela 6.65 –  Compressores da rede original (terceiro estudo de caso) .....152
Tabela 6.66 – Parâmetros das unidades de purificação, PSA I e PSA II (terceiro estudo de caso) .....152
Tabela 6.67 – Parâmetros relacionados às matérias primas da unidade geradora de hidrogênio(terceiro estudo de caso).....153
Tabela 6.68 – Tabela de oportunidades com as unidades consumidoras (terceiro estudo de caso) .....155

Tabela 6.69 – Tabela de operações (terceiro estudo de caso).....155
Tabela 6.70 – Disponblidade de correntes CCR e de tratamento de off gas cenário 1 (terceiro estudo de caso).....159
Tabela 6.71 – Parâmetros da PSA II no cenário 1 (terceiro estudo de caso).....159
Tabela 6.72 – Parâmetros da PSA I no cenário 1 (terceiro estudo de caso).....161
Tabela 6.73 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 1 (terceiro estudo de caso).....161
Tabela 6.74 – *Status* do sitema de gás combustível cenário 1 (terceiro estudo de caso).....161
Tabela 6.75 – *Status* final da rede de compressores cenário 1 (terceiro estudo de caso).....162
Tabela 6.76 – Parâmetros da PSA II no cenário 2 (terceiro estudo de caso).....162
Tabela 6.77 – Parâmetros da PSA I no cenário 2 (terceiro estudo de caso).....163
Tabela 6.78 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 1 (terceiro estudo de caso).....163
Tabela 6.79 – *Status* do sitema de gás combustível cenário 2 (terceiro estudo de caso).....163
Tabela 6.80 – *Status* final da rede de compressores cenário 2 (terceiro estudo de caso).....163
Tabela 6.81 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 3 (terceiro estudo de caso).....164
Tabela 6.82 – Parâmetros da PSA I no cenário 3 (terceiro estudo de caso).....164
Tabela 6.83 – Parâmetros da PSA II no cenário 3 (terceiro estudo de caso).....164
Tabela 6.84 – *Status* do sitema de gás combustível cenário 3 (terceiro estudo de caso).....165
Tabela 6.85 – *Status* final da rede de compressores cenário 3 (terceiro estudo de caso).....165
Tabela 6.86 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 4 (terceiro estudo de caso).....166
Tabela 6.87 – Parâmetros da PSA I no cenário 4 (terceiro estudo de caso).....166
Tabela 6.88 – Parâmetros da PSA II no cenário 4 (terceiro estudo de caso).....167
Tabela 6.89 – Status do sitema de gás combustível cenário 4 (terceiro estudo de caso).....167
Tabela 6.90 – Parâmetros para o calculo do consumo de energia da rede (terceiro estudo de caso).....170
Tabela 6.91 – Custo total de operação anual (TAC) para todos os cenários estudados (terceiro estudo de caso).....170
Tabela 6.92 – Análise de sensibilidade do custo total de operação anual (TAC) do primeiro cenário (terceiro estudo de caso).....171
Tabela 6.93 – Custo total anual do primeiro cenário modificado e a análise de sensibilidade (terceiro estudo de caso).....173

# SIGLAS E ABREVIATURAS

DFH: Diagrama de Fontes de Hidrogênio

CGEE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

ProCaC: Programa Brasileiro de Sistemas a Células a Combustível

CENBIO: Centro Nacional de Referência em Biomassa

EPE: Empresa de Pesquisa Energética

BP: Empresa petrolífera *British Petroleum*

EIA: *U.S. Energy Information Administration*

DSJI: *Dow Jones* Mundial de Sustentabilidade

HDT: Unidade de Hidrotratamento

HCC: Unidade de Hidrocraqueamento Catalítico de alta severidade

UGH: Unidade Geradora de Hidrogênio

SMES: Segurança, Meio ambiente, Eficiência energética e Saúde).

MMscfd : *Millions of standard square foot per day*

FCC: Unidade de Craqueamento Catalítico

HDS: Unidade de Hidrodessulfurização

HDA: Hidrodesaromatização

CEN: *European Standards Organization*

EPA: *U.S. Environmental Protect Agency*

IMO: *International Maritime Organization*

MARPOL: *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships*

ECA: Área de Controle de Emissões de Enxofre

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

IBAMA: Instituto Brasileiro de Meio Ambiente

PROCONVE: Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

PRONAR: Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar

MMA: Ministério do Meio Ambiente

MCC: Unidade de Hidrocraqueamento Moderado

HDN: Hidrodesnitrogenação

QAV: Querosene de aviação

HO: Hidrodesoxigenação

LCO: Light Cycle Oil

GTL: Rota *gas to liquid*

HDW: Hidrodesparafinação

HIDW: Hidroisodesparafinação

WABT: *Weighted Average Bed Temperature*

PSA: *Pressure swing adsorption*

GLP: Gás Liquefeito de Petróleo

MEA: monoetanolamina

EE: energia elétrica

MINLP: *Mixed Integer Non Linear Problem*

MILP: *Mixed Integer Linear Programming*

LP: *Linear Programming*

NLP: *Non Linear Programming*

AOC: Annual Operation Cost

CCR: Reforma catalítica

TAC: *Total Anual Cost*

*Amine-LP*: tratamento com amina de baixa pressão

*Amine-HP*: tratamento com amina de alta pressão

# Capítulo 1. Introdução

Esta Dissertação pretende oferecer uma contribuição para a área de integração de processos. Mais especificamente no tocante à redução do consumo de gás hidrogênio e dos custos operacionais em uma rede de hidrogênio de uma refinaria de petróleo. A relevância deste tema ficará clara ao longo do desenvolvimento do trabalho. A intenção básica do estudo foi aplicar o método Diagrama de Fontes de Hidrogênio (DFH), apresentado por Borges (2009), a um conjunto de processos típicos de uma refinaria de petróleo, realizando análises pertinentes em sua rede de hidrogênio, e modificações no DFH visando aperfeiçoar/aumentar, sobretudo, a sua aderência física.

## 1.1. Usos do Gás Hidrogênio

O hidrogênio vem sendo pensado como uma fonte de energia do futuro faz um longo tempo. Um exemplo disso pode ser destacado na literatura de ficção cientifica que possui Julio Verne como precursor. O romance do autor, *A ilha misteriosa*, lançado originalmente em 1874, tem a seguinte passagem sobre o hidrogênio e sua fonte primária, a água:

> "... decomposto nos seguintes elementos primitivos... pela eletricidade, será uma fonte de energia potente e tratável... Acredito que a água, um dia, será explorada como combustível, que o hidrogênio e oxigênio que a constituem, usados individual ou conjuntamente, fornecerão uma intensiva fonte de calor e energia, em uma magnitude que o carvão não será capaz. Em algum dia, os compartimentos de carvão das locomotivas serão abastecidos, não mais com carvão, mas sim com um desses dois gases condensados, que serão queimados na fornalha fornecendo uma enorme quantidade de energia calorífica... A água será o carvão do futuro" (Verne, 2004).

O hidrogênio não é um combustível primário, encontrando-se quase sempre associado a outros elementos químicos, e, para utilizá-lo, é necessário extraí-lo de sua fonte de origem, o que normalmente implica no gasto de certa quantidade de energia. O hidrogênio não pode ser descrito como uma fonte de energia renovável, mas sim um vetor energético, no qual a energia é "armazenada" com o objetivo de ser retomada em um estágio posterior. A classificação em termos de ser renovável é totalmente dependente da fonte primária utilizada no processo de produção de hidrogênio (Foster *et al.*, 2005).

Apesar da energia cedida pelo hidrogênio ser menor do que aquela utilizada na sua obtenção, o mesmo apresenta vantagens importantes que o qualificam como um dos

combustíveis que poderão substituir os derivados do petróleo. A principal vantagem do hidrogênio é que reações químicas necessárias para reconvertê-lo em energia produzem somente água como produto final, não havendo, portanto, emissão de gases poluentes ou gases de efeito estufa. Uma questão que também ganha contornos estratégicos é a segurança ambiental, para a qual o desenvolvimento do uso do hidrogênio como vetor energético, pode contribuir sensivelmente, tendo em vista que o mesmo possui diversas fontes de obtenção o que permite privilegiar as fontes locais de cada país diminuindo ou evitando a importação de energia. Cabe destacar, ainda em relação ao hidrogênio, seu alto poder calorífico, o fato de não ser tóxico e a sua capacidade de armazenamento de energia (CGEE, 2010).

O futuro imaginado por Júlio Verne ainda não foi alcançado, a economia energética ainda é baseada em hidrocarbonetos, porém a chamada economia do hidrogênio, baseada na bandeira, sobretudo, da redução de emissões de poluentes, vem sendo levantada e poderá haver, nas próximas décadas, avanços mais significativos. Pensando no presente, existe um consenso de que a imersão nessa economia do hidrogênio ainda é lenta e que o seu aceleramento só será possível diante de condições favoráveis como apoio governamental, combinado com, ou como um resultado, de algumas "descontinuidades", tais como mudanças de valores ambientais da sociedade, avanços tecnológicos, ou aumentos rápidos no preço do petróleo ou da velocidade e intensidade das mudanças climáticas (McDcowall e Eames, 2006).

Para que o hidrogênio possa ser utilizado como vetor energético no meio de transporte, no entanto, além da evolução no sentido de economicidade dos métodos produtivos em si, outros desafios se colocam, como por exemplo, questões relacionadas à logística, transporte e armazenamento (Hughes e Agnolucci, 2012).

Atualmente, o hidrogênio é produzido basicamente de forma descentralizada e usado nas proximidades do local de produção, principalmente em plantas petroquímicas, como insumo de processos e não como fonte de energia. Muitas vezes essa produção é realizada pela própria indústria que utilizar o hidrogênio. A rede de dutos para transporte de hidrogênio, mesmo em países como os Estados Unidos, é muito incipiente, não existindo, ainda, um meio de transporte para longas distâncias que tenha um custo competitivo (*U.S. Department of Energy*, 2010). O transporte de hidrogênio na forma gasosa tem como dificuldade o peso, pois grandes volumes são necessários para obtenção de uma determinada quantidade de energia. Na forma liquefeita, esta desvantagem é minimizada, porém existe o impacto do custo

energético do processo de liquefação e da posterior regaseificação (*Window on State Government*, 2008).

Em termos de estocagem, as possibilidades são de armazenar o hidrogênio na forma líquida ou gasosa. Algumas alternativas vêm sendo apresentadas e desenvolvidas (em estado ainda muito embrionário), no sentido de armazenar o hidrogênio na forma de hidratos metálicos ou em nanoestruturas porosas (Hughes e Agnolucci, 2012).

Outro campo importante envolvendo o uso do hidrogênio como vetor energético são as células a combustível, dispositivos eletroquímicos que combinam o hidrogênio com o oxigênio do ar para gerar eletricidade. As células a combustível trabalham convertendo a energia química do hidrogênio em eletricidade produzindo calor e água como subprodutos e podem ser agrupadas para aumentar a potência final obtida, de forma a movimentar, por exemplo, um automóvel.

As células a combustível são mais eficientes que os motores a gasolina, que possuem uma eficiência de combustão típica de 18-20%, enquanto as células podem alcançar 60% de eficiência, uma vez que as reações químicas são mais eficientes que a combustão na conversão de energia em potência. As células a combustível não possuem partes móveis o que reduz perdas por atrito, no entanto, o fator econômico ainda é bastante desfavorável devido ao alto preço final dos carros equipados com esta tecnologia.

No cenário nacional foi lançado em 2002, o Programa Brasileiro de Sistemas a Células a Combustível – ProCaC, instituído pelo MCT e implementado em 2004, o qual tem por objetivo promover ações integradas e cooperadas que viabilizem o desenvolvimento nacional da tecnologia de células a combustível (Foster *et al.*, 2005).

Os principais processos de produção de hidrogênio são (Ball e Wietschelb, 2009):

i. Reforma a vapor de gás natural
ii. Eletrólise
iii. Gaseificação de biomassa ou carvão
iv. Biológico
v. Decomposição da água a altas temperaturas

Os processos de reforma a vapor, eletrólise e gaseificação de carvão são tecnologias provadas e que têm escala industrial. Pode-se observar que existem processos baseados em fontes de origem fóssil (reforma de gás natural e gaseificação de carvão) e não fóssil (eletrólise, biológico e gaseificação de biomassa). Atualmente, a reforma a vapor é o processo

amplamente mais utilizado, respondendo por cerca de 95 % da produção, principalmente por ser o mais barato, porém é importante frisar que este processo, apesar de gerar menos $CO_2$ que a gaseificação de carvão, não conseguiria competir nesse aspecto com as alternativas que utilizam matérias primas renováveis. Nos próximos anos, pode haver, apesar da questão ambiental, um aumento da gaseificação de carvão em um cenário de aumento de preço do gás natural (Ball e Wietschelb, 2009).

O processo de gaseificação é uma oxidação parcial ($O_2$ em quantidade inferior estequiométrica) em presença de vapor de água, que gera como produto o gás de síntese ($CO+H_2$), que pode ser utilizado na produção de combustíveis líquidos (*Coal to Liquid*) como o diesel, gasolina, óleos lubrificantes de elevada qualidade, produtos químicos (carboquímica) e hidrogênio (por meio da reação de *shift* haverá a reação do monóxido de carbono com vapor de água produzindo dióxido de carbono e gás hidrogênio).

A gaseificação de biomassa ainda é bastante incipiente e é fortemente dependente da disponibilidade dos recursos naturais. A gaseificação de biomassa ainda é um processo em desenvolvimento e tende a ser viável economicamente apenas em países com grande quantidade de biomassa disponível (CENBIO, 2002).

Na eletrólise, o hidrogênio é produzido pela decomposição da água em uma célula eletrolítica, de forma a transformar energia elétrica em energia química na forma de hidrogênio. O processo é capaz de fornecer hidrogênio de alta pureza, porém com um custo também alto, sendo reservado para segmentos industriais como o farmacêutico e alimentício.

Os processos biológicos para a produção de hidrogênio são baseados no controle do metabolismo fotossintético de algas e bactérias capazes de produzir hidrogênio (Neves, 2009).

Em longo prazo, pode ser possível que se tenha um processo de alto rendimento em hidrogênio por meio da decomposição da água pelo efeito de alta temperatura. O processo pode ocorrer tanto por eletrólise de vapor, quanto por divisão da molécula de água em processos termoquímicos (*U.S. Department of Energy*, 2010). As temperaturas necessárias para o processo se situam no intervalo de 800°C-1000°C. O uso do calor proveniente de processos nucleares vem sendo considerado um potencial candidato, no entanto, é importante reafirmar que o caminho ainda é longo para que se tenha escala e viabilidade comercial desta rota de produção de hidrogênio.

A expectativa é que ao longo das próximas décadas a produção de hidrogênio possa ter uma parcela considerável baseada em processos que utilizam matérias primas renováveis, o que contribuiria para a minimização das emissões de $CO_2$. Enquanto isso não se concretiza, a

realidade é o desenvolvimento de processos com matéria primas de origem fóssil associados a técnicas de captura e sequestro de $CO_2$. As principais técnicas de captura de $CO_2$ são: a absorção (principal técnica, utilizando como solvente, sobretudo, a monoetanolamina), a adsorção em leitos (alumina e zeólitas), separação por membranas e métodos criogênicos (Alhajri, 2008).

A Figura 1.1 ilustra bem a cadeia que foi descrita até este momento, a respeito do uso do gás hidrogênio como vetor energético.

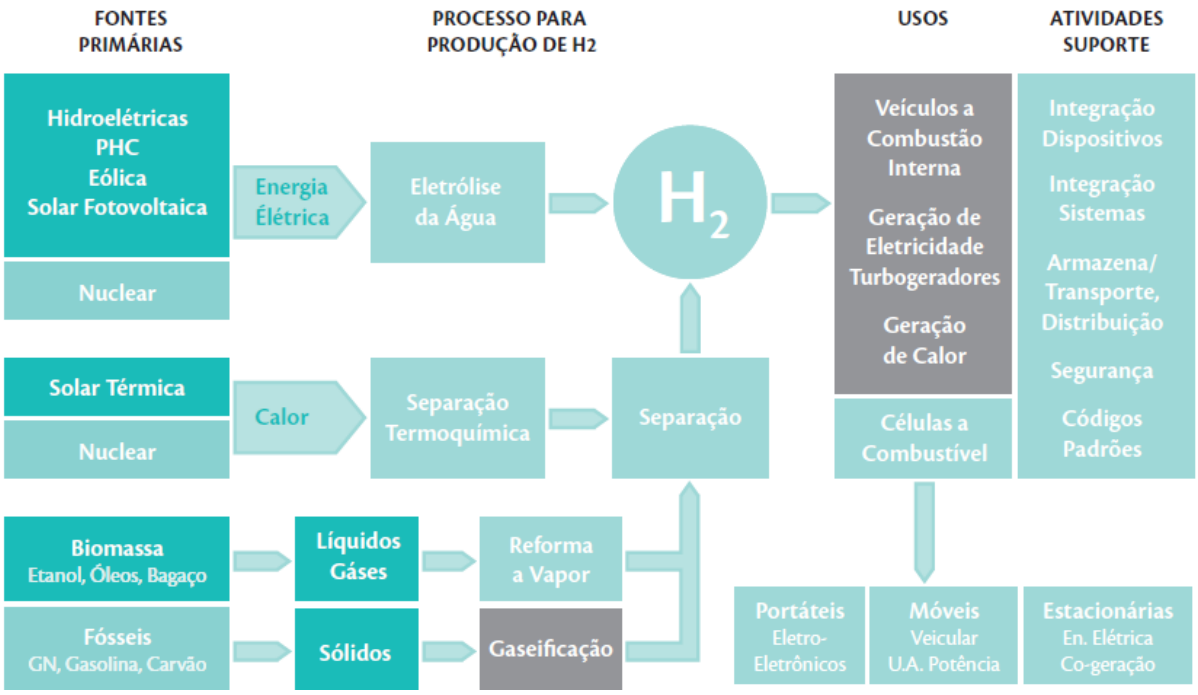



Figura 1.1 – Possíveis rotas para o uso do $H_2$ como vetor energético

Fonte: CGEE, 2010

Até aqui, foi oferecido um panorama do uso de hidrogênio como vetor energético, que devido à já comentada característica de emissões zero durante a sua queima (mas não na sua produção, como pôde ser visto), atrai a maior parcela da atenção do grande público. Além do seu uso energético, o hidrogênio possui uma série de aplicações no setor industrial, sendo um resumo sobre os seus principais usos apresentado na Tabela 1.1.

No panorama atual, pode-se destacar que as aplicações industriais respondem pela maioria absoluta do consumo de hidrogênio, destacando-se duas em especial, a de produção de fertilizantes (amônia) e a de processamento de petróleo, como pode ser visto na Figura 1.2. A participação do setor energético se encontra inserida na parcela "Outros", demonstrando que ainda há um longo caminho para esta aplicação percorrer

Tabela 1.1 – Principais setores e usos de $H_2$ como insumo industrial

Adaptado de Cruz (2011)

| Segmento | Aplicação |
|---|---|
| Refino de petróleo | Remoção de S de combustíveis e hidrorrefino |
| Produção de fertilizantes | Produção de amônia e ureia |
| Processos químicos | Produção de metanol, cloro e soda cáustica |
| Indústria alimentícia | Hidrogenação de óleos |
| Indústria farmacêutica | Produção de manitol e sorbitol |
| Processos metalúrgicos | Agente redutor de minérios metálicos |
| Indústria eletrônica | Fabricação de semicondutores |

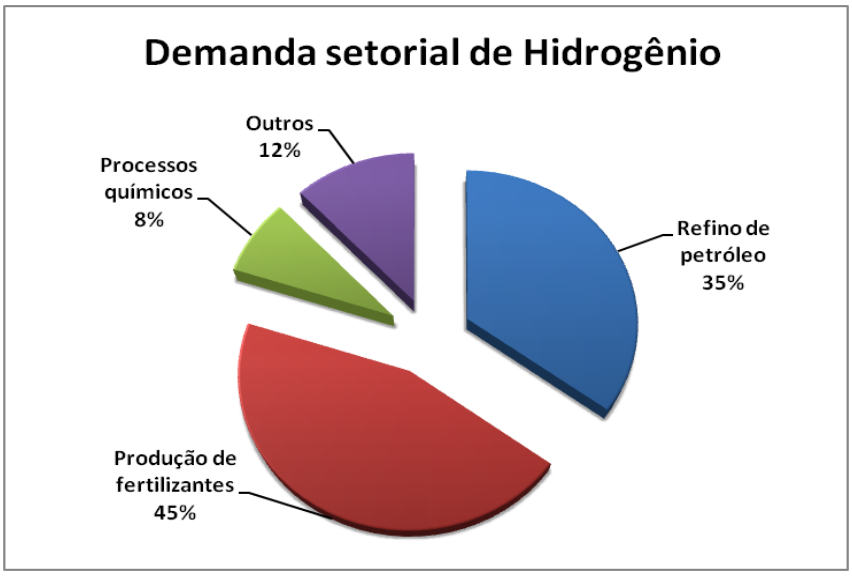



Figura 1.2 – Demanda setorial de hidrogênio

Fonte: Gomes, 2011

O foco desta Dissertação se encontra justamente na parcela do setor de refino de petróleo. Será demonsrado que o hidrogênio é um insumo vital para uma refinaria moderna e que tem impacto considerável na matriz de custos dos processos. Isso vem motivando estudos ao longo dos últimos anos, que visam a otimização do uso deste recurso.

## 1.2. Panorama da Indústria de Refino

Apesar de toda a questão ambiental largamente discutida em meios acadêmicos e não acadêmicos, a economia energética tem sua base estabelecida em hidrocarbonetos e ainda deve se manter assim ao longo das próximas décadas, com o aumento da demanda por

derivados fósseis. A Figura 1.3 apresenta uma retrospectiva dos anos 2010-2011 no cenário nacional fornecida na publicação Balanço Energético 2012 da Empresa de Pesquisa Energética, onde pode ser observado o aumento do consumo de petróleo (EPE, 2012).

em Mtep*

| Fonte | 2011 | 2010 |
|---|---|---|
| RENOVAVÉIS | 120,1 | 121,2 |
| Energia hidráulica e eletricidade | 39,9 | 37,7 |
| Biomassa de cana | 42,8 | 47,1 |
| Biomassa tradicional | 26,3 | 26 |
| Outros renováveis | 11,1 | 10,4 |
| NÃO RENOVÁVEIS | 152,3 | 147,6 |
| Petróleo | 106,2 | 101,7 |
| Gás Natural | 27,7 | 27,5 |
| Carvão Mineral | 15,2 | 14,5 |
| Urânio | 4,1 | 3,9 |

* Mtep= milhões de toneladas equivalentes de petróleo

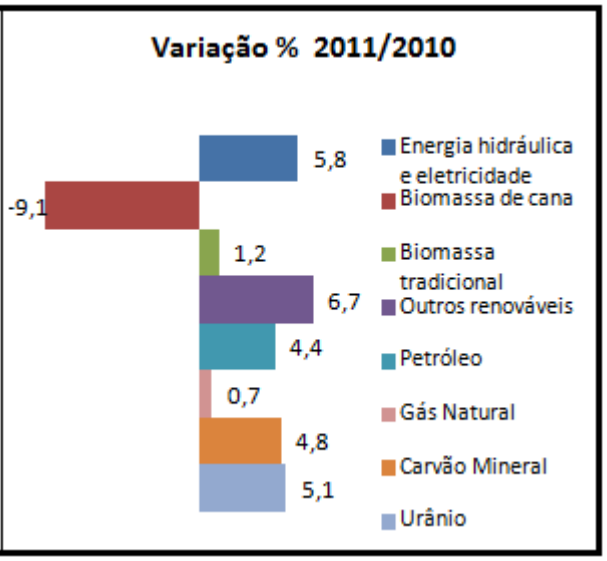



Figura 1.3 – Consumo energético por fonte nos anos 2010 e 2011

Fonte: EPE, 2012

A Figura 1.4 apresenta um gráfico retirado da publicação *BP Energy Outlook 2030* da empresa *British Petroleum*, uma das maiores empresas da indústria do petróleo, publicado em 2011 com suas projeções até o ano de 2030, onde pode ser observada a expectativa da empresa sobre o crescimento de consumo de derivados.

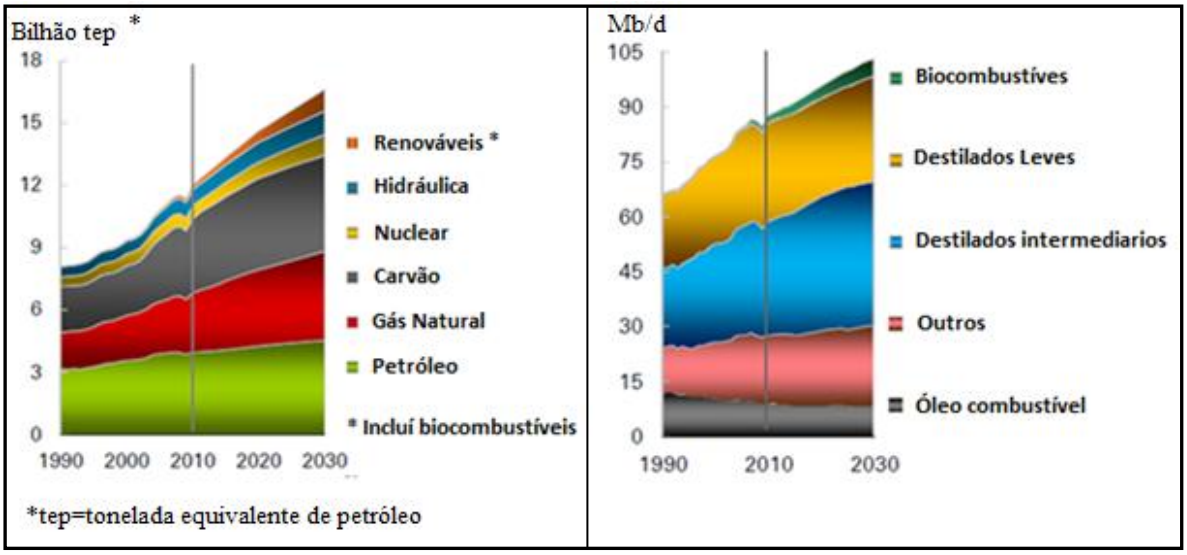



Figura 1.4 – Projeções de consumo de energia primária e consumo de derivados de petróleo (*BP Energy Outlook 2030)*

A demanda de derivados em geral, segundo a publicação *BP Energy Outlook 2030*, deve crescer algo na ordem de 16 Mb/d (16 milhões de barris por dia) alcançando a marca de 103 Mb/d em 2030. Este crescimento deverá ser alavancado pelo desenvolvimento de economias como a chinesa (+8Mb/d), indiana (+3,5Mb/d) e do oriente médio (+4Mb/d). Em países membros da OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), a expectativa é de encolhimento na demanda da ordem de 6 Mb/d. A figura 1.5 apresenta um quadro atualizado dos países membros da OCDE.

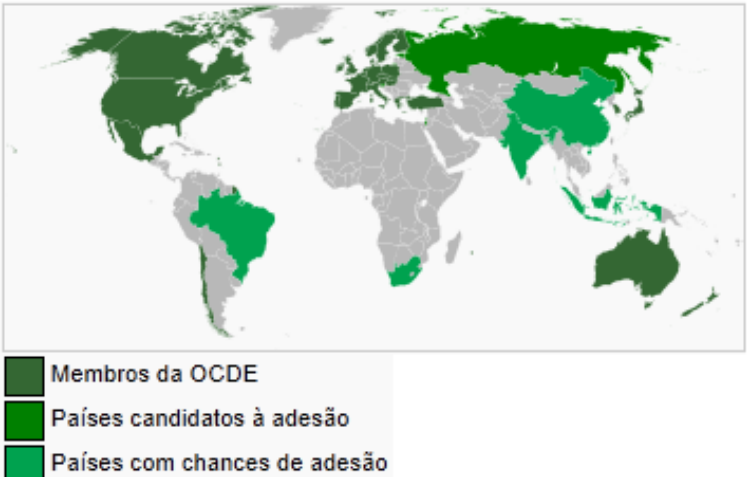



Figura 1.5 – Países membros da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico)

Fonte: http://www.oecd.org

Em relação à matriz de energia primária, a publicação aponta que a demanda total deverá crescer a uma taxa de 1,6 ao ano no período 2010-2030, com um rápido crescimento da participação dos combustíveis renováveis (8,2% de crescimento anual no período 2010-2030). Entre os combustíveis fósseis, espera-se uma taxa de crescimento de 2,1% por ano para o gás natural e 0,7% por ano para o petróleo, um crescimento relativo modesto, mas significativo em termos absolutos. Essa demanda por óleo cru deverá ser atendida pelo crescimento do suprimento no oriente médio, pelo óleo de xisto (*shale oil*) americano e canadense e pelo pré-sal brasileiro.

O *U.S. Energy Information Administration* (EIA) também apresenta projeções em relação ao panorama energético mundial. Em uma das suas publicações, o *International Energy Outlook* de 2011 (última edição disponível), o Instituto apresentou suas projeções até 2035 para a demanda por energia primária, apresentadas na Figura 1.6. É possível observar uma tendência de crescimento gradual para o consumo de combustíveis líquidos (maior parte se refere ao petróleo) em termos globais. A Figura 1.7 apresenta o panorama das projeções de

consumo de combustíveis líquidos por região, sendo possível verificar uma expectativa de grande crescimento para a região da Ásia. Em termos relativos observa-se também o crescimento médio anual esperado tomando como base o dado histórico de 2008 e as projeções. Percebe-se a estagnação prevista para a Europa e para a América do Norte.

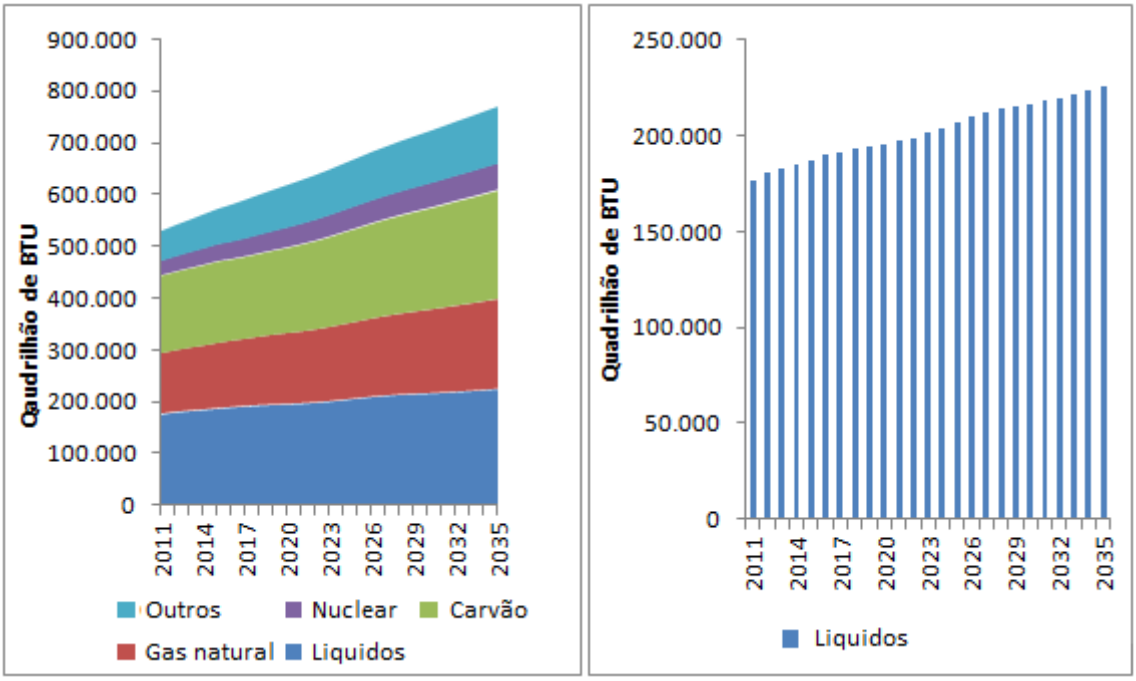



Figura 1.6 – Projeções para a demanda por energia primária

Fonte: *International Energy Outlook*, 2011

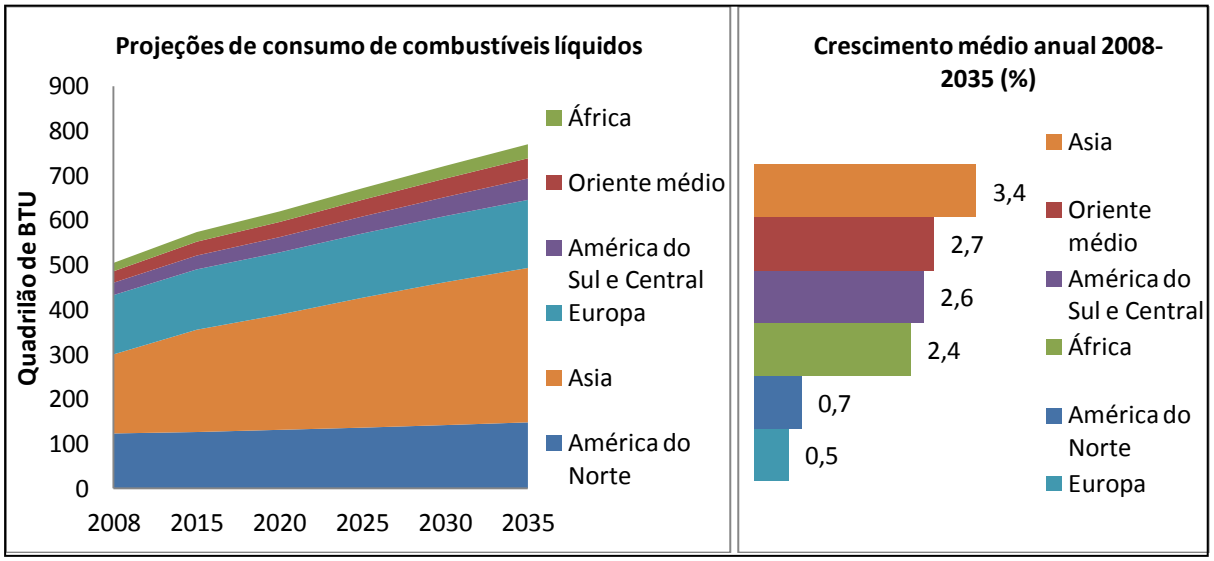



Figura 1.7 – Projeções de consumo de combustíveis líquidos por região

Fonte: *International Energy Outlook*, 2011

Por último, é importante avaliar o cenário nacional. A Empresa de Pesquisa Energética, vinculada ao Ministério de Minas e Energia apresentou em publicação do Plano Nacional de Energia 2030 (EPE, 2008) suas projeções para o consumo de derivados e produção de petróleo, conforme os gráficos apresentados na Figura 1.8.

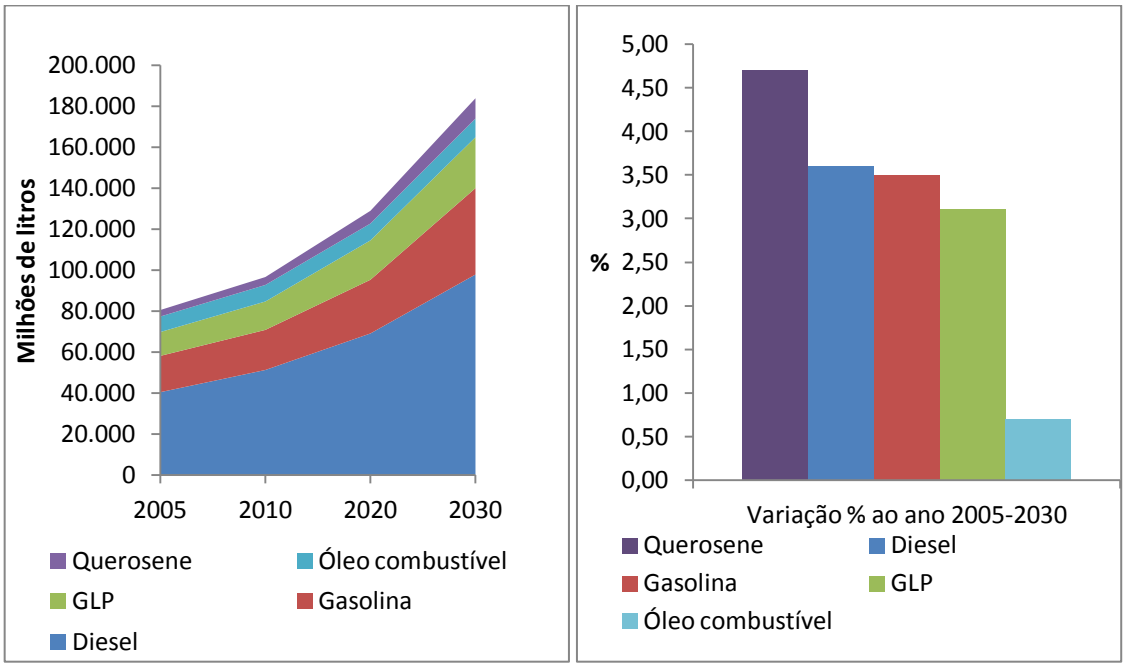



Figura 1.8 – Projeções para o consumo de derivados e produção de petróleo

Fonte: Plano Nacional de Energia 2030

Embora o panorama ainda seja de continuidade do uso de combustíveis fósseis com crescimento no cenário nacional, isso não implica em dizer que a indústria do petróleo não possa, não esteja, não tenha e, em muitas situações, não seja obrigada a estar preocupada, de forma contínua, em reduzir os impactos ambientais resultantes da sua atividade e produtos. A Petrobras, por exemplo, compõe, desde 2006, o índice *Dow Jones* Mundial de Sustentabilidade (DSJI), que é o mais importante índice internacional de sustentabilidade, usado como parâmetro de análise por investidores e sócios. O índice tem como base o *Triple Bottom line* (desempenho econômico, social e ambiental) e é um reconhecimento às empresas que tratam do assunto com seriedade apresentando resultados positivos.

Dentro dessa perspectiva, o hidrogênio vem sendo alçado à condição de um insumo com participação vital, o que torna o seu uso racional e otimizado um desafio importante para os engenheiros de processamento das refinarias.

# Capítulo 2. Objetivos Gerais e Justificativas do Trabalho

## 2.1. Visão Geral

É crescente a demanda por combustíveis, que embora de origem fóssil, possuam um menor impacto ambiental. Este apelo está representado por legislações ambientais cada vez mais restritas no que se refere aos teores de enxofre e nitrogênio emitidos na queima, e vem impactando de forma acentuada a indústria de refino de petróleo mundial. Processos de tratamento que utilizam o hidrogênio vêm sendo a resposta encontrada para tal demanda (Wu *et al.*, (2012), Jiao *et al.*, (2012a), Ding *et al.*, (2011), Jeong e Han, (2011), Fonseca *et al.*, (2008)). As unidades de hidrotratamento (HDT) e de conversão por hidrocraqueamento catalítico (HCC) vem ganhando, portanto, relevância acentuada nos últimos anos, inclusive nos esquemas de refino das refinarias brasileiras.

O insumo hidrogênio, portanto, será uma fonte importante de impacto na lucratividade e na operacionalização do refino ao longo dos próximos anos. A redução do consumo deste insumo, a principio, foi focada nos processos específicos, ou seja, reduzir perdas e consumo em cada unidade específica. Estes trabalhos são fundamentais, no entanto é necessário avançar na otimização do conjunto, de forma a promover uma rede integrada de produtores e consumidores de hidrogênio, explorando-se possíveis sinergias e interações entre as diversas unidades, em um trabalho de integração de processos, visando à redução do consumo de hidrogênio (Ahmad *et al.*, (2010), Salary *et al.*, (2008)).

Com este intuito, o presente trabalho visa dar continuidade a uma Dissertação anterior (Borges, 2009), de forma a avançar no estudo de otimização de redes de hidrogênio em refinarias de petróleo. Existem na literatura alguns caminhos para alcançar esta integração, o que será abordado nesta Dissertação será por meio do uso da tecnologia *Pinch* e do Diagrama de fontes de Hidrogênio (DFH).

A proposta desta Dissertação foi focar, principalmente, na melhoria do modelo proposto por Borges (2009), buscando avanços nos seguintes pontos:

i. Atualizar o panorama referente aos assuntos pertinentes à integração de processos visando à otimização de redes de hidrogênio, por meio de uma pesquisa bibliográfica de forma a cobrir os avanços e tendências nos últimos anos;
ii. Avaliar e revisar as regras heurísticas que embasam a metodologia do DFH e, se necessário, propor mudanças pertinentes;

iii. Retomar um exemplo abordado em Borges (2009) de forma a avaliar o impacto da variação da vazão a ser purificada na rede na minimização do consumo de hidrogênio;
iv. Inserir no modelo a restrição da pressão das correntes como um dos requisitos dos processos, de forma a evitar que se desrespeite o gradiente de pressão necessário para que ocorra o escoamento na entrada das unidades. Com isso, o modelo terá maior aderência física;
v. Implementar uma avaliação econômica mais robusta de forma a permitir a avaliação do desempenho das redes pelo critério do menor custo total em detrimento do consumo mínimo de hidrogênio;
vi. Inserir a unidade geradora de hidrogênio (UGH) no modelo de forma a modelar a sua alimentação. Discutir o uso de gases de purga dos processos como carga da UGH.

## 2.2. Estrutura da Dissertação

Esta Dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma:

No Capítulo 1, *Introdução*, ilustra-se o *status* atual do uso de hidrogênio, abordando as duas vertentes: uso como vetor energético e insumo industrial.

No Capítulo 2, *Objetivos Gerais e Justificativas do Trabalho*, são apresentados os objetivos gerais que nortearam os trabalhos relacionados à Dissertação e as justificativas que sustentam o trabalho desenvolvido.

No Capítulo 3, *Principais Processos Envolvidos na Rede de Distribuição de Hidrogênio*, são abordados os desafios de uma refinaria moderna, que estão relacionados ao uso de $H_2$ e à minimização do seu consumo. São abordados os processos da refinaria relacionados à rede de hidrogênio, sendo também explorada sua relação com o gerenciamento de gás combustível. Este capítulo procura, também, discutir questões relevantes no gerenciamento da rede de hidrogênio, como a questão dos gases de purga das unidades de hidrorrefino, seu reuso/regeneração, além da discussão sobre o uso de gases ainda ricos em hidrogênio, mas não o suficiente para justificar sua regeneração, como uma opção para alimentar o forno reformador da unidade geradora de hidrogênio da refinaria.

No Capítulo 4, *Revisão das Metodologias de Integração de Processos Aplicadas a Redes de Distribuição de Hidrogênio*, objetiva-se dar um panorama atualizado da evolução dos trabalhos relacionados ao gerenciamento de redes de hidrogênio.

No Capítulo 5, *Metodologia DFH Modificada*, são apresentadas a metodologia DFH originalmente proposta por Borges (2009) e as modificações propostas por este trabalho.

No Capítulo 6, *Estudos de Caso*, realiza-se a aplicação prática do trabalho, em que são realizados três estudos de caso com o intuito de cumprir os objetivos da Dissertação.

Por fim, no Capítulo 7, *Conclusões e Recomendações*, são apresentadas as conclusões desta Dissertação com um balanço dos objetivos alcançados, perspectivas e novos desafios.

# Capítulo 3. Principais Processos Envolvidos na Rede de Distribuição de Hidrogênio de uma Refinaria de Petróleo

## 3.1. Desafios da Indústria do Refino

O objetivo de uma refinaria atualmente pode ser bem resumido na seguinte frase: processar petróleo convertendo-o em produtos de maior valor agregado, respeitando as demandas do mercado, com o menor custo operacional possível e buscando respeitar os principais aspectos da sua atividade no campo de SMES (segurança, meio ambiente, eficiência energética e saúde). Esta frase permeará toda a Dissertação e, apesar de não ter sido retirada diretamente de nenhuma fonte, está inspirada, de uma forma ou de outra, na missão dos grandes *players* da indústria de petróleo mundial.

Será visto que o hidrogênio tem papel destacado no cumprimento das metas de uma refinaria moderna. O avanço do seu consumo como insumo nas atividades de refino vem se sustentando em três grandes pilares que serão abordados em maiores detalhes ao longo do trabalho:

i. O aumento do processamento de petróleos pesados e/ou com altos teores de enxofre e nitrogênio
ii. Aumento das restrições ambientais
iii. Busca pela produção de derivados de maior qualidade e valor agregado

Os dados da Tabela 3.1 demonstram a relevância que o insumo hidrogênio vem ganhando para a atividade de refino. Somente no último ano houve um crescimento de 4,4% na capacidade mundial instalada de produção de hidrogênio nas refinarias.

Tabela 3.1 – Capacidade instalada mundial de produção de hidrogênio em refinarias

| Ano | Capacidade mundial produção in situ (on purpose) das refinarias (MMscfd*) | Aumento ano 2012 relativo demais anos |
|---|---|---|
| 2012 | 14292 | - |
| 2011 | 13689 | 4,40% |
| 2005 | 12692 | 12,61% |
| 2003 | 12246 | 16,71% |

Fonte: site *Oil and Gas Journal*
(http://www.ogj.com/oil-processing.html)
*MMscfd = *Million of standard cubic foot per day* = MM Nft³/d= Milhões de normal pés cúbicos por dia

Uma das fontes de hidrogênio mais representativas e comuns em refinarias é a unidade de reforma catalítica. Basicamente, este processo converte hidrocarbonetos de cadeia linear em hidrocarbonetos de cadeia cíclica como naftênicos e aromáticos, o que aumenta a octanagem da corrente, a qual será enviada para o *pool* de gasolina.

Esse processo, no entanto, vem sofrendo restrições com o aumento do rigor da legislação no sentido de limitar o teor de aromáticos (sobretudo o benzeno) na gasolina. Com isso, a tendência é que esse processo, que tem como subproduto uma corrente de hidrogênio, seja substituído, parcialmente, neste papel de fonte de hidrogênio. Este fato aumenta ainda mais a importância do gerenciamento da rede de hidrogênio, pois essa substituição será feita por uma corrente de maior custo, por exemplo, da unidade geradora de hidrogênio ou através da compra direta de um fornecedor externo.

Em algumas refinarias, a capacidade de hidrotratamento e a rede de hidrogênio associada vêm limitando a carga e consequentemente as margens de lucro do negócio. Adicionalmente, é crescente a importância da maior pureza em hidrogênio das correntes envolvidas na rede, pois isso tem impacto na vida útil do catalisador das operações de hidrotratamento e também na qualidade final dos derivados obtidos (Davis e Patel, 2004).

Para mensurar o valor agregado, sob a ótica do mercado, da redução do teor de enxofre no diesel, estão apresentados na Tabela 3.2 os preços de referência de dois tipos de óleo diesel ao longo do último semestre. Pode-se notar que no segundo semestre a diferença entre os preços médios do período foi de US$ 2,11/bbl. No entanto, para se aproveitar os ganhos dessa margem é necessário atentar para os custos operacionais ligados à operação de hidrotratamento, entre eles o custo do hidrogênio, o que vem motivando ao longo dos últimos anos um crescente interesse na otimização das redes de hidrogênio nas refinarias.

Tabela 3.2 – Preços de referência de dois tipos de diesel comercializados no mercado do golfo

| **US$/bbl** | **Jun/12** | **Jul/12** | **Ago/12** | **Set/12** | **Out/12** | **Nov/12** | **Dez/12** | **Média do período** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **No.2 USG Waterborne (2.000 ppm)*** | 109,83 | 116,91 | 127,25 | 131,66 | 130,22 | 123,90 | 123,69 | 123,35 |
| **No.2 LS USG Waterborne (500 ppm)*** | 111,63 | 120,38 | 131,32 | 133,47 | 132,04 | 125,21 | 124,19 | 125,46 |

*Preço de referência de óleo diesel, N°2 USG *Waterborne*, (2000 e 500 ppm de S) no Mercado do Golfo do México. Fonte: Platts, 2012.

Patel *et al.* (2006) indicaram que refinarias complexas tem uma faixa de 30-60% da sua demanda de hidrogênio atendida por sua capacidade *on purpose* de produção (sendo que 95% dessa capacidade é atendida pelo processo de reforma catalítica, o qual será abordado ainda neste capítulo).

A Figura 3.1 apresentada por Patel *et al.* (2006) ilustra muito bem esse panorama com uma evolução ao longo do tempo do perfil de derivados, as especificações de enxofre e o consumo de hidrogênio por barril.

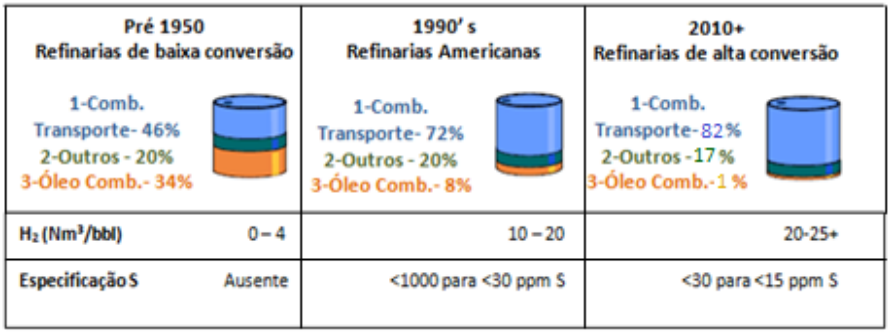



Figura 3.1 – Evolução do perfil de derivados e do consumo de $H_2$ em refinarias de petróleo

Fonte: Patel *et al.*, 2006

Ainda em relação à qualidade dos combustíveis, na Tabela 3.3 é possível observar as principais famílias de compostos que reagem com o hidrogênio, assim como o efeito negativo que os mesmos apresentam sobre a qualidade dos derivados finais, caso permaneçam presentes.

Tabela 3.3 – Principais contaminantes e seus efeitos prejudiciais

| | |
|---|---|
| Sulfurados | (i) Corrosão e poluição; (ii) Envenenamento de catalisadores, incluindo catalisadores automotivos (metais) |
| Nitrogenados | (i)Instabilidade dos produtos: cor, goma, etc.; (ii) Envenenamento de catalisadores ácidos e metálicos da Reforma catalítica, FCC e HCC |
| Oxigenados | Acidez e corrosividade |
| Organo-metálicos | Envenenamento de catalisadores, compostos de Fe, Ni, Cu, Va, Na, Si e metais pesados |
| Olefinas e diolefinas | Instabilidade de produtos |
| Aromáticos e poliaromáticos | (i)Excessiva formação de coque; (ii) Fuligem; (iii) Restrições ambientais/saúde (gasolina); (iv) Redução do número de cetano do diesel |
| Asfaltenos e resíduos | Cor nos produtos (parafinas, por exemplo) |

Fonte: Brasil *et al*, 2012

A Figura 3.2 apresenta um diagrama de blocos típico de uma refinaria moderna de alta conversão. Pode-se identificar um número de cinco blocos (unidades) relacionados a operações de hidrotratamento. Adicionalmente, há uma unidade de hidrocraqueamento que tem um consumo de hidrogênio bem superior a uma unidade de hidrotratamento uma vez que promove a quebra de estruturas moleculares por meio da pressurização com hidrogênio.

Esse número crescente de unidades cria uma rede na refinaria com vários consumidores e fontes de hidrogênio (por exemplo, uma unidade de reforma catalítica ou de geração de hidrogênio).

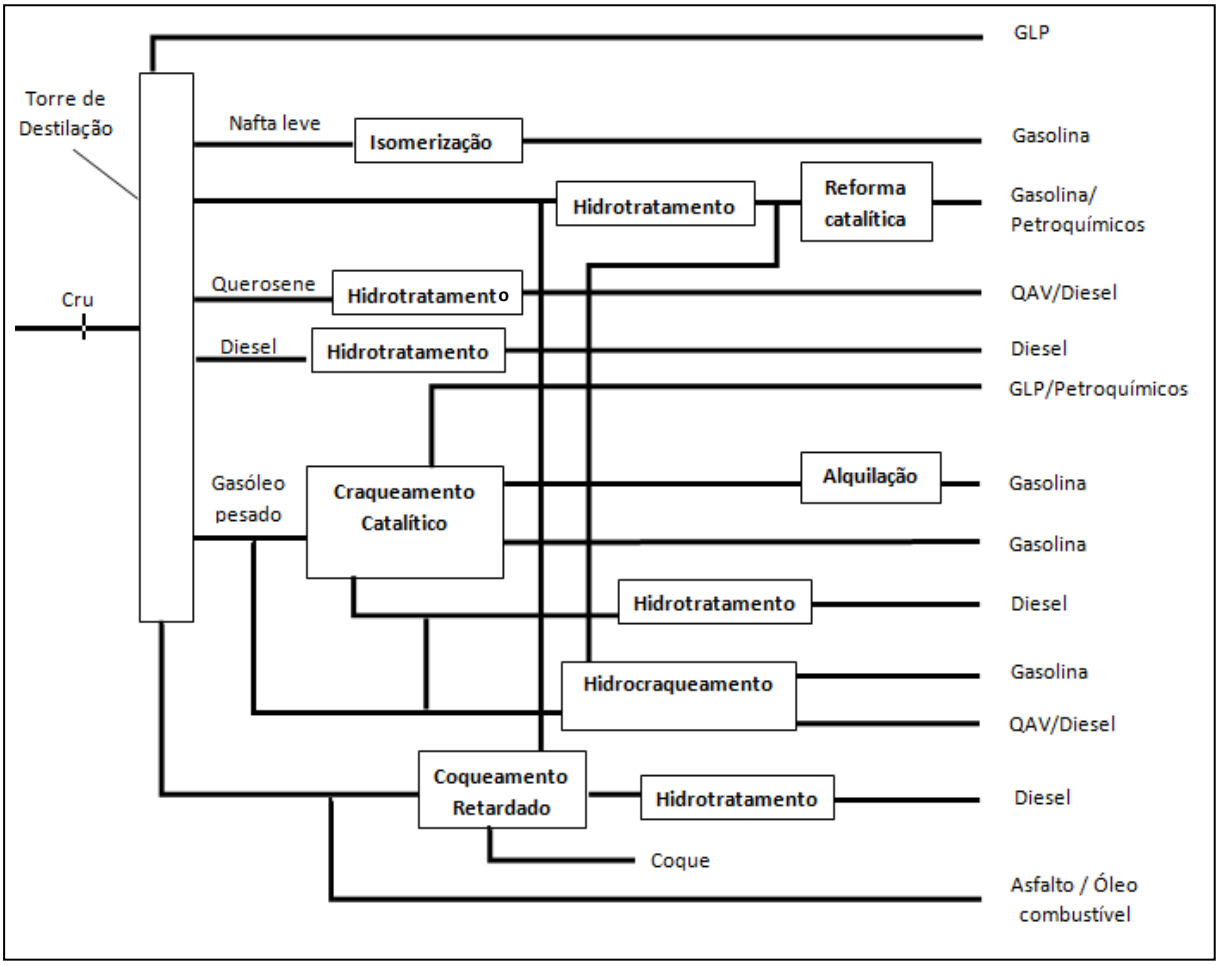



Figura 3.2 – Esquema de processo de uma refinaria moderna (alta conversão).

Fonte: Adaptado de Speight, 2011

A Tabela 3.4 apresenta o consumo de hidrogênio por barril processado nas unidades típicas de hidrorrefino. A Figura 3.3 apresenta a composição percentual dos custos operacionais de uma unidade de hidrocraqueamento (HCC), a qual tem o maior consumo de hidrogênio conforme foi observado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Faixa típica de consumo de hidrogênio em unidades de hidrocraqueamento

Fonte: Ricci e Bottino., 2004

| Unidade | Consumo [kg $H_2$/ton de carga] |
|---|---|
| HDT de nafta | 0,5 - 10,0 |
| HDS de QAV | 1,0 - 3,0 |
| HDS de Gasóleo | 0,3 - 12,0 |
| HDS de destilados pesados | 5,0 - 15,0 |
| HCC de destilados pesados | 15,0 - 25,0 |
| HCC/HDT de resíduos | 10,0 - 25,0 |
| Desaromatização (HDA) | 3,0 - 15,0 |

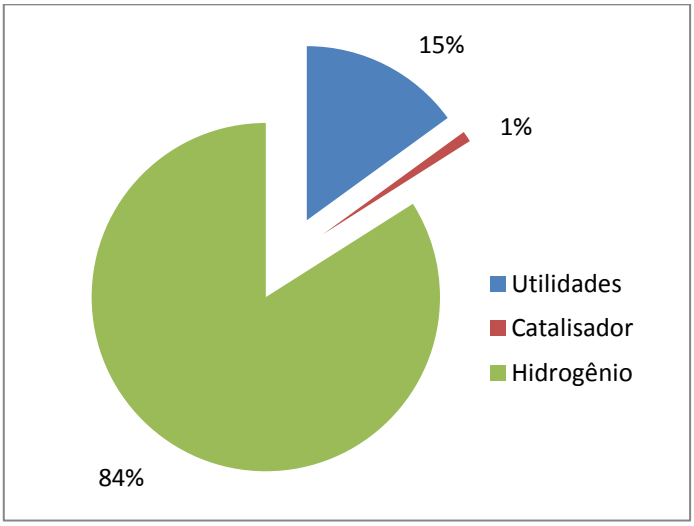



Figura 3.3 – Participação % típica nos custos operacionais de uma operação de HCC.

Fonte: Long *et al.*, 2011

## 3.2. Restrições Ambientais

A questão ambiental é um tema que vem se tornando gradativamente mais sensível, sobretudo nas últimas duas décadas, e que tem impactado consideravelmente a indústria de refino. A seguir, é apresentado um resumo que mostra de forma bastante clara a escalada das especificações dos combustíveis em três diferentes regiões (Europa, Estados Unidos e Brasil). Fica nítida a tendência dessas especificações se tornarem cada vez mais restritas, especialmente em relação ao teor de enxofre.

É importante ressaltar, no entanto, que apesar do controle exercido pelos órgãos ambientais ser a principal força motriz da mudança de mentalidade dessa indústria, a qual era consideravelmente resistente a investimentos relacionados ao tema até o final da década de

70, é crescente o entendimento de que a preocupação ambiental pode agregar valor ao negócio, melhorando a percepção do público alvo em relação à empresa e seus produtos. Esta, aliás, é a evolução que se espera, pois representa a transição de uma postura meramente reativa para uma mais proativa.

### 3.2.1. União Europeia (UE)

A qualidade dos combustíveis automotivos na UE é especificada a partir de padrões estabelecidos pela *European Standards Organization* (CEN). Os primeiros padrões foram estabelecidos no ano de 1993. Três padrões cobrem a qualidade do combustível automotivo: o EN590 para diesel, EM 228 para gasolina e EN589 para a gasolina. Esses padrões são periodicamente revisados para refletir alterações na especificação, como por exemplo, a redução no teor de enxofre permitido.

Em relação à especificação do diesel, os passos mais importantes de sua evolução foram:

i. *10/1994* – Euro I: Limite máximo de 0,2% (em peso) foi estabelecido para todos os gasóleos, inclusive o diesel. O número de cetano foi estabelecido como no mínimo 49;
ii. *10/1996* – Euro II: Teor máximo de enxofre no diesel de 0,05% (em peso), equivalente a 500 ppm;
iii. *01/2000* – Euro III: Teor máximo de enxofre no diesel de 350 ppm e número de cetano de no mínimo 51;
iv. *01/2005* – Euro IV: Teor máximo de enxofre de 50 ppm para o diesel de veículos urbanos (*highway vehicles*). O combustível "*Sulfur-free*", diesel com teor de 10 ppm deveria ser avaliado;
v. *09/2009* – Euro V: Teor de no máximo 10 ppm para o diesel em veículos urbanos;
vi. *09/2014* – Euro VI: Não haverá impacto direto no teor de enxofre.

Para veículos em áreas rurais (*non road*), incluindo máquinas agrícolas como tratores, o teor máximo foi limitado a 1000 ppm em 2008 e em 10 ppm a partir de 2011 (com uma certa flexibilidade).

Para a gasolina automotiva, em adição ao teor de enxofre, também existem outros parâmetros que influenciarão na oferta de hidrogênio, como: o teor de aromáticos e benzeno permitidos. A evolução das especificações deste combustível está apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Evolução das especificações de gasolina na União Européia

Fonte: https://www.cen.eu/cen/pages/default.aspx

| **Gasolina** | **EM 228 1993 Euro I** | **Dir 98/70 1996 Euro II** | **Dir 98/70 2000 Euro III** | **Dir 98/70 2005 Euro IV** | **Dir 98/70 2009 Euro V** |
|---|---|---|---|---|---|
| Aromáticos, vol% máx | Sem limite | Sem limite | 42 | 35 | 35 |
| Olefinas, vol% máx | Sem limite | Sem limite | 18 | 18 | 18 |
| Benzeno, vol% máx | 5 | 5 | 1 | 1 | 1 |
| Oxigênio, massa% máx | 2,5 | 2,5 | 2,7 | 2,7 | 2,7 |
| Enxofre, ppm máx | 1000 | 500 | 150 | 50 | 10 |
| RON, min | 91 | 91 | 91 | 91 | 91 |
| PVR, kPa | 35 - 100 | 35 - 100 | 60 - 70 | 60 - 70 | 60 – 70 |

### 3.2.2. EUA

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) desenvolveu um programa *The Cleaner Diesel Fuel Program* que vem sendo responsável por uma redução significativa dos teores de enxofre do diesel (EPA, 2012). A evolução nos últimos anos é apresentada a seguir:

i. O diesel *ultra low sufur* (teor ultra baixo de enxofre*)*, com uma especificação de enxofre de no máximo 15 ppm, para uso em veículos urbanos, foi sendo gradativamente preparado (adaptações no parque de refino e no desenvolvimento de motores) entre 2006 e 2010, sendo que neste último ano, passou-se a adotá-lo integralmente;

ii. Em relação aos veículos de áreas não urbanas (*non Road*), embarcações em águas territoriais americanas e locomotivas, a especificação estabeleceu, em 2007, o limite de 500 ppm, o denominado *low sulfur diesel* (diesel de baixo teor de enxofre). Posteriormente, a especificação passou para 15 ppm em 2010. Esse requisito aliado à evolução no sistema de controle de emissões dos motores poderá reduzir em mais de 90% as emissões (EPA, 2012);

iii. A EPA adotou uma permissão para venda de diesel com teores maiores que 1000 ppm para uma categoria específica de navios mercantes, em águas americanas, no entanto a sua utilização é condicionada à instalação de um lavador de gases (*scrubbers*), a fim de controlar a emissão de $SO_x$.

É importante lembrar que as limitações de teor de enxofre não atingem apenas os derivados gasolina e diesel. Um exemplo é o óleo bunker, que é utilizado em embarcações

marítimas e é composto por frações de óleo combustível e gasóleo (diluente). Nesse caso, existe a regulação de cada país em águas nacionais e existe para águas internacionais a regulação realizada por um órgão, a IMO, *International Maritime Organization* (Organização Internacional Marítima), que estabeleceu o programa *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships* (Convenção Internacional para a Prevenção de Poluição de Embarcações Marítimas), que possui a sigla MARPOL.

A MARPOL estabelece duas regiões de controle, a primeira a *Sulphur Emission Control Area* (Área de Controle de Emissões de Enxofre), ECA, que inclui área como o mar Báltico e mar do norte, e uma segunda chamada de *non*-ECA que inclui o restante das áreas marítimas. Na Tabela 3.6, são apresentados os limites de teor de enxofre em óleo bunker praticados nas duas regiões de controle. Podem-se observar as diferenças de limites nas duas regiões, sendo a ECA uma zona mais restritiva.

É importante frisar que está prevista uma redução sensível para o ano de 2020, no entanto será autorizado, ainda, o uso de lavadores de gases, o que em tese permitirá a continuidade do uso de combustíveis com teores mais elevados de enxofre, uma vez que estes lavadores tem a capacidade de reduzir a emissão final de $SO_x$ proveniente da queima do combustível, que é o ponto central da questão.

Tabela 3.6 – Limites de teor de enxofre em óleo bunker

| **Limites de teor de S fora de uma ECA** | **Limites de teor de S em uma ECA** |
|---|---|
| 4,5% m/m (antes de 1° Janeiro de 2012) | 1,5% m/m (antes de 1° Janeiro de 2012) |
| 3,5% m/m (a partir de 1° Janeiro de 2012) | 1,0% m/m (a partir de 1° Janeiro de 2012) |
| 0,5% m/m (após 1° Janeiro de 2020) | 0,1% m/m (após 1° Janeiro de 2020) |

Fonte: Consulta ao *site* da IMO (http://www.imo.org)

O caso do óleo bunker é um pouco diferente da situação do diesel no seguinte ponto: a fração de óleo combustível tem uma concentração de metais bem superior às demais frações, com isso, neste momento, ainda é inviável pensar em um tratamento catalítico como o hidrotratamento desta corrente, o impacto será na maior utilização de frações mais leves (diluentes) que são hidrotratadas, o que ao final significará o aumento da necessidade de capacidade de hidrotratamento e, por conseguinte, de consumo de hidrogênio.

### 3.2.3. Brasil

Em 06 de maio de 1986, a Resolução nº 18 do CONAMA criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, coordenado pelo IBAMA, e que veio definir os primeiros limites de emissão para veículos leves, e contribuir para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo PRONAR. Em 28 de outubro de 1993, a lei nº 8.723 endossou a obrigatoriedade de reduzir os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular, contribuindo para induzir o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes de combustíveis, motores e autopeças, e permitindo que veículos nacionais e importados passassem a atender aos limites estabelecidos (MMA, 2012).

O programa estabelece uma classificação dos veículos em razão de seu Peso Bruto Total - PBT, sendo que as fases caracterizadas por "L" para veículos leves e "P" para veículos pesados vem sendo implantadas segundo cronogramas diferenciados (MMA, 2012).

A nova fase do Proconve P7 (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores) entrará em vigor em janeiro de 2012. É uma legislação similar à européia Euro V. Para serem atendidos, os novos limites de emissões da P7 exigem, além de modificações nos motores, novos sistemas de pós-tratamento dos gases de escapamento e diesel com reduzido teor de enxofre.

A nova legislação P7 traz redução de 60% de óxido de nitrogênio (NOx) e de 80% das emissões de material particulado (MP) em relação à fase atual (P5, equivalente à Euro III, válida para veículos produzidos até dezembro de 2011). Se comparada com o início do Proconve, em 1986, a redução de material particulado da nova fase é de 96,3% e a de NOx, de 87,3%. (MMA, 2012)

Nas mudanças das especificações, a principal é a redução do teor de enxofre. Em 2012, os veículos P7 passaram a ser abastecidos com o S50, de 50 ppm de enxofre. Desde 2009, porém, o S50 já é fornecido para as frotas de ônibus urbanos das principais regiões metropolitanas. Em Janeiro de 2013, a Petrobras cumpriu o prazo determinado e lançou o diesel S10 com o objetivo de substituir o S50 (Messias, 2012). A Figura 3.4 apresenta um panorama da evolução de cada diesel ao longo dos últimos anos e a projeção para os próximos.

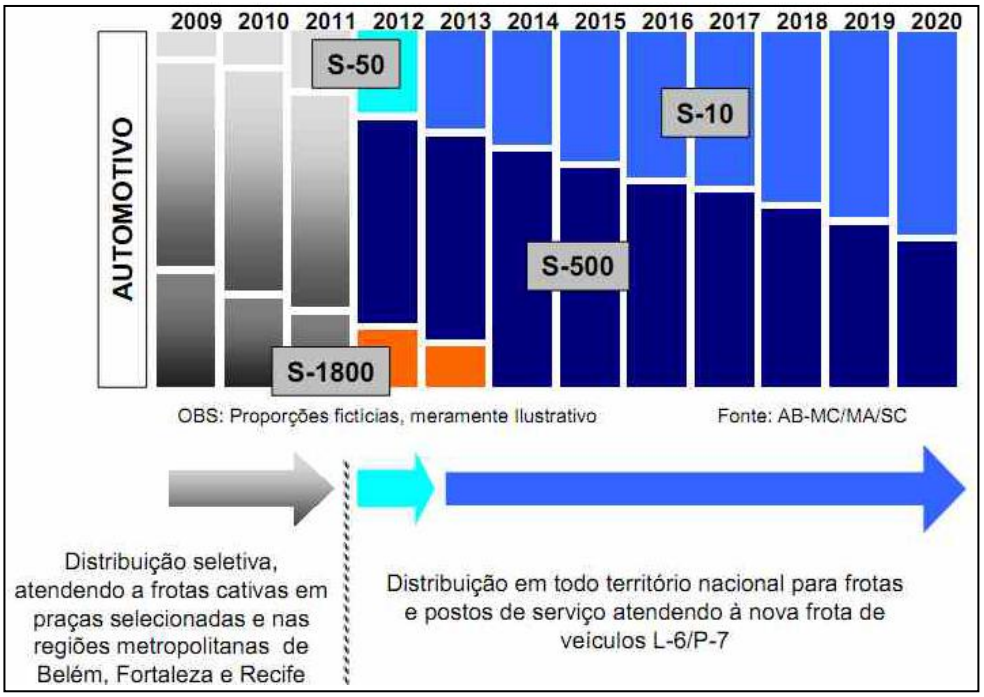



Figura 3.4 – Evolução da especificação do teor de enxofre no Brasil

Fonte: Messias, 2012

*Nota: AB-MC/MA/SC se refere a uma gerência de marketing e comercialização da Petrobras.*

## 3.3. Processos de uma Rede de Hidrogênio em uma Refinaria de Petróleo

### 3.3.1. Processos de Hidrorrefino

Os processos de refino que utilizam o hidrogênio no tratamento de frações de petróleo, leves, médias ou pesadas, em presença de um catalisador, sob condições operacionais definidas em função de um objetivo pré-estabelecido, são classificados como processos de hidrorrefino ou hidroprocessamento.

Atualmente, os processos de hidrorrefino são empregados no tratamento de naftas, querosenes, solventes em geral, óleo diesel, gasóleos pesados, óleos básicos lubrificantes e parafinas, com o objetivo, fundamentalmente, de melhorar a qualidade final destas correntes, como já foi colocado anteriormente.

Os processos de hidrorrefino podem ser classificados de acordo com as reações desejadas, como indicado na figura 3.5.

| | | |
|---|---|---|
| HDS | Hidrodessulfurização | Compostos com heteroátomo $S + H_2 \longrightarrow H_2S$ |
| HO | Hidrogenação de olefinas | Composto com ligações $C{=}C + H_2 \longrightarrow CH\text{-}CH$ |
| HDN | Hidrodesnitrogenação | Compostos de $N + H_2 \longrightarrow NH_3$ |
| HDO | Hidrodesoxigenação | Compostos com heteroátomo $O + H_2 \longrightarrow H_2O$ |
| HDA | Hidrodesaromatização | Compostos contendo anel $C_6H_6 + H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$ |
| HC | Hidroconversão | Craqueamento (quebra) de moléculas |
| HDM | Hidrodemetalização | Remoção de metais como Níquel e Vanádio |
| HDW | Hidrodesparafinação | Craqueamento seletivo de parafinas lineares |
| HIDW | Hidroidodesparafinação | Isomerização de parafinas lineares |

Figura 3.5 – Quadro com as principais reações de hidrorrefino

Fonte: Araújo *et al.*, 2011

As reações de HDW e HDIW estão diretamente relacionadas à produção de óleos combustíveis de alta qualidade. O hidrorrefino no segmento de óleos lubrificantes vai ser abordado em mais detalhes posteriormente. $H_2$

De forma mais genérica, os processos de hidrorrefino podem ser classificados em dois tipos: unidades de hidrotratamento (HDT), que inclui basicamente todas as reações presentes na figura 3.5 com exceção de HC. Em relação à hidroconversão, existem tratamentos de diferentes severidades (alta, HCC ou média, MCC).

O critério de classificação do processo em HDT ou HC, aplicável a cargas mais pesadas do que o óleo diesel, é baseado no valor da conversão, definida como sendo o percentual da parcela da carga com o ponto de ebulição verdadeiro (PEV) cima de 380°C que é craqueada em frações mais leves, conforme a Equação (1):

$$Conversão\ (\%) = \left(1 - \frac{fração\ 380^{+}\ no\ produto}{fração\ 380^{+}\ na\ carga}\right) * 100 \qquad (1)$$

A classificação do processo segue os seguintes critérios apresentados por Brasil *et al.* (2012):

i. Para conversões inferiores a 20%, as unidades são classificadas como de hidrotratamento (HDT);
ii. Para conversões variando de 20 a 50%, tem-se um processo de hidrocraqueamento moderado (MCC);
iii. Para valores de conversão superiores a 50%, o hidrocraqueamento é de alta severidade (HCC).

Analisando a figura 3.6 a seguir, observa-se que as reações de hidrocraqueamento requerem condições bastante severas de temperatura e pressão, o que leva a um grande

consumo de hidrogênio, o qual também contribui para minimizar as reações de polimerização que levam à formação indesejável de coque. Além da temperatura em si, o tempo de exposição da carga no HC é maior do que no HDT.

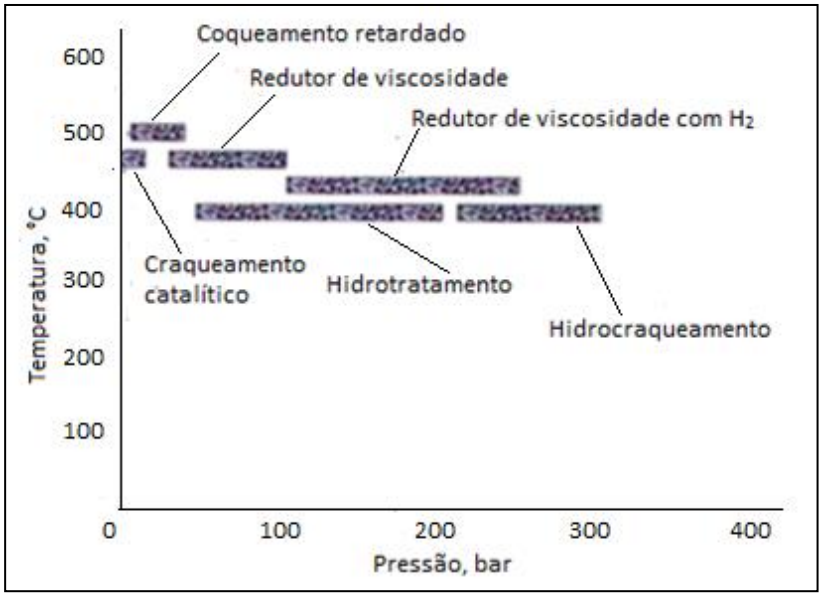



Figura 3.6 – Faixas de temperatura e pressão de processos típicos de uma refinaria

Fonte: Speight, 2011

#### 3.3.1.1. Aspectos Gerais das Reações de Hidrotratamento

As reações de hidrogenação são sempre exotérmicas, e as entalpias variam de -40 a -100 kJ/mol, o que justifica a importância do controle de temperatura ao longo do leito do reator. A facilidade de reação dos compostos que usualmente se deseja remover, segundo Araújo *et al.* (2011), segue a seguinte ordem:

Hidrogenação de olefinas > HDS >>> HDN > Saturação de aromático (HDA)

Quanto à reversibilidade, pode-se dizer que as reações são irreversíveis nas condições usuais de operação do HDT. Em condições de alta temperatura, as olefinas podem reagir com o $H_2S$ disponível no ambiente de HDT formando mercaptanas.

As reações de HDA e HDN são reversíveis em temperaturas maiores que 350°C. A reversibilidade na desaromatização pode ser um fator limitante nos processos de hidrotratamento de gasóleos para a produção de óleo diesel, principalmente no caso de HDT de instáveis (como instáveis, entende-se correntes com altos teores de compostos nitrogenados, poliaromáticos e olefinas), por exemplo: o óleo leve de reciclo (uma das

correntes de saída do FCC) e correntes de saída da unidade de coqueamento retardado (nafta e gasóleos de coque).

Nos processos de HCC, as reações são irreversíveis e fortemente influenciadas pela temperatura. No processo de HCC, antes do craqueamento deve ocorrer a saturação de aromáticos, para que em seguida ocorra a abertura de anéis (quebra) e também para evitar a formação de coque sobre o catalisador.

#### 3.3.1.2. Tipos de Carga

As cargas típicas das unidades de hidrorrefino são apresentadas a seguir, bem como os objetivos do hidrotratamento para cada carga (Brasil *et al.*, 2012):

i. Nafta de Destilação direta para a produção de gasolina: reduzir teor de enxofre (HDS). Por corrente de destilação direta, entende-se as correntes de produtos retiradas da coluna de destilação atmosférica com exceção do resíduo atmosférico;
ii. Nafta de Destilação direta para produção de solvente: reduzir teor de aromáticos (HDA);
iii. Nafta para reforma catalítica: o objetivo é reduzir os teores de enxofre, olefinas, nitrogênio e metais, que envenenam o catalisador do processo (platina);
iv. Nafta de FCC (craqueamento catalítico fluido) para a produção de gasolina: reduzir o teor de enxofre;
v. Nafta de coqueamento retardado: estabilização (redução do teor de olefinas e contaminantes);
vi. Querosene de aviação (QAV): redução do teor de enxofre (HDS) e nitrogênio (HDN) com o intuito de melhoria de estabilidade, além da desaromatização para atender a especificação de ponto de fuligem. O ponto de fuligem é uma propriedade que mede a formação de fuligem durante a queima do QAV, e é influenciada negativamente pelo teor de aromáticos;
vii. Destilados médios da destilação direta para a produção de diesel: o principal objetivo é a redução do teor de enxofre;
viii. Correntes instáveis (LCO e gasóleo leve de coque) para a produção de óleo diesel: as reações de HDS, HDN, HO e HDA são fundamentais para especificar essas correntes como óleo diesel;
ix. Gasóleos para carga de FCC: gasóleo pesado de vácuo ou gasóleos de coque devem ser pré-tratados antes do envio à unidade de craqueamento catalítico, a fim de

preservar o catalisador desta unidade e aumentar o rendimento de produtos de maior valor agregado como gasolina;

x. Resíduo de vácuo: o resíduo de vácuo pode ser convertido em destilados médios e leves no processo de HCC de resíduos;

xi. Óleos básicos lubrificantes: Os óleos básicos lubrificantes são correntes produzidas nas refinarias e que servirão de insumos juntamente com aditivos para produzir o óleo lubrificante final.

Em relação especificamente aos lubrificantes, pode-se dizer que existem basicamente três rotas para a produção de óleos básicos lubrificantes: rota solvente, rota hidrorrefino e rota *gas to liquid* (GTL) (Klerk, 2011).

Mesmo na rota solvente é utilizada uma etapa de hidrorrefino, porém branda com o objetivo de reduzir o teor de enxofre das frações residuais, melhorar a cor e remover contaminantes do óleo básico.

Na rota hidrorrefino, ao invés de se utilizar processos de extração com solventes como ocorre na rota solvente, atua-se na conversão de componentes indesejáveis como as parafinas (hidrocarbonetos lineares de longas cadeias) e poliaromáticos em hidrocarbonetos mais interessantes para lubrificantes como parafinas ramificadas, naftênicos (cicloalcanos) e aromáticos com menor número de anéis.

As parafinas tem um impacto negativo no ponto de fluidez (menor temperatura na qual o produto ainda escoa, por ação da gravidade), atuando no sentido de aumentá-lo o que não é desejável enquanto que os aromáticos tem impacto no índice de viscosidade (magnitude da variação da viscosidade com a temperatura), atuando de forma a aumentar a variação da viscosidade com a temperatura o que também é indesejável para um lubrificante.

Na rota hidrorrefino, existe um hidrotratamento severo e etapas de desparafinação constituídas por reações de hidrodesparafinação (HDW) ou hidroisodesparafinação (HIDW). Na primeira, as parafinas são seletivamente craqueadas enquanto na segunda, as parafinas sofrem uma isomerização seletiva, obtendo-se hidrocarbonetos ramificados.

Associado ao processo de HDT severo e HDW/HIDW pode estar uma etapa de craqueamento (HCC), obtendo-se um óleo básico de altíssima qualidade além de permitir que se trabalhe com cargas que não estariam aptas a especificar o produto utilizando a rota solvente. O HCC em si é um processo bastante flexível no que diz respeito à carga, desde que as condições de operação (pressão e temperatura) sejam as adequadas para o objetivo pretendido com a carga escolhida.

#### 3.3.1.3. Catalisadores

Na hidrodessufurização, sobretudo de cargas de destilação direta, os catalisadores bimetálicos de CoMo (sulfetos de cobalto e molibidênio) suportados em alumina são os mais adequados. Para cargas craqueadas, com teores mais elevados de olefinas e aromáticos e para cargas com teores consideráveis de nitrogênio utilizam-se catalisadores bimetálicos de NiMo (Níquel Molibidênio). Nos processos de HCC, os catalisadores são suportados em zeólitas ou em alumina.

#### 3.3.1.4. Esquemas de Processos de Unidades de Hidrorrefino

**i. Esquema básico**

Uma unidade convencional de hidrorrefino pode ser dividida em duas seções: a de reação (alta pressão) e a de separação dos gases e fracionamento dos produtos (baixa pressão). Um fluxograma simplificado de uma unidade de HDT pode ser visto na Figura 3.7.

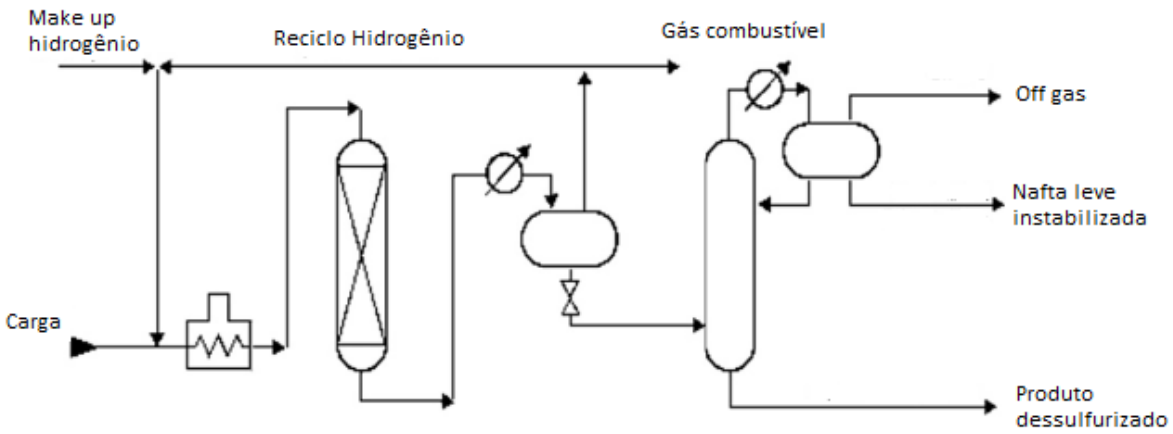



Figura 3.7 – Fluxograma simplificado de uma unidade de hidrotratamento de derivados

Fonte: Adaptado de http\\www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html

**ii. Esquemas alternativos**

Existem diversos esquemas alternativos para os processos de hidrorrefino. A título ilustrativo, podem ser citados o HDT de instáveis com 2 estágios de reação, o HDT com pré-tratamento da carga e o HDS de nafta craqueada. Este último esquema é interessante, pois a nafta craqueada (proveniente do FCC) tem como destino principal o *pool* de gasolina da refinaria, para tanto ela precisa passar por um HDS para redução do teor de enxofre, porém essa corrente tem um teor de olefinas que é importante para garantir o nível adequado de

octanagem da gasolina final, sendo assim, o desafio é dessulfurizar minimizando a saturação das olefinas.

#### 3.3.1.5. Variáveis de Processo

As principais variáveis envolvidas em processos de hidrorrefino são (Brasil *et al.*, 2012):

**i. Temperatura de reação**

O parâmetro que faz referência ao monitoramento da temperatura do reator catalítico é a temperatura média ponderada do leito (*Weighted Average Bed Temperature*, WABT), calculada pela Equação (2), dado que o reator opera em condições adiabáticas.

$$WABT = \frac{1}{3}T_e + \frac{2}{3}T_s \quad (2)$$

Onde:

$T_e$ = temperatura de entrada do reator

$T_s$ = temperatura de saída do reator

**ii. Velocidade espacial**

A velocidade espacial é definida como a razão entre a vazão volumétrica (ou mássica da carga) e o volume (ou massa) do catalisador presente no interior do reator.

**iii. Pressão parcial de hidrogênio**

A pressão do reator tem um papel fundamental nos processos de hidrotratamento. A pressão total é considerada uma variável apenas na etapa de projeto, não devendo ser alterada na operação. Por outro lado, a pressão parcial de hidrogênio pode ser alterada por meio da variação da razão $H_2$/carga.

**iv. Propriedade da carga**

Possui alto impacto na concepção do projeto de uma unidade de hidrorrefino.

#### 3.3.1.6. Gás de Purga das Operações de Hidrorrefino

Um ponto muito importante a ser considerado é o gás de purga das unidades de hidrorrefino. Esse gás será o ponto focal na otimização da rede de hidrogênio, pois possui ainda um teor alto de hidrogênio, podendo ser reutilizado diretamente (se atender ao requisito

de pureza mínimo da unidade que irá receber sua carga) ou regenerado, por exemplo, por sistema de membranas, para se obter um gás com alta pureza em hidrogênio, pronto para ser reintegrado à rede (Salary *et al.*, 2008). Apesar desse gás não ser uma fonte primária de $H_2$ (as fontes primárias seriam a reforma catalítica e a unidade geradora de hidrogênio), este pode se tornar uma fonte secundária de $H_2$, em detrimento do seu direcionamento para o *header* de gás de refinaria (Oh., 2002; Grover e Zanno, 2007). A Figura 3.8 ilustra um diagrama de blocos de um possível esquema para aproveitamento do gás de purga.

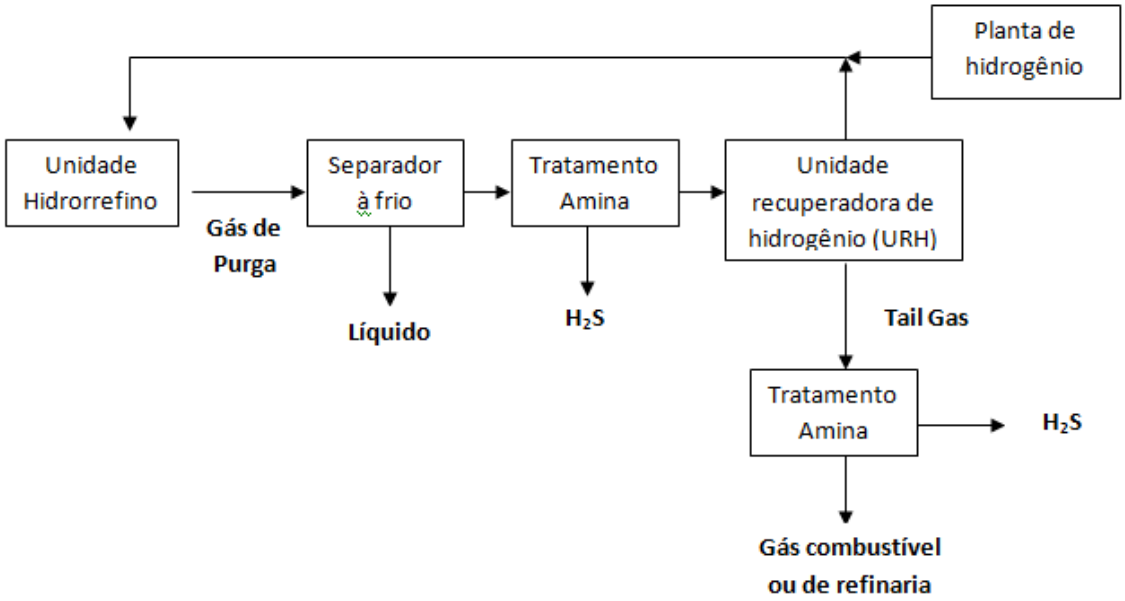



Figura 3.8 – Diagrama de blocos de um esquema de aproveitamento do gás de purga
Fonte: Groover e Zanno (2007)

Os processos utilizados para a recuperação de hidrogênio de correntes de purga de processos de hidrorrefino vêm sendo bastante estudados na literatura. Ratan e Vales, (2002), por exemplo, fizeram uma análise bastante intensa discutindo vantagens e desvantagens de várias alternativas. Peramanu *et al.* (1999), por sua vez, fizeram uma análise econômica abrangente de processos de recuperação de hidrogênio (URH) aplicando a um caso real de uma refinaria canadense. Alguns dos principais processos de separação de hidrogênio (purificação) estudados foram:

i. PSA (Pressure swing adsorption);
ii. Separação por membranas;
iii. Separação criogênica;
iv. Extração gás líquido;
v. *Vacuum swing adsorption*;

vi. Membranas seletivas de fluxo superficial;

É importante ressaltar que as tecnologias mais utilizadas são a PSA (adsorção por alternância de pressão) e a separação por membranas (Koroneos *et al.*, 2004).

### 3.3.2. Reforma Catalítica

O processo pode ter basicamente dois objetivos, o primeiro obter uma corrente na faixa de destilação da nafta (*pool* de gasolina) com alto teor de hidrocarbonetos aromáticos, a partir de uma carga de faixa de destilação semelhante, com baixo teor destas espécies. Este teor alto de aromáticos garante uma alta octanagem que faz com que essa corrente ao ser misturada com outras correntes do *pool* de gasolina (de menor octanagem) contribua para atingir a especificação mínima desta propriedade. O segundo objetivo é a extração dos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) desta corrente de forma a se obter uma matéria-prima para a indústria petroquímica. As cargas típicas dessa unidade são a nafta de destilação direta e a nafta de coqueamento devidamente estabilizada por uma etapa de hidrotratamento.

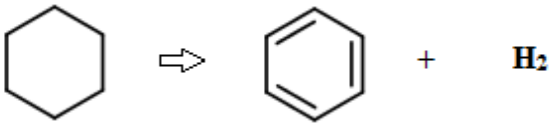
#### 3.3.2.1. Principais Reações

As principais reações desejáveis e indesejáveis do processo de reforma catalítica foram apresentadas por Pujadoó (2006). Destaca-se a produção de hidrogênio pelas reações desejáveis.

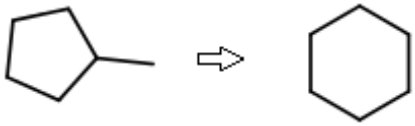
<u>Reações Desejáveis</u>

i. Desidrociclização de hidrocarbonetos parafínicos a naftênicos

ii. Desidrogenação de ciclo-hexanos e de alquilciclo-hexanos a hidrocarbonetos aromáticos

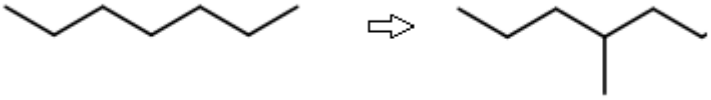


iii. Isomerização de alquilciclo-pentanos a ciclo-hexanos ou alquilciclo-hexanos



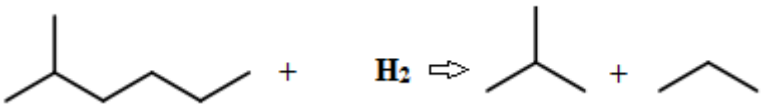
iv. Desidrogenação de hidrocarbonetos parafínicos a olefínicos

v. Isomerização de hidrocarbonetos parafínicos lineares a parafínicos ramificados



<u>Reações Indesejáveis</u>

i. Reações de hidrocraqueamento




Estas reações são indesejáveis, sobretudo por diminuírem o rendimento de nafta reformada. Adicionalmente, pode–se destacar que elas provocam a redução da produção de gás hidrogênio, que é um subproduto da unidade.

Para a abordagem nesta Dissertação, no entanto, o foco nesta unidade não será o rendimento de reformado ou os compostos mais suscetíveis à aromatização e nem a octanagem da gasolina, mas sim ressaltar que existe uma unidade de processo que tem como produto secundário o gás hidrogênio, o qual pode ser destinado para outras unidades da refinaria.

Cabe, como já foi destacado anteriormente, ressaltar que a participação da reforma catalítica deve ser reduzida ao longo dos próximos anos, uma vez que as restrições a compostos aromáticos (em especial ao benzeno) vem se tornando mais rigorosas. Além disso, é importante frisar que a demanda por derivados tem sofrido um direcionamento, como já foi abordado anteriormente, para derivados médios com um crescimento mais modesto da gasolina em comparação com o diesel, o que sem dúvida impactará na operação de reforma catalítica, tendo como efeito em cadeia a redução na oferta de hidrogênio, o que valoriza

ainda mais a busca pela otimização da rede de hidrogênio com a recuperação e reaproveitamento dos gases de purga das unidades de hidrorrefino.

## 3.4. Produção de Hidrogênio

Este tópico será dedicado à apresentação das unidades responsáveis pela produção de $H_2$ nas refinarias. O processo utilizado quase que na totalidade dessas unidades é a reforma a vapor (Broadhurst e Cotton, 2005). No contexto nacional, várias unidades geradoras de hidrogênio entraram em operação nas diversas refinarias nos últimos três anos, como resposta à crescente demanda por processos de hidrorrefino.

Essas unidades de reforma a vapor ao ano de 1917, onde o hidrogênio era produzido pela reação de carvão com vapor de água, o chamado processo Haber Bosch. Alguns anos mais tarde, a empresa BASF tornou o processo mais econômico com a substituição do carvão pelo gás natural.

### 3.4.1. Visão Geral da Unidade de Reforma a Vapor

A Figura 3.9 apresenta o diagrama de blocos que permite obter uma visão geral da unidade:

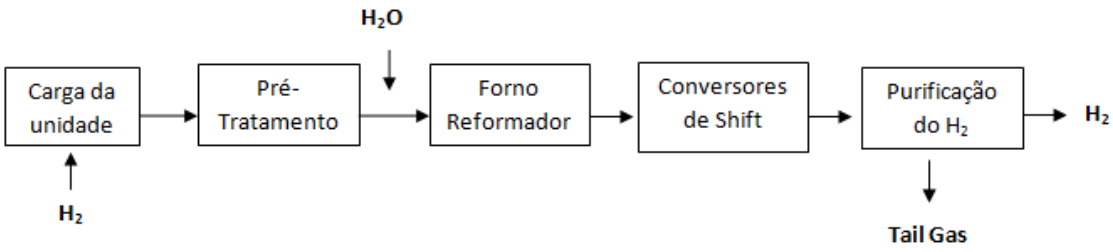



Figura 3.9 – Visão geral de uma unidade de reforma a vapor

A primeira discussão em relação ao processo de reforma a vapor, e talvez a mais relevante no contexto deste trabalho será em relação aos tipos de carga da unidade. Podem ser utilizados, a princípio, quatro possíveis tipos de carga: gás natural, gás de refinaria, GLP ou nafta.

A escolha da carga está muito ligada à localização da refinaria, à disponibilidade e ao preço das diversas opções (Oh *et al.*, (2002), Broadhurst *et al.*, (2004)), no entanto, várias questões técnicas acabam sendo envolvidas na operação e nos projetos da unidade em função da carga escolhida. A etapa de pré-tratamento da carga acaba tendo que ser adaptada de

maneira que possa garantir que a carga escolhida seja condicionada adequadamente para ser direcionada ao reator. Projetos mais modernos de UGH já preveem certa flexibilidade na carga, o que permite a troca em caso de mudanças na indicação da carga mais viável economicamente (Broadhurst e Cotton, 2005).

Os principais requisitos da unidade em termos de especificação de carga são apresentados a seguir:

**i. Teor de olefinas**

As olefinas são moléculas potenciais precursoras de formação de coque no forno reformador e nos permutadores de preaquecimento da carga.

**ii. Teor de aromáticos**

Potenciais geradores de coque sobre a superfície do catalisador e são, ainda, refratários ao processo de reforma a vapor.

**iii. Teor de naftênicos**

Podem sofrer reações de aromatização na etapa de pré-tratamento e gerar os problemas relatados no item ii.

**iv. Teor de metais**

Causam desativação dos catalisadores da unidade.

**v. Ponto final de ebulição**

Compostos muito pesados são precursores de formação de coque sobre o catalisador da reforma, reduzindo sua atividade catalítica. Normalmente, limita-se o ponto final de ebulição da carga em 200°- 220°C.

**vi. Teor de enxofre**

O teor de enxofre da carga precisa ser reduzido antes da entrada do forno reformador sendo, portanto um dos alvos do pré-tratamento, logo cargas com alto teor de enxofre necessitarão de uma maior severidade do hidrotratamento necessário nesta etapa preliminar do processo.

As opções de carga para uma UGH são: gás natural, GLP, nafta e gás de refinaria. Dentre as quatro opções, a menos utilizada é o GLP, sobretudo no cenário nacional, uma vez que é um produto com alta demanda no mercado (Brasil *et al.*, 2012). O gás natural apresenta algumas vantagens como, por exemplo, a alta relação hidrogênio/carbono, maior facilidade de pré-tratamento, devido ao menor teor de enxofre e de sólidos e líquidos arrastados, menor produção de $CO_2$ frente às cargas mais pesadas (GLP e nafta) e ainda uma menor tendência de

formação de coque. A nafta possui uma tendência maior de formação de coque e, sobretudo, uma maior produção de $CO_2$ (menor relação hidrogênio/carbono), no entanto, são problemas que podem ser contornados se o projeto da unidade e a operação forem adequados a esta carga (Broadhurst *et al*, 2004).

A quarta opção seria o gás de refinaria. Inicialmente, esta é uma carga com alguns problemas de especificação, dentre eles o alto teor de olefinas, que pode ser amenizado com a segregação entre as correntes dos processos de craqueamento (catalítico ou térmico), com um teor consideravelmente mais elevado de olefinas, e as correntes de purga do hidrorrefino, de menor teor de olefinas. Segundo Grover *et al.* (2007), essa segregação é comum em refinarias. Além do teor de olefinas, esta carga possui um teor de enxofre mais elevado que o gás natural e possui, ainda, outro problema que é a variação relativamente ampla da sua composição. Em relação às emissões de $CO_2$, no entanto, é uma carga que tem um potencial de geração inferior ao próprio gás natural.

Apesar deste desafio, são observados na literatura estudos que discutem formas de adaptar a operação de UGH's com carga de gás natural para trabalharem com o gás de refinaria. Grover *et al.* (2007) relatam as seguintes mudanças que seriam necessárias:

i. Maior atenção à remoção de líquidos e sólidos a montante do compressor com a instalação obrigatória de um vaso de líquido para preservar a máquina;
ii. O projeto do sistema de compressão deve ser adaptado para utilizar um gás com peso molecular variando em uma faixa ampla;
iii. Elevar a severidade do hidrotratamento da carga de forma a especificar o teor de enxofre e de olefinas;
iv. Modificações no sistema de controle da planta para que possa ser garantida a continuidade da operação com alta eficiência.

A crescente demanda de carga para as operações de hidrorrefino e o deslocamento da demanda para destilados médios em detrimento dos mais leves têm provocado uma situação nas refinarias: o aumento da vazão de gases de purga e a redução da oferta de hidrogênio, por exemplo, pela redução de carga da reforma catalítica. Neste contexto, a otimização do uso dos gases de purga que possuem um teor ainda considerável de hidrogênio vem tomando grande relevância. É importante destacar que existe uma preocupação em se estudar formas de integrar o gerenciamento do gás combustível ao suprimento de hidrogênio da refinaria (Dragomir *et al.*( 2010)).

Como já apresentado, uma forma de aproveitar o potencial dos gases de purga é submetê-los a um processo de purificação (em uma PSA, por exemplo) para que possam ser direcionados para um processo com demanda de alta pressão em oxigênio. No entanto, existe uma concentração mínima que viabiliza a economicidade da PSA, sendo que Dragomir *et al.* (2010) e Salary *et al.* (2008) apontam um valor de teor mínimo de 60%. As correntes com teor inferior, como o próprio gás residual (mais conhecido como *tail gas*) da PSA, no entanto, podem ainda ser aproveitadas como carga para a planta de $H_2$. O diagrama da Figura 3.10 apresenta um esquema que ilustra a situação.

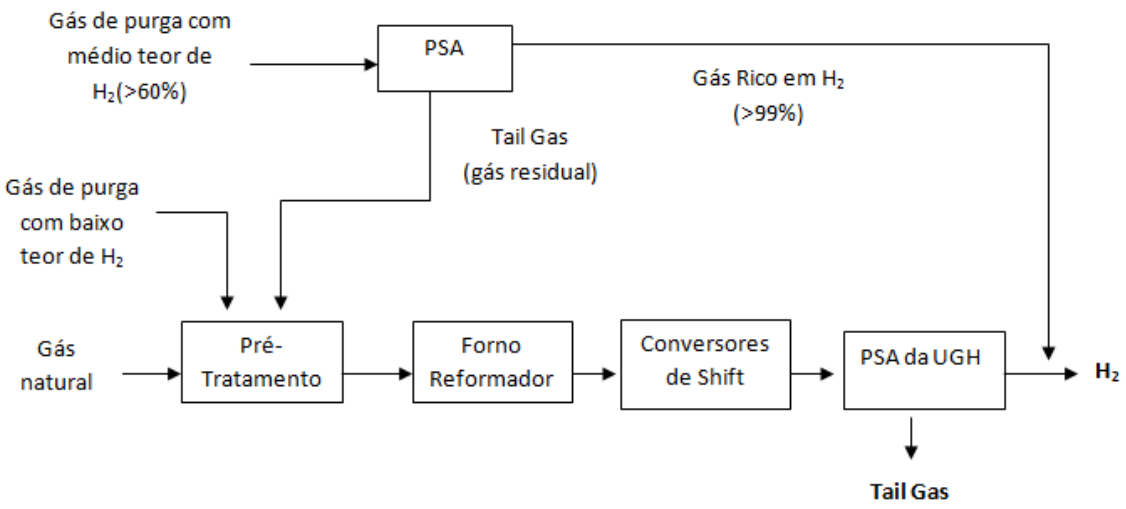



Figura 3.10 – Alternativa de aproveitamento do gás de purga na reforma a vapor

Em Dragomir *et al*. (2010), é apresentada uma comparação do valor do gás de refinaria, com base nas diferentes formas de seu aproveitamento, que pode ser observada na Figura 3.11. Nesse artigo, é destacado que o valor agregado pela opção de geração de hidrogênio (carga do forno reformador) é superior ao valor obtido pela opção de gerar eletricidade e ligeiramente inferior ao uso como insumo químico. A valoração foi feita usando como referência o valor do gás natural. É claro que é importante ter uma visão crítica, tendo em vista que a empresa trabalha com projetos ligados ao uso do gás combustível como insumo da UGH, mas isso não invalida a apresentação destes resultados.

Promover a diluição de gases de refinaria em gás natural, em teores baixos, para utilizar como fonte de alimentação da UGH é uma possível solução para o aproveitamento dos gases de refinaria. Desta forma, as adaptações necessárias no pré-tratamento da carga seriam minimizadas, em comparação com o cenário de substituição integral de gás natural por

gás de refinaria. Esta pode ser uma solução para refinarias com baixa produção de gás de refinaria ou uma alta demanda de hidrogênio da UGH (Chlapik e Slemp, 2004).

Para ilustrar a preocupação com o melhor aproveitamento das correntes gasosas residuais, pode-se citar como exemplo o artigo de Reddy e Vyasa (2008), que apresentou uma purificadora denominada $CO_2$LDSepSM, patenteada pela empresa *Fluor Enterprises*, a qual seria capaz de recuperar hidrogênio, $CO_2$ líquido e gás de refinaria a partir do *tail gas* da PSA da UGH. O fluxograma do processo proposto no artigo está apresentado na Figura 3.12.

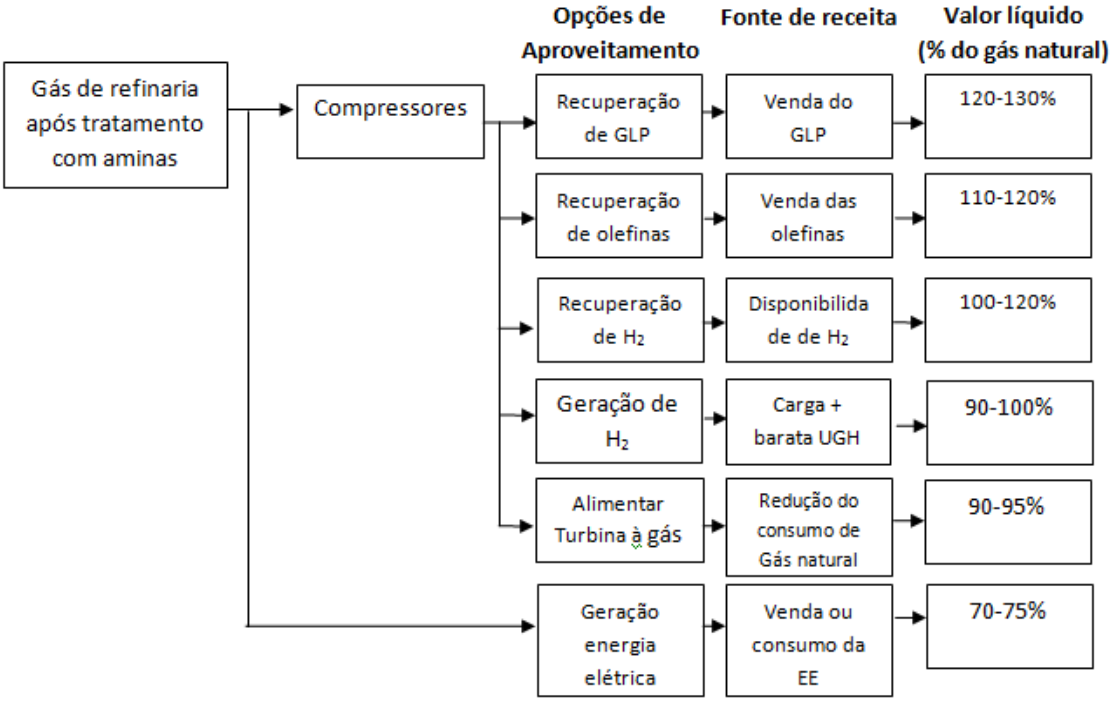



Figura 3.11 – Valor do gás de refinaria em diferentes aplicações, expressos como uma porcentagem do valor do gás natural

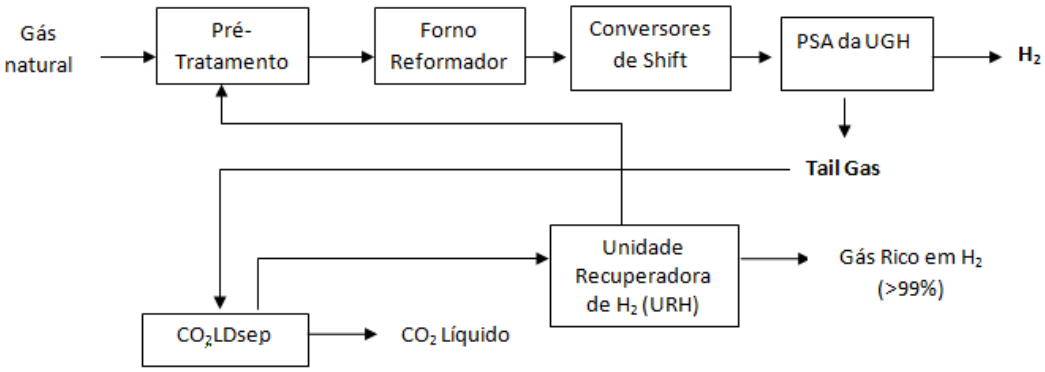



Figura 3.12 – Esquema de processo utilizando a purificadora $CO_2$LDsep

Fonte: Adaptado de Reddy e Vyasa (2008)

### 3.4.2. Pré-Tratamento

Como já foi dito, esta etapa será definida em função do tipo de carga utilizado. As principais funções são reduzir o teor de enxofre, de olefinas e de metais da carga. Utiliza para tal um reator de hidrotratamento (cuja pressão variará em função de carga) seguido por leito de óxido de zinco (ZnO), que reage com o sulfeto de hidrogênio gerado nas reações de hidrotratamento formando sulfeto de zinco, o que constitui uma etapa de adsorção.

No caso de uso de nafta, podem ser encontrados teores de cloretos em níveis indesejáveis, uma vez que haverá a formação de HCl no reator de HDT, o qual por sua vez reagirá no leito de ZnO formando $ZnCl_2$, que tem ponto de fusão inferior à temperatura de trabalho da região de pré-tratamento, levando à deterioração do leito de óxido de zinco.

### 3.4.3. Forno Reformador

Após o pré-tratamento e o pré-aquecimento (550°C), a carga entra no forno reformador. Os tubos deste forno são preenchidos pelo catalisador da reação (óxido de níquel, suportado em alumina ou aluminatos). No interior dos tubos, a temperatura é da ordem de 900°C (Brasil *et al*, 2012).

A reação primária da reforma a vapor é a seguinte:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$$

Esta reação é fortemente endotérmica. Além desta reação, também ocorre em nível significativo a reação de *shift* (deslocamento), apesar de a mesma ser exotérmica e a temperatura no interior dos tubos não ser a ideal. Esta reação de deslocamento será complementada em um reator próprio após o forno.

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Um dos problemas a ser evitados no forno é a formação de coque, o qual se deposita sobre o catalisador causando sua inativação. Uma variável importante a ser controlada no forno é a relação vapor/carga, a qual tem impacto sensível sobre a formação de coque (cargas mais pesadas como nafta precisam ter uma relação vapor/carga mais alta, uma vez que possuem maior tendência de formar coque) e sobre o rendimento da reação (um excesso de água desloca a reação primária no sentido do produto).

### 3.4.4. Reator de *Shift*

Como foi dito, este etapa complementará a reação de deslocamento iniciada no forno reformador fornecendo, para tal, a temperatura mais adequada. Esta reação complementará a produção de hidrogênio e converterá o monóxido em dióxido de carbono.

Existem duas configurações usuais para esta etapa: conversão com um único reator (unidades mais recentes) o qual trabalha em alta temperatura (350°C), ou conversor com dois reatores (unidades mais antigas), com um reator trabalhando em alta temperatura, seguido por outro à baixa temperatura (230°C), o qual tem a desvantagem do custo do catalisador da reação à baixa temperatura ser mais elevado.

### 3.4.5. Purificação

O hidrogênio efluente do reator de *shift* contem ainda excesso de vapor d' água e altos teores de $CO_2$, necessitando, portanto, ser purificado. Esta etapa de purificação também é distinta entre a configuração mais antiga e a mais recente.

A configuração mais antiga utiliza como princípio para separação a absorção com solvente, por exemplo, a monoetanolamina (MEA), enquanto os projetos mais novos utilizam a adsorção por peneiras moleculares (PSA).

A diferença prática mais importante entre os dois métodos é a pureza final do hidrogênio obtido: a absorção com MEA alcança um teor médio de 98% (em $H_2$) enquanto a PSA atinge 99,9%; no entanto, vale ressaltar que o rendimento da PSA em termos de vazão obtida de corrente purificada de hidrogênio é inferior ao obtido com MEA. O tratamento com MEA é um processo típico de absorção líquido-gás, e está apresentado na Figura 3.13.

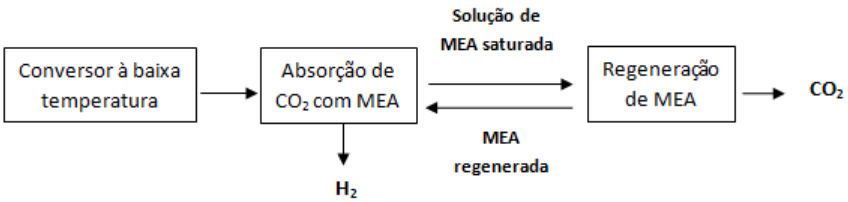



Figura 3.13 – Diagrama simplificado do processo absorção química de $CO_2$ com MEA

O sistema PSA é constituído por uma série de vasos com peneira molecular que operam de forma cíclica, sendo baseado no princípio de que os adsorventes são capazes de adsorver mais impurezas em pressões parciais elevadas (dessas impurezas) do que em pressões mais baixas. As impurezas são adsorvidas em um leito fixo numa pressão elevada e depois são dessorvidas com o abaixamento da pressão.

# Capítulo 4. Revisão dos Métodos Propostos na Literatura para Gerenciamento de Redes de Hidrogênio

Este capítulo oferece uma revisão bibliográfica sobre o assunto central desta Dissertação, a otimização de redes de hidrogênio. Em um primeiro momento, será feita uma contextualização do tema dentro da área de estudo da integração de processos, uma visão macro, para em seguida, apresentar a evolução temporal com um detalhamento dos principais trabalhos que abordaram o assunto.

## 4.1. Integração de Processos

A literatura demonstra que a abordagem inicial do tema minimização do consumo de hidrogênio teve como foco a otimização específica das diversas unidades consumidoras desta utilidade. Podem ser citados como exemplos, os trabalhos de Baade *et al.* (1993), Kramer *et al.* (1996) e Peramanu *et al.* (1999), sendo este último focado nas unidades purificadoras de hidrogênio.

Estas avaliações de otimização individual, no entanto, deixam uma lacuna que é o estudo da rede de hidrogênio como um todo, a qual vem sendo preenchida, sobretudo na ultima década. Na prática, as diversas unidades estão interagindo entre si, portanto, estudos que tenham como foco avaliar e aproveitar suas interações e sinergias, tem se mostrado importantes, sobretudo se for levado em consideração que os processos de hidrorrefino, individualmente, têm um desenvolvimento relativamente recente e, portanto já possuem um alto índice de otimização individual (Salary *et al.*, (2008); Natural Resources Canada, (2003) Hallale e Liu (2001)). A otimização do consumo aplicado a redes de hidrogênio segue, de certa forma, os passos desenvolvidos para outras duas utilidades: água e energia, sendo esta a percussora.

O termo gerenciamento da rede de hidrogênio implica, em primeira instância, em se ter conhecimento e controle das demandas e suprimentos de hidrogênio, ou seja, o balanço material de hidrogênio da refinaria. Este gerenciamento visa otimizar a produção, distribuição, consumo, recuperação e reuso de correntes de $H_2$, para tanto, investimentos e mudanças operacionais podem ser necessárias. Funções objetivo típicas são: aumento da margem, menor custo operacional e de capital, consumo de hidrogênio, ou uma combinação das mesmas (Liu, 2004).

Segundo Davis e Patel (2004), o programa de gerenciamento da rede deve ser delineado buscando atingir, basicamente, os seguintes objetivos:

i. Maximizar a utilização de $H_2$ com o aumento da capacidade de purificação;
ii. Reduzir a dependência que a rede pode ter em relação ao fornecimento de hidrogênio pela reforma catalítica;
iii. Aproveitar as vantagens de utilizar uma corrente de maior pureza em determinadas unidades, como por exemplo, o hidrocraqueamento (aumento da vida útil do catalisador e/ou o desengargalamento da rede com o aumento da carga da unidade);
iv. Reduzir os custos, aumentar a confiabilidade e expandir a UGH (produção *on purpose* de hidrogênio da refinaria).

Hallale *et al.* (2003) enfatizou que muitas vezes as refinarias possuem perdas expressivas (da ordem de US$1 milhão anuais) em situações que a princípio podem ser consideradas simples, como válvulas abertas para *flare* ou reatores vazios, portanto, o passo inicial, muitas vezes, pode ser algo bastante macro.

Segundo Borges (2009), excluindo a otimização individual (redução da demanda de hidrogênio), existem três formas para otimizar sua utilização industrial:

i. Reuso: o efluente é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que contenha pureza e nível de pressão adequados. Em caso de necessidade de compressor o custo de capital pode ser sensivelmente elevado;
ii. Reuso com regeneração: 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. Reciclo com Regeneração: 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.

Pode ser adicionado a estes três itens, um quarto com relação à avaliação do uso de correntes de purga de baixa pressão, como por exemplo, o *tail gas* de uma PSA (teores de hidrogênio na faixa de 15-30%), insuficientes para alimentação direta de processos típicos de hidrorrefino (reuso) e economicamente inviáveis para regeneração direta em uma PSA, como

possíveis fontes de alimentação da planta de $H_2$. Isto é, o reuso de correntes na unidade geradora de hidrogênio.

Um exemplo de uma rede de hidrogênio para ilustrar estas estratégias está apresentado na Figura 4.1, adaptada a partir de Davis e Patel (2004):

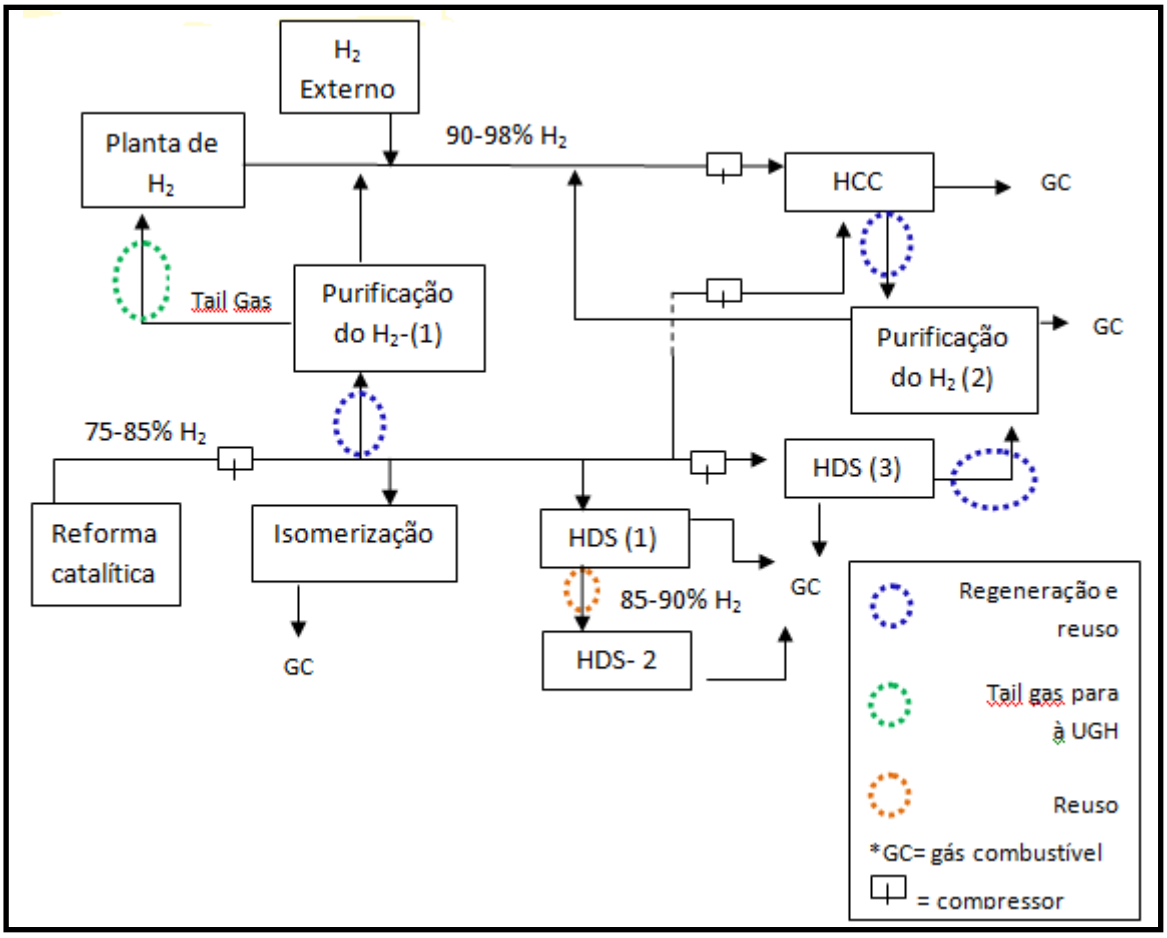



Figura 4.1 – Rede de hidrogênio e exemplos de opções de otimização
Adaptado de Davis e Patel (2004)

Na literatura é possível observar que existem duas grandes classes de métodos propostos para resolver problemas relacionados à otimização de redes de hidrogênio:

(a) Métodos baseados na tecnologia *pinch*, originalmente desenvolvidos para redes de trocadores de calor, e que podem utilizar ferramentas gráficas ou algébricas;
(b) Métodos que utilizam programação matemática.

Na metodologia *pinch*,, os processos que compõem uma rede de hidrogênio, que são classificados em fontes (*source*), sumidouros (*sink*) ou ainda podem exercer simultaneamente os dois papéis na rede Alves e Towler (2002). Uma fonte típica é a reforma catalítica, um

sumidouro seria um consumidor cuja corrente de saída não é reutilizada na rede, enquanto que um processo que exerce os dois papéis consome hidrogênio na sua entrada, mas sua saída (purga) será objeto de reuso/regeneração, para reaproveitamento na rede.

É feito um mapeamento das fontes e sumidouros e das suas respectivas vazões e composições das correntes de entrada, purga e reciclo. Estas vazões e purezas de cada corrente relacionadas a cada fonte e sumidouro são organizadas na forma de um gráfico de perfil de pureza (% $H_2$) em função da vazão, as curvas compostas de hidrogênio (em inglês, seriam as chamadas *hydrogen composite curves*). Um exemplo deste gráfico pode ser observado na Figura 4.2.

Neste gráfico, existem regiões entre as duas curvas, umas com excesso (sinal +, o que significa fonte > sumidouro) e falta (sinal -, sumidouro > fonte) de hidrogênio. Essas regiões servirão de base para compor um segundo gráfico, chamado de gráfico de suprimento (excedente) de hidrogênio (em inglês, *hydrogen surplus diagram*), cujo exemplo pode ser observado na Figura 4.3.

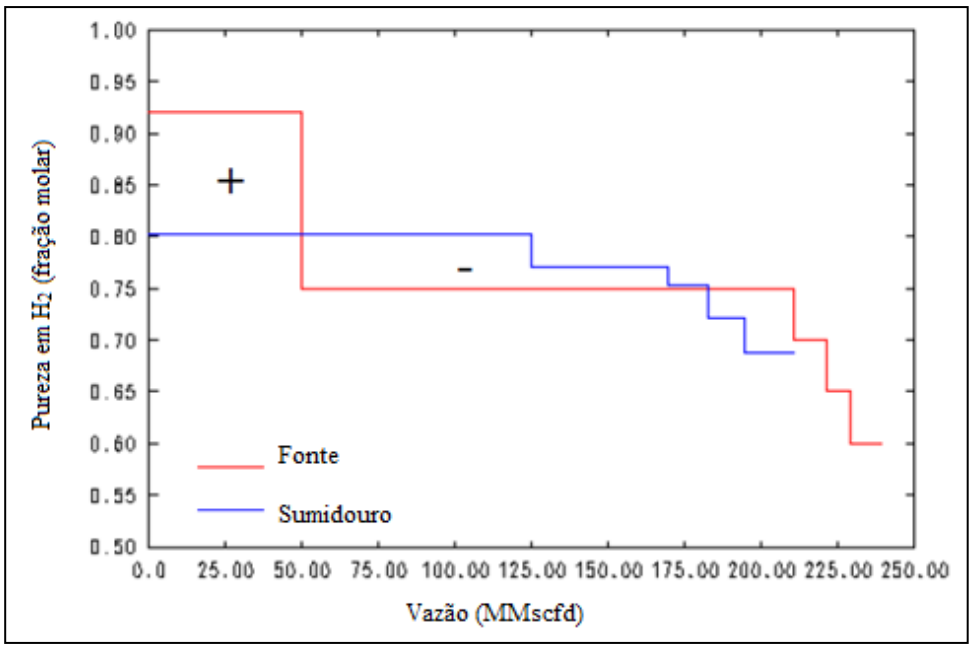



Figura 4.2 – Exemplo de uma curva composta de hidrogênio (perfil de pureza de $H_2$) das fontes e sumidouros de uma rede de $H_2$

Fonte: Liu, 2004

Para que a rede seja fisicamente realizável em termos de balanço de massa é necessário que não haja nenhum ponto da curva com excedente inferior a zero (graficamente significa a curva cruzar o eixo y, da pureza). Esta situação caracteriza o não atendimento do balanço de hidrogênio. Por outro lado, caso todos os pontos da curva estejam ao lado direito

do eixo y é sinal de que há excesso de hidrogênio na rede, com isso busca-se minimizar a vazão de forma a se ter uma curva que toque o eixo y em algum ponto, condição na qual haverá o *pinch*, ou seja, o estrangulamento da rede (menor vazão que viabiliza a rede). A pureza correspondente é chamada de pureza do *pinch*. O processo de estrangulamento de uma rede originalmente com excedente pode ser visto na Figura 4.4.

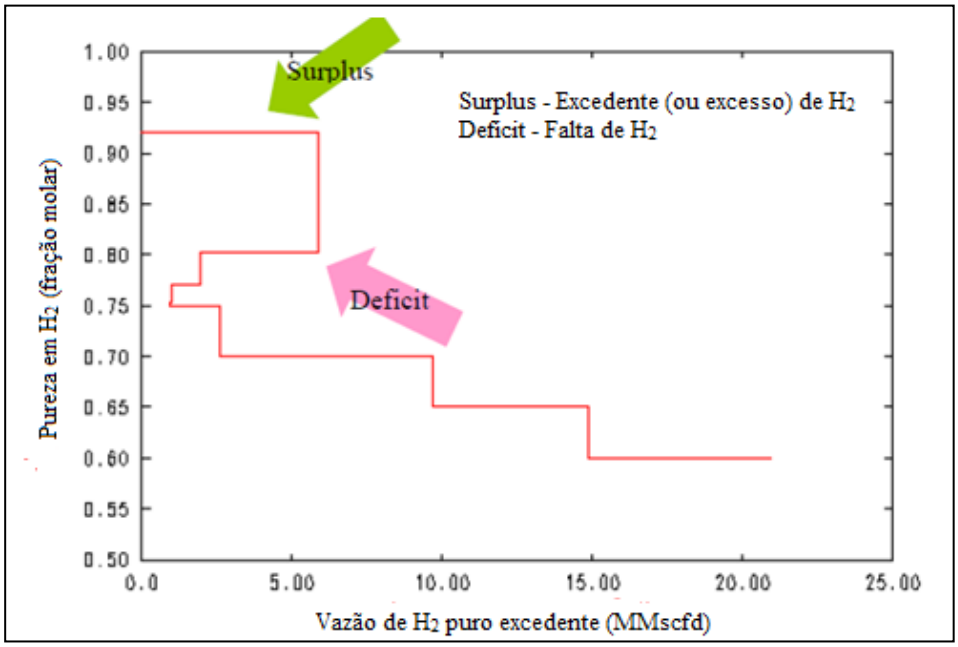



Figura 4.3 – Exemplo de um gráfico de suprimento de $H_2$

Fonte: Liu, 2004

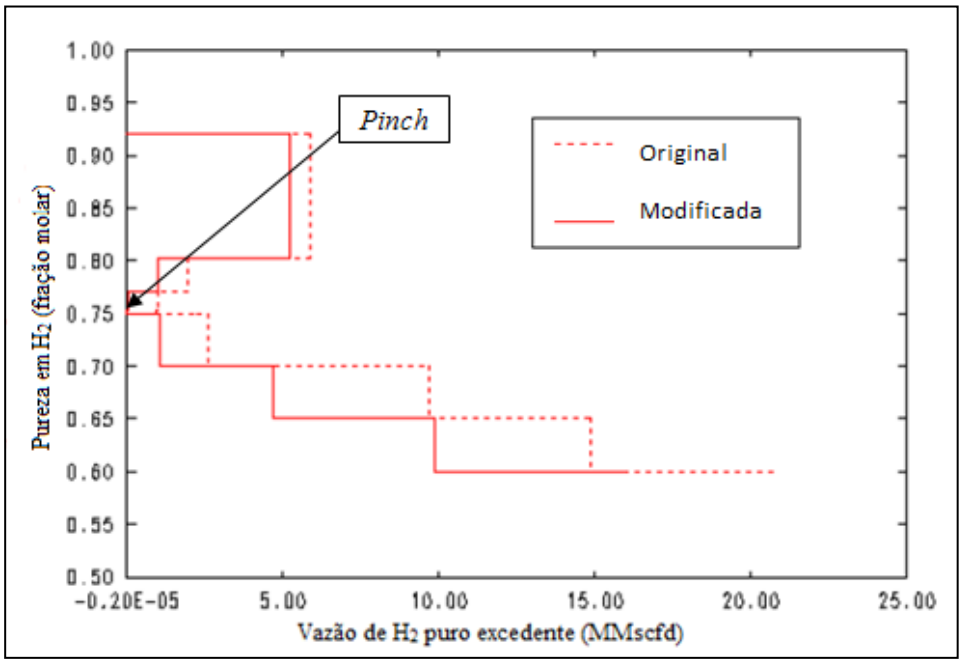



Figura 4.4 – Exemplo de situação de estrangulamento com o aparecimento do *pinch*

Fonte: Liu, 2004

Os métodos matemáticos incluem programação linear (LP) e não-linear (NLP). Adicionalmente, alguns artigos utilizaram a programação não linear inteira mista, ou *Mixed Integer Nonlinear Programming* (MINLP), com variáveis contínuas e discretas e não linearidades na função objetivo e restrições, e a programação linear inteira mista, ou *Mixed Integer Linear Programming* (MILP) que tem como diferença o fato de adotar funções objetivo e restrições lineares (Bussieck e Pruessner, 2003). Estes métodos propõem a resolução dos problemas de otimização por meio da construção de uma superestrutura que permite que se teste todo o conjunto de possíveis soluções para localizar o ótimo global para a função objetivo escolhida. No entanto, é importante ressaltar que o esforço computacional pode ser elevado pelo fato de ser composto por várias etapas e muitas iterações podem ser necessárias.

O método estudado no presente trabalho pode ser inserido no grupo dos métodos que utilizam conceitos da tecnologia *pinch* e adotam um algoritmo com base em regras termodinâmicas e heurísticas.

## 4.2. Revisão Bibliográfica

Será apresentada uma análise cronológica dos principais artigos relacionados às duas classes de métodos apresentadas na última seção.

Em relação aos métodos baseados na tecnologia *pinch*, Towler *et al.* (1996) apresentaram o primeiro artigo aplicando o conceito a uma rede de hidrogênio. A sua abordagem permitiu uma inserção na parte econômica do problema através da análise de gráficos de custo de regeneração de correntes de purga das unidades consumidoras de hidrogênio, no entanto, deixou de considerar restrições físicas relevantes.

Restrições físicas, como a vazão e a pureza das correntes, no contexto da tecnologia *pinch*, foram consideradas a partir do trabalho de Alves e Towler (2002). Ao final, foi proposto um método gráfico capaz de minimizar o consumo de hidrogênio na rede como um todo. No entanto, este método não considerava uma restrição física importante: a pressão das correntes, além de considerar que todas as correntes possuíam apenas dois componentes: hidrogênio e metano.

A questão da pressão das correntes foi abordada por Hallale e Liu (2001), que apresentaram um método baseado em programação matemática para a construção de uma superestrutura capaz de avaliar uma grande quantidade de possíveis conexões na construção de uma rede de hidrogênio. O artigo pode ser considerado um pioneiro dos métodos

matemáticos e base para a maioria dos artigos que buscaram o aperfeiçoamento da modelagem das redes de hidrogênio utilizando superestruturas. A superestrutura que representa a rede abordada está apresentada na Figura 4.5.

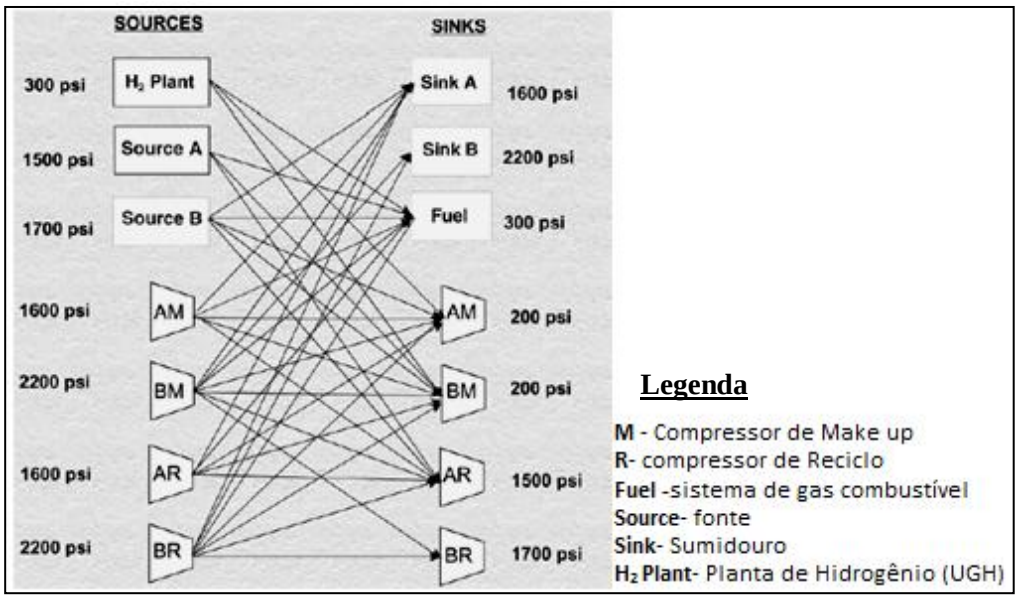



Figura 4.5 – Exemplo de superestrutura

Fonte: Hallale e Liu (2001)

Estabeleceu-se então, uma discussão teórica entre as duas correntes de métodos, algo usual em outras frentes da integração de processos. Os métodos baseados na tecnologia *pinch* se colocavam como uma opção mais simples frente às superestruturas que exigiam um alto esforço computacional. Em contrapartida, os métodos matemáticos apontavam nos métodos *pinch* algumas fraquezas, como o fato de serem limitados no que diz respeito à inclusão de restrições como a pressão, além de não possibilitarem adotar um critério de escolha entre as diferentes configurações baseado em uma análise econômica consistente. Os métodos heurísticos adotavam como critério apenas a minimização do uso de hidrogênio enquanto os métodos matemáticos poderiam se basear no custo total. Essa argumentação foi apresentada por Hallale e Liu. (2001), e ao longo dos anos por outros autores como Khajehpour *et al.* (2009), Ahmad *et al.* (2010) e Jia e Zhang (2011).

Após o artigo de Hallale e Liu (2001), estabeleceu-se o ponto de partida de uma série de artigos que procuraram aperfeiçoar cada uma das estratégias. Os modelos matemáticos se tornaram mais robustos com a adoção de, por exemplo, métodos não lineares, sofisticando as superestruturas, enquanto os métodos baseados na tecnologia *pinch* evoluíram tentando absorver algumas restrições físicas de forma a apontarem soluções com maior aderência

física, mas evitando perder sua principal característica que é a maior simplicidade, conscientes de que podem não proporcionar a melhor solução do problema (ótimo global), mas que têm a capacidade de apontar a direção e chegar a resultados satisfatórios.

Foo e Manam (2006) apresentaram um método algébrico, a análise de cascata de gás *(gas cascade analysis,* GCA) aplicável a redes de hidrogênio e água. Este é um método, da análise *pinch* com um diferencial de ter uma abordagem numérica em detrimento do procedimento gráfico. Este método se propõe a fazer a identificação do mínimo consumo de utilidade e a localização do *pinch*, além de tratar problemas de múltiplos *pinchs*.

Agrawal e Shenoy (2006) e El-Halwagi *et al.* (2003) apresentaram métodos gráficos não iterativos baseados no conceito da tecnologia *pinch*. Uma das diferenças entre os dois métodos foi o sistema de coordenadas adotado no gráfico que é feito para identificar a meta de mínimo consumo. Para o primeiro, o gráfico proposto seria de carga de hidrogênio *versus* fração molar de impureza da corrente, enquanto o segundo apresentou um gráfico de vazão molar total *versus* carga de hidrogênio.

Zhao *et al.* (2007) apresentaram um método gráfico que considerava a abordagem multicomponente, uma vez que na análise de Alves e Towler (2002), as correntes eram consideradas binárias, sendo as impurezas representadas pelo metano.

Borges (2009) e Borges *et al.*(2012) apresentaram um método heurístico algorítmico baseado na construção do diagrama de fontes de hidrogênio (DFH), uma espécie de cascata de transferência de massa. Este estudo foi uma extensão da metodologia proposta por Gomes *et al.* (2002) e Castro *et al.* (1999) para redes de água. Um ponto a ser melhorado neste método é que assim como no trabalho de Alves e Towler (2002), entre outros baseados em heurísticas, as restrições adotadas nas construções da rede se limitaram basicamente à composição das correntes, não sendo consideradas restrições, por exemplo, como as pressões (uma corrente de baixa pressão pode ser encaminhada para um processo que demanda uma alta pressão, mesmo sem haver a sua compressão).

Salary *et al.* (2008) apresentaram uma visão de projeto de rede de hidrogênio e uma modelagem baseada na tecnologia *pinch*. Como conclusão, o autor apresenta o que ele chama de guia de princípios de projeto de uma rede de hidrogênio, alguns dos itens, são citados abaixo:

i. Hidrogênio nunca deve ser transferido através da concentração de *pinch*;
ii. Não deve haver uso de hidrogênio em concentrações abaixo do *pinch*;
iii. O sistema de gás combustível deve ser localizado abaixo da concentração de *pinch*;

iv. Os purificadores devem ser localizados na concentração do *pinch*;

v. As respectivas pressões das fontes devem ser iguais ou maiores do que a do sumidouro de destino. Esta é a condição necessária para que seja feita a conexão;

vi. A pureza da fonte deve ser igual ou maior do que a pureza requerida pelo sumidouro.

Fonseca *et al.* (2008) desenvolveram um modelo matemático linear, que considerava a pressão das correntes, para aplicar ao estudo de caso na refinaria da empresa *Galp*, localizada na cidade do Porto (Portugal).

Ng *et al.* (2009[a,b]) propuseram em dois artigos uma metodologia adaptada a partir do método algébrico proposto por El Halwagi *et al.* (2003). O método tem aplicação para redes de diferentes recursos naturais incluindo água e hidrogênio. Trata-se de uma análise de duas cascatas de transferência de massa não iterativas. Esse método será abordado em detalhes no Capítulo de estudo de casos (Capitulo 6), uma vez que foi usado nesta Dissertação para fim de comparação de resultados.

Khajehpour *et al.* (2009) apresentaram uma proposta para unir em um mesmo método as duas classes, uma espécie de híbrido, para tanto, a base era um modelo matemático (MINLP), porém procurou-se simplificar o problema (reduzir o número de possíveis combinações, ou seja, o tamanho da superestrutura) utilizando regras práticas (heurísticas) de forma a diminuir o esforço computacional. Variáveis de correntes, por exemplo, pressão e temperatura, que tiverem valores especificados (condições operacionais determinadas) devem ser eliminadas da superestrutura e variáveis não realísticas também devem ser eliminadas antes do inicio da otimização. As heurísticas adotadas foram as seguintes:

1. O fluxo de massa ocorre apenas de uma fonte de pressão superior ao requisito do sumidouro, exceto para os casos de disponibilidade de compressão;
2. Uma corrente de reciclo deve ser admitida no seu respectivo reator e não em outra operação unitária;
3. Em alguns equipamentos, será necessário direcionar uma corrente de *make up*, com o objetivo de se alcançar a concentração mínima de entrada requerida pela operação. É desaconselhável o direcionamento da corrente de saída de um reator para o seu próprio *make up*;
4. Evitar o direcionamento de uma corrente que ainda possui uma pureza relativamente alta de $H_2$ para o sistema de gás combustível.

Ahmad *et al.* (2010) desenvolveram uma superestrutura para levar em consideração o fato das operações de hidrocraqueamento e hidrotratamento terem a característica de suas condições operacionais serem alteradas ao longo do tempo, principalmente em função da desativação gradativa do catalisador, além de imposições de mercado (a característica em questão é a multiperiodicidade desses processos). O problema neste caso apresenta variáveis discretas e termos não lineares sendo tratados como um MINLP (*Mixed Integer Non Linear Problem*).

Kumar *et al.* (2010) adotaram um modelo não linear (MINLP) que considerava restrições de pressão, compressores e purificadores preexistentes na rede. Assim como outros métodos matemáticos, este modelo consegue implementar várias funções objetivos, e não apenas o consumo de hidrogênio (pode-se citar funções como custo operacional e *payback period*). O modelo ainda considera que os compressores têm pressões de entrada e saída variáveis assim como a razão de reciclo, o que representa um diferencial em relação, por exemplo, ao proposto por Hallale e Liu (2001), entre outros autores.

Ding *et al.* (2011) apresentaram um método gráfico baseado em tecnologia *pinch* que considerava a inclusão da pressão como uma das restrições físicas. A novidade em relação ao método apresentado por Alves e *Towler* (2002) foi o gráfico de perfil de pressões médias (*average pressure profile)* com curvas para as fontes e sumidouros. Esse gráfico tem como coordenadas presão média e vazão, e a sua interpretação é análoga ao que foi discutido para o perfil de composição (Figura 4.2). Um exemplo de gráfico de perfil de pressão está apresentado na Figura 4.6.

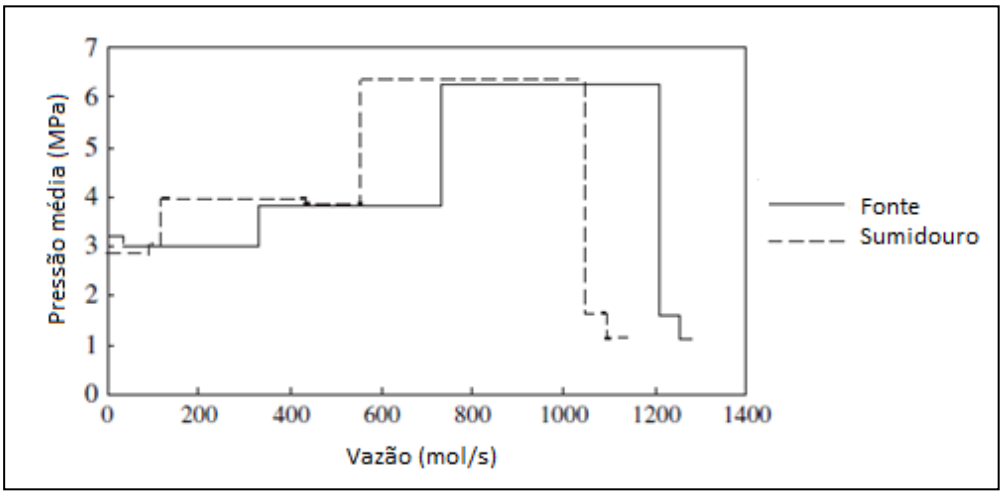



Figura 4.6 – Apresentação ilustrativa de um gráfico de perfil de pressão

Fonte: Ding *et al.*, 2011

A sobreposição das curvas de fonte e sumidouro da figura 4.6 demonstra as regiões onde a fonte atende ao requisito de pressão do sumidouro de $H_2$. Se a curva das fontes está abaixo da de sumidouros, nesta região as fontes tem pressão insuficiente, e a compressão das correntes será necessária. Por outro lado, caso a curva de fontes esteja acima, nesta região haverá pressão suficiente para o escoamento. Diferentemente do que ocorre na análise do perfil de pureza, para a pressão, o excesso de uma região não compensa a escassez de outra. Desta forma, a metodologia não prevê um gráfico de excesso de pressão (*pressure surplus*).

Ainda a respeito do método proposto por Ding *et al.* (2011), vale a pena ressaltar que quando a vazão mínima de consumo de $H_2$ é determinada, pode ainda haver uma ou mais regiões com *deficit* de pressão. Nesse caso, existem duas alternativas: (i) alocar um compressor ou (ii) aumento gradativo da vazão de $H_2$ (sair do mínimo) de modo que se tenha a alteração do perfil de pressão na região inicialmente deficitária, tornando-a uma região de excesso (esta mudança pode também não ocorrer independente do aumento da vazão, o que torna obrigatório o uso de um compressor). A decisão segundo a metodologia ficará a cargo de uma comparação entre as alternativas (compressor ou aumento do consumo de $H_2$), utilizando para tal uma avaliação econômica.

Jia e Zhang (2011) desenvolveram uma abordagem multicomponente para o problema, apresentando um modelo não linear, que considera os hidrocarbonetos leves produzidos, principalmente na operação de hidrocraqueamento. Cálculos de flash são incluídos no modelo que é constituído de três partes: entrada do reator com a mistura das correntes, a zona de reação propriamente dita e um *flash* colocado na saída do reator para modelar a separação dos hidrocarbonetos pesados da corrente que irá para o reciclo.

Zhou *et al.* (2011) apresentaram um modelo que integra à rede de hidrogênio, a operação de absorção de ácido sulfídrico ($H_2S$) da corrente gasosa que será reciclada ou purgada do processo. A argumentação básica é que os artigos anteriores não aproveitavam o potencial que essa integração pode gerar tendo em vista a "estreita' ligação desta operação unitária com a rede de hidrogênio.

Liao *et al.* (2010 e 2011) apresentaram um método algébrico que se propõe a identificar o melhor posicionamento do purificador (escolha da corrente a ser purificada) e o cálculo da demanda mínima de hidrogênio da rede.

Shahraki e Sardashti (2011) introduziram na discussão a alimentação da UGH, de forma a propor a utilização de gases de purga na sua alimentação. Em outros modelos, a UGH era considerada exclusivamente uma produtora na rede, exercendo exclusivamente o papel de

fonte de hidrogênio, com foco apenas na sua saída, mas neste, a alimentação da UGH é introduzida. Essa discussão proposta será abordada ao longo do terceiro estudo de caso desta Dissertação.

Liu *et al.* (2012) apresentaram um modelo gráfico para identificar a vazão ótima de purificação e a mínima vazão de utilidade de uma rede que utiliza reuso e regeneração.

Jiao *et al*. (2012a) apresentaram um modelo de superestrutura com uma programação MINLP e aplicaram este modelo a um caso onde havia integração entre uma refinaria e uma planta de fertilizantes.

Wu *et al*. (2012) utilizaram uma superestrutura com uma função objetivo diferente. Ao invés do custo ou do mínimo consumo de utilidade, o foco é minimizar a exergia do sistema, utilizando como principais restrições a vazão de hidrogênio puro e a concentração de hidrogênio na entrada de cada unidade consumidora. Segundo o autor, a escolha da exergia como função objetivo permitiu considerar simultaneamente o trabalho do compressor e o consumo de hidrogênio.

Jiao *et al.* (2012b) incluíram no seu modelo matemático uma análise probabilística envolvendo a confiabilidade das redes estudadas, de forma a obter uma análise que considere lucratividade e confiabilidade. A ideia é que parâmetros deixem de ser analisados como constantes e passem a ser consideradas variáveis (mais especificamente a vazão e a pureza das correntes de entrada dos processos, estabelecendo para isso uma pureza mínima). O método procura satisfazer às restrições de acordo com um nível de confiança, utilizando curvas de distribuição das variáveis randômicas, como o suprimento externo de hidrogênio, a demanda e os preços dos diversos insumos. A abordagem do problema foi realizada com uma programação do tipo MINLP.

Wang *et al.* (2012) apontaram uma nova direção na resolução dos problemas de otimização de redes de hidrogênio. O método proposto no artigo é gráfico e se baseia em diagramas ternários, onde são consideradas as restrições de vazão e concentração. Os vértices do diagrama representam as composições de hidrogênio, uma impureza chave e o restante das impurezas, de maneira que se tenha uma abordagem multicomponente.

### 4.2.1. Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

Para tratar do tema os estudos publicados vêm utilizando basicamente dois caminhos: técnicas baseadas em regras práticas e um instrumental matemático simplificado ou então a utilização de programação matemática.

Na revisão bibliográfica ficou claro que os métodos matemáticos ganharam bastante força com um maior número de publicações nos últimos anos. Métodos gráficos/algébricos heurísticos também vêm sendo publicados, buscando avançar em uma direção muito parecida com o que se objetivou fazer nesta Dissertação para o DFH: aumentar a robustez da análise econômica e sobretudo incluir restrições físicas como a pressão das correntes (e consequentemente a rede de compressores), mas evitando perder a sua simplicidade quando comparado aos métodos de programação. Como exemplos podem ser citados os trabalhos de Ding *et al.*, 2011, que promoveu a inclusão da pressão e Zhou *et al.* (2007) que discutiu a abordagem multicomponentes. Em relação à complexidade dos métodos matemáticos, um exemplo que mostra a sua relevância, pode ser observado no artigo de Khajehpour *et al.*,2010, que buscou simplificar a superestrutura adotando algumas heurísticas.

# Capítulo 5. Metodologia

Este capítulo tem por objetivo apresentar a estrutura que será a base para o desenvolvimento dos estudos de caso que serão abordados no Capítulo 6.

A metodologia desenvolvida nesta Dissertação é uma extensão do procedimento estabelecido por Borges (2009), ou seja, o arcabouço de partida é semelhante, sendo feitos acréscimos e alterações, sobretudo visando preparar o DFH para incluir a questão da pressão das correntes.

## 5.1. Principais Etapas da Metodologia

As principais etapas da metodologia são apresentadas, a fim de facilitar o entendimento da aplicação do método. Essa metodologia é abordada com mais detalhes ao longo dos estudos de caso, cabendo a este capítulo uma apresentação de forma mais geral. As principias etapas da construção do DFH são:

5.1.1. Construção da tabela de oportunidades
5.1.2. Tabela de operações e cálculo de transferência de massa de cada operação
5.1.3. Definição dos intervalos de concentração de $H_2$ no processo
5.1.4. Representação das operações no diagrama, escolha das correntes e cálculo da vazão necessária
5.1.5. Construção da tabela de requisitos de cada processo
5.1.6. Estabelecimento da distribuição das correntes pelos compressores da rede

### 5.1.1. Construção da Tabela de Oportunidades

Nesta primeira etapa, o objetivo é estabelecer as vazões de *make up*, purga e reciclo de cada uma das unidades de processo (consumidoras e produtoras), conforme o esquema apresentado por Hallale e Liu (2001) na Figura 5.1. Será sempre importante respeitar as equações de balanço de massa global e por componentes de cada unidade.

Neste momento, cabe um destaque sobre dois conjuntos de termos: Produtores/ consumidores e fontes (*source*) / sumidouros (*sink*). As unidades de processo, primeiramente, são divididas em produtoras e consumidoras como foi mostrado no parágrafo anterior. Em seguida, há a classificação de cada unidade em fonte ou sumidouro. É importante notar que uma unidade consumidora pode exercer as duas funções simultaneamente, ou seja, ser uma fonte e um sumidouro. Um exemplo é uma unidade de HDT cuja corrente de purga possui

uma pressão de $H_2$ suficiente para alimentar outra unidade, por exemplo, um HDS (uma situação clara de reuso). Neste caso, um consumidor exerce, simultaneamente, o papel de sumidouro (na entrada da unidade) e fonte (na saída da unidade). Essa questão está colocada de forma clara na Figura 5.1.

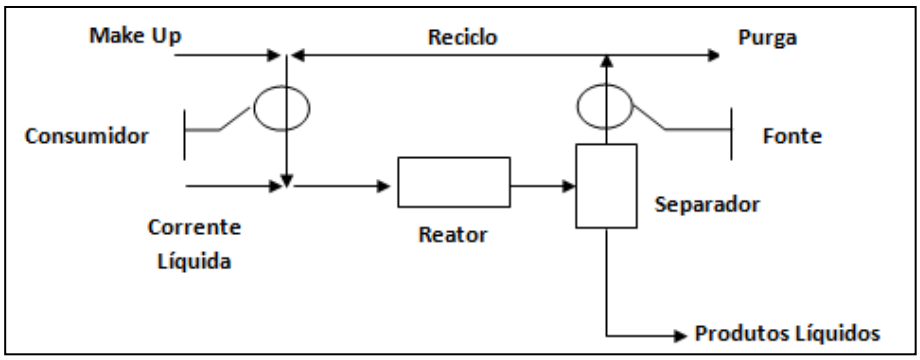



Figura 5.1 – Localização da fonte e consumidor em uma típica operação de hidrorrefino

Fonte: Adaptada a partir de Hallale e Liu (2001)

O mapeamento das unidades e montagem da tabela de oportunidades, portanto, constituem a primeira etapa a ser realizada, e fornece subsídios para a montagem das operações que cada um dos processos representa dentro da metodologia do DFH.

Esta tabela é montada a partir dos dados de processo da refinaria e um exemplo pode ser visto na Tabela 5.1, que será usada no segundo estudo de caso.

Tabela 5.1 – Exemplo de tabela de oportunidades

| **Consumidores**** | F *make up* (MMscfd*) | y (% mol $H_2$) | P (psia) | F purga (MMscfd) | y (% mol $H_2$) | P (psia) | F reciclo (MMscfd) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **HC (1)** | 38,78 | 92 | 2000 | 11,29 | 75 | 1200 | 85,7 |
| **CNHT (2)** | 8,21 | 86,53 | 500 | 3,47 | 75 | 350 | 36,75 |
| **DHT (3)** | 11,31 | 75,97 | 600 | 8,61 | 70 | 400 | 1,56 |
| **Isomer (4)** | 0,04 | 75 | 300 | | | | |
| **KHT (5)** | 8,65 | 75 | 500 | 4,32 | 65 | 350 | 3,6 |
| **NHT (6)** | 12,08 | 71,44 | 300 | 6,55 | 60 | 200 | 3,59 |

| **Produtores** | F saída (MMscfd) | Max F saída (MMscfd) | y (% mol $H_2$) | P (psia) |
|---|---|---|---|---|
| **Fonte Externa (SK1)** | 45 | 50 | 92 | 300 |
| **Reforma C. (CCR)** | 23,5 | 23,5 | 75 | 300 |

*MMscfd = milhões de pés cúbicos

(**Unidades - HC: Hidrocraqueamento; CNHT: Hidrotratamento de nafta craqueada; DHT: hidrotratamento de diesel; Isomer: Isomerização; KHT: hidrotratamento de querosene; NHT: Hidrotratamento de nafta)

Neste caso, os produtores (reforma catalítica e um fornecedor de hidrogênio externo à refinaria), exercem exclusivamente o papel de fontes de $H_2$. A unidade de isomerização é um consumidor que atua apenas como sumidouro, enquanto as demais unidades (todas de hidrorrefino) atuam como fonte e sumidouros. As siglas serão apresentadas adequadamente no desenvolvimento do segundo estudo de caso.

### 5.1.2. Tabela de Operações e Cálculo de Transferência de Massa de Cada Operação

Nesta etapa, é construída a tabela de operações. Na metodologia DFH, a vazão de entrada de cada processo é dividida em duas, que serão atribuídas a duas operações. Uma das operações, indicada com apóstrofo, representa o consumo de hidrogênio e é resultante da subtração entre a vazão de entrada ($F_{makeup} + F_{reciclo}$) e a vazão de saída ($F_{purga} + F_{reciclo}$) da respectiva unidade. Essa operação percorre o intervalo de concentração limitado pela concentração de entrada e a de valor nulo (é uma operação de consumo). A outra tem vazão constante igual à soma das vazões de saída da unidade e percorre o intervalo de concentração determinado pelas concentrações de entrada e saída da unidade.

A Tabela 5.2 apresenta as operações relacionadas às da Tabela 5.1, que por sua vez apresentou as oportunidades da rede.

Tabela 5.2 – Exemplo de uma tabela de operações

| **Vazão Processos (MMscfd)** | **Operação** | **Tipo de operação** | **Vazão Operação (MMscfd)** | **Fração molar entrada (% $H_2$)** | **Delta massa $H_2$** | **Vazão mínima de purga (MMscfd)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 124,48 | 1 | Vazão constante | 96,99 | 80,30 | 5,14 | 1,245 |
| | 1' | Consumo | 27,49 | 80,30 | 22,07 | |
| 44,96 | 2 | Vazão constante | 40,22 | 77,11 | 0,85 | 0,449 |
| | 2' | Consumo | 4,74 | 77,11 | 3,65 | |
| 12,87 | 3 | Vazão constante | 10,17 | 75,25 | 0,53 | 0,129 |
| | 3' | Consumo | 2,7 | 75,25 | 2,03 | |
| 0,04 | 4' | Consumo | 0,04 | 75,00 | 0,03 | 0,0004 |
| 12,25 | 5 | Vazão constante | 7,92 | 72,06 | 0,56 | 0,123 |
| | 5' | Consumo | 4,33 | 72,06 | 3,12 | |
| 15,67 | 6 | Vazão constante | 10,14 | 68,82 | 0,89 | 0,157 |
| | 6' | Consumo | 5,53 | 68,82 | 3,81 | |

### 5.1.3. Definição dos Intervalos de Concentração de $H_2$ no Processo

Essa etapa define os intervalos de concentração presentes no DFH. Todas as concentrações envolvidas nas operações presentes na rede devem ser ordenadas de forma decrescente. No exemplo adotado, foi definida a seguinte sequência: 95,00; 92,00; 80,2; 77,10; 75,00; 72,06; 70,00; 68,82; 65,00; 60,00; 0,00 % mol $H_2$, totalizando 10 intervalos de concentração.

### 5.1.4. Representação das Operações no Diagrama, Escolha das Correntes e Cálculo da Vazão Necessária

A Figura 5.2 apresenta um trecho do DFH obtido para o exemplo que vem sendo desenvolvido, ilustrando especificamente as operações 1 e 1' ao longo da escala de concentrações situada entre 95,00 e 70,00 % mol $H_2$.

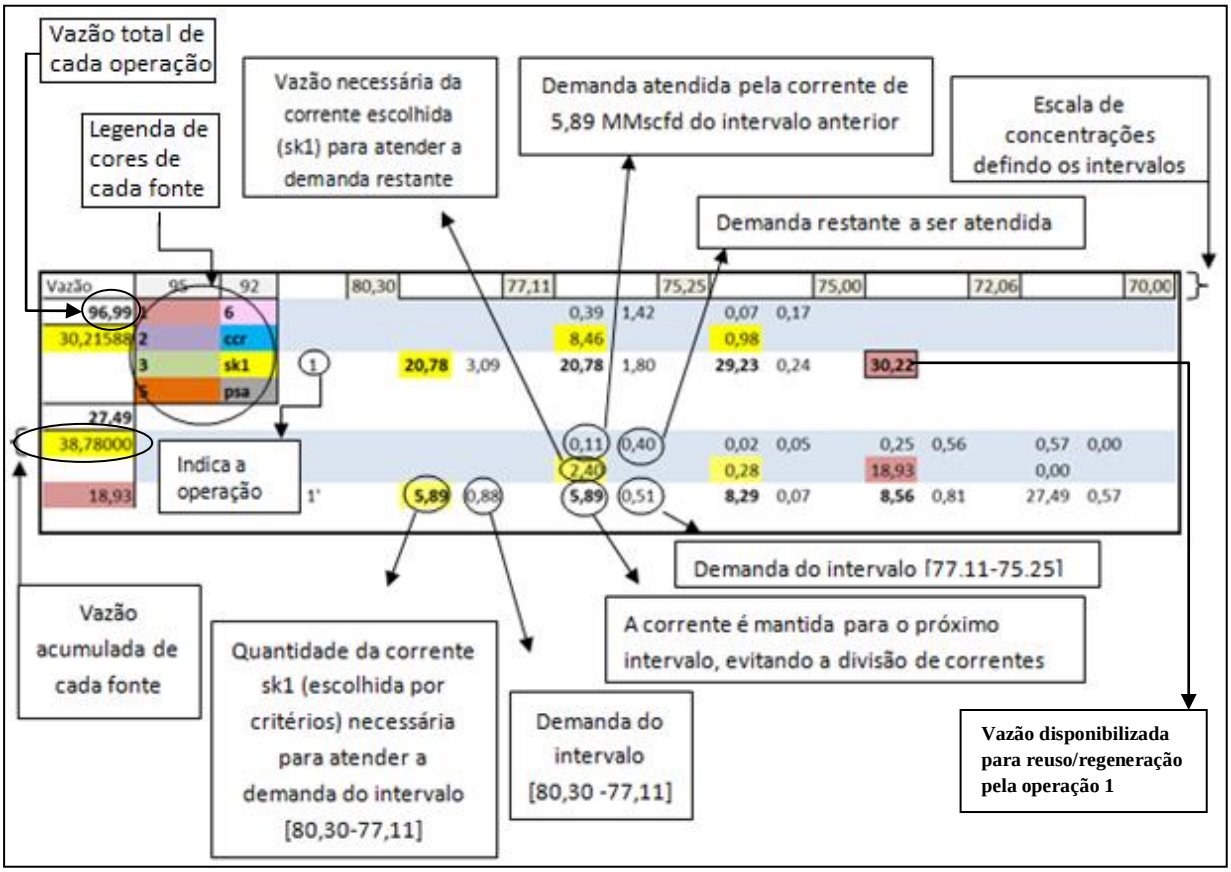



Figura 5.2 – Apresentação ilustrativa de um segmento de um DFH

Foram incluídas algumas observações com o intuito de explicar o significado dos números presentes. O método é sistemático. Em cada intervalo, o procedimento é

basicamente o mesmo, por isso adotou-se como exemplo a operação 1' em dois intervalos consecutivos: [80,30-77,11], intervalo inicial da operação, e [77,11-75,25].

Observa-se na Figura 5.2 uma legenda em cores que visa identificar as fontes e também apresentar um resumo da quantidade utilizada de cada uma. Neste conjunto de fontes estão as correntes externas e internas (correntes de reuso ou regeneração, no caso de haver uma unidade purificadora, além de correntes oriundas de processos que funcionam apenas como fonte caso da reforma catalítica). É importante notar que na rede haverá uma determinada disponibilidade de correntes de reuso. Na Figura 5.2, é possível notar que a corrente de vazão 30,22 MMscfd (75% mol $H_2$) foi disponibilizada para reuso pelo processo 1, da qual foi utilizada a vazão de 18,93 MMscfd na operação 1', ou seja, houve um reciclo interno da unidade. O restante da corrente está, portanto, disponível para reuso em outras operações ou regeneração em uma unidade purificadora.

As etapas seguintes da metodologia vão focar no cálculo da demanda de hidrogênio (hidrogênio reagido no intervalo, considerando a vazão de operação) de cada intervalo e da vazão de fonte necessária para atender essa demanda.

A demanda de cada intervalo é calculada com o auxilio da Equação (3). A consideração de demanda linear em cada intervalo adotada por Borges (2009) foi mantida, apesar de ser um ponto frágil da metodologia, mas fato é que nenhuma metodologia até o momento conseguiu tratar este aspecto de forma diferente. As dificuldades se encontram principalmente na cinética complexa (e diferentes) das reações envolvidas, o que tornaria a aplicação muito menos simples, o que vai contra a intenção inicial da proposta do método.

$$\boldsymbol{D_n = \frac{F_i * (C_{e,n} - C_{s,n})}{100}} \tag{3}$$

Sendo,

$D_n$ = demanda do intervalo n

$F_i$ = vazão da operação i

$C_{e,n}$ = composição percentual, em termos de hidrogênio, de entrada do intervalo n (valor superior do intervalo)

$C_{s,n}$ = composição percentual, em termos de hidrogênio, de saída do intervalo n (valor inferior do intervalo)

Calculada a demanda do intervalo, o próximo passo é calcular a vazão da corrente fonte escolhida necessária para atender essa demanda (a escolha de qual fonte, na verdade,

vem antes, ela vai ser explicada posteriormente). No primeiro intervalo da operação, basta utilizar a Equação (4):

$$\boldsymbol{F_{f,n}} = \left(\frac{\boldsymbol{D_n}}{(\boldsymbol{C_f} - \boldsymbol{C_{s,n}})}\right) * \mathbf{100} \tag{4}$$

Sendo,

$F_{f,n}$= vazão da corrente fonte escolhida para alimentar a demanda do intervalo

$C_f$ = composição percentual, em termos de hidrogênio, da corrente fonte

Nos intervalos subsequentes em uma mesma operação, deve-se levar em consideração que a corrente calculada no intervalo anterior deve ser mantida (o que evita a divisão de operações). Portanto, parte da demanda deste novo intervalo já será atendida, ao menos parcialmente, restando uma demanda não atendida, a qual será utilizada na Equação (5) para o cálculo da vazão corrente da fonte adicional necessária para o intervalo em análise. Na Figura 5.2, houve uma preocupação em se destacar esta questão.

Em relação ao cálculo da vazão de corrente fonte, outro aspecto deve ser levado em conta. Em um certo intervalo, poderá haver a indicação do uso de uma determinada corrente, porém ela poderá ser insuficiente para atender a demanda. Neste caso, será utilizada a Equação (5) para calcular a vazão de corrente complementar (outra corrente fonte):

$$\boldsymbol{F_{f,n,2}} = \frac{\left((\boldsymbol{D_n} - \boldsymbol{F_{f,n,1}}\frac{(\boldsymbol{C_{f,1}} - \boldsymbol{C_{s,n}})}{\mathbf{100}}\right)}{(\boldsymbol{C_{f,2}} - \boldsymbol{C_{s,n}})} * \mathbf{100} \tag{5}$$

Sendo,

$F_{f,n,2}$= vazão da corrente fonte escolhida para complementar

$F_{f,n,1}$ = vazão da corrente fonte escolhida inicialmente para atender a demanda (insuficiente)

$C_{f,1}$ = composição percentual, em termos de hidrogênio, da corrente fonte complementar

$C_{f,2}$ = composição percentual, em termos de hidrogênio, da corrente fonte escolhida inicialmente para atender a demanda do intervalo

É importante frisar que as correntes gasosas serão sempre consideradas com comportamento de gás ideal. Uma implicação importante disto é que a fração volumétrica ($v_i$) da corrente será igual à fração molar ($n_i$). A lei de Amagat postula que o volume total de uma

mistura gasosa ideal é igual à soma dos volumes dos componentes puros individuais, nas mesmas condições de temperatura e pressão da mistura (Brasil, 2007), logo:

$$\boldsymbol{V = V_a + V_b + \cdots = \sum V_i} \tag{6}$$

Onde:

$V_i = \frac{N_i RT}{\rho}$ = volume do componente i, aplicando a lei dos gases ideais

Então,

$$V = \frac{(\sum N_i)RT}{\rho}$$

Logo,

$$\boldsymbol{\frac{V_i}{\sum V_i} = v_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = y_i} \tag{7}$$

Neste momento, é importante abordar a questão da escolha da corrente fonte. Este é um ponto muito sensível da metodologia e envolve as heurísticas, ou seja, regras práticas que visam orientar a melhor escolha. Este é o primeiro ponto onde são realizadas algumas alterações na proposta feita por Borges (2009), visando, sobretudo, incluir a pressão das correntes na análise. Fica claro que a primeira restrição física considerada é o gradiente de concentração, ou seja, a corrente candidata a fonte deve ter uma concentração superior à requisitada pelo processo, no entanto depois deste primeiro corte haverá a segunda condição relacionada ao gradiente de pressão. Esta segunda condição não estava prevista no modelo proposto por Borges (2009).

i. Havendo duas opções que atendam ao requisito de concentração a prioridade de uso será de fontes internas em detrimento de fontes externas (prioridade para reuso). Esta escolha fica, ainda, condicionada à pressão da corrente interna ser superior à pressão requerida pelo processo.

ii. Havendo duas opções de correntes internas que atendem ao requisito de concentração a prioridade será do uso da corrente menos concentrada em hidrogênio em detrimento de correntes mais concentradas. Esta escolha fica condicionada à pressão da corrente ser superior à pressão requerida pelo processo.

iii. Transferência da máxima quantidade possível de massa em um intervalo
iv. Evitar a divisão de correntes
v. Garantir a vazão mínima de purga dos processos (evitando o acumulo de contaminantes na rede)

Um comentário adicional é que no momento da aplicação das heurísticas i e ii, pode haver uma situação em não há correntes que atendam ao gradiente de concentração e simultaneamente possuam pressão superior ao requisitado pelo processo. Neste caso se dará prioridade à corrente interna e de menor concentração, e será utilizada a capacidade de compressão da rede, o que possibilitará o atendimento da pressão requerida pelo processo.

### 5.1.5. Construção da Tabela de Requisitos de cada Processo

Esta etapa e a próxima (Definição da Distribuição das correntes pela Rede de Compressores) são propostas de modificações da metodologia DFH, não estando presentes na original de Borges (2009). Realizada a montagem do diagrama com todas as correntes e cálculos de transferência de massa, é necessário montar a tabela de requisitos, que busca verificar se os requisitos de concentração e pressão de cada processo estão sendo atendidos. A Figura 5.3 fica como um exemplo de dos requisitos dos processos. Um ponto importante a se destacar é que esta tabela se refere a um processo e não à operação (cada processo pode ter até duas operações, como já foi mostrado anteriormente).

A ideia da tabela de requisitos é localizar as correntes que precisam de compressão e acertar simultaneamente o balanço de massa. Esse acerto do balanço de massa é feito com a alteração da vazão de reciclo interno da unidade, uma das alternativas apresentada por Borges (2009). A evolução da rede, manipulando o reciclo, não tem impacto na análise de pressão, pois a pressão de saída do compressor de reciclo da unidade é igual ao requisito de pressão do próprio processo.

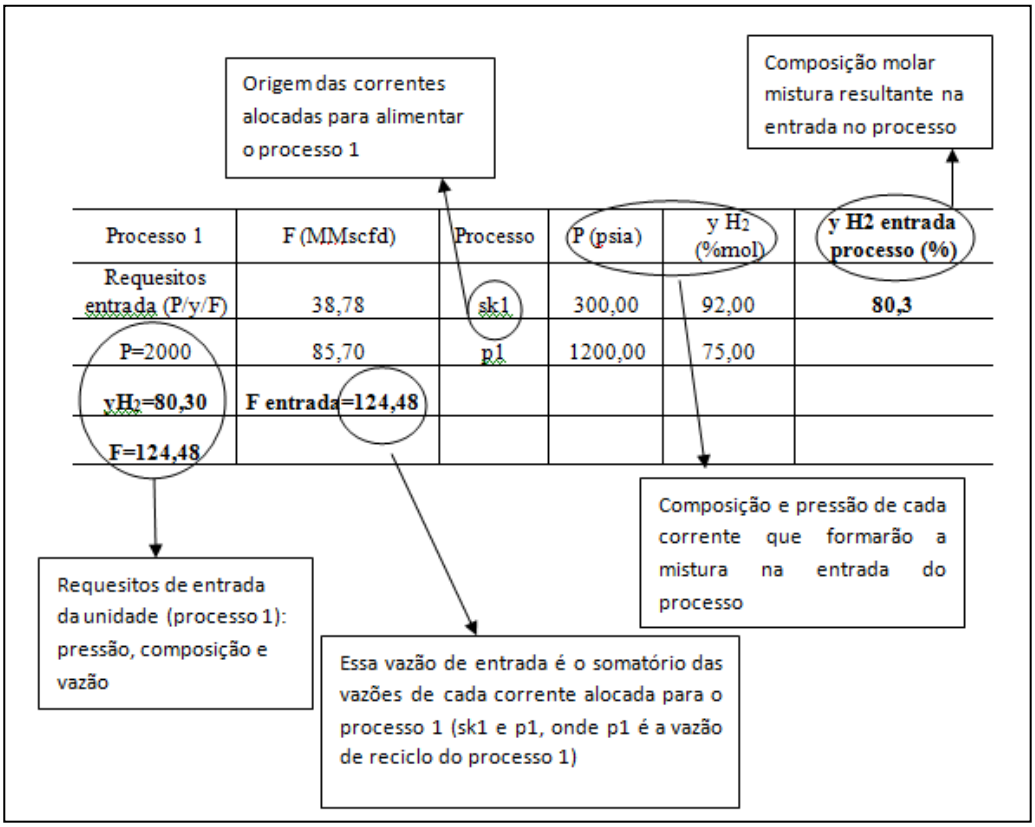



Figura 5.3 – Apresentação ilustrativa de uma tabela de requisitos

A composição da corrente de mistura pode ser obtida com o uso da Equação (8). Como observação adicional cabe indicar que foi adotada a consideração de que as pressões de entrada e saída de cada compressor seriam constantes, pois caso contrário uma metodologia heurística não teria condições de abordar o problema, devido ao aumento considerável da complexidade.

$$\boldsymbol{y_{mistura}} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{yi * Fi} \tag{8}$$

### 5.1.6. Definição da Distribuição das Correntes pela Rede de Compressores

A tabela de requisitos serve de subsídio para que seja feita a distribuição das correntes pelos compressores disponíveis e/ou a definição de aquisição de uma nova máquina, a depender da necessidade. A primeira etapa é montar um relatório com todas as correntes que necessitam de compressão, tendo em vista a distribuição obtida inicialmente. A Figura 5.4 mostra um exemplo deste relatório (retirado do segundo estudo de caso). Para ficar clara a idéia da tabela, pode ser observado na primeira linha que se pretende alimentar o processo 1 (destino) com a corrente da fonte externa (sk1). No entanto, a pressão de entrada requerida

pelo processo 1 é 2000 psia, enquanto a corrente sk1 possui uma pressão de 300 psia, tendo portanto que ser comprimida para atender a esta demanda, concretizando a restrição física de pressão.

Processo de destino da corrente

Origem da corrente

Pressão original da corrente

Requesito mínimo de pressão que a corrente deve atingir

| Processo de destino | F (MMscfd) | Corrente | Pressão entrada (psia) | Pressão saída (psia) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 38,78 | sk1 | 300 | 2000 |
| 1 | 85,70 | p1 | 1200 | 2000 |
| 3 | 5,57 | sk1 | 300 | 500 |
| 3 | 39,39 | p2 | 350 | 500 |
| 3 | 0,19 | sk1 | 300 | 600 |
| 3 | 2,66 | CCR | 300 | 600 |
| 5 | 7,20 | p3 | 400 | 500 |
| 5 | 5,05 | CCR | 300 | 500 |
| 6 | 0,31 | p6 | 200 | 300 |

Figura 5.4 – Apresentação ilustrativa de tabela com as correntes que necessitam de compressão

A etapa seguinte consiste na distribuição das correntes pelos compressores originais da rede e a tomada de decisão a cerca da aquisição de novos compressores. Essas decisões são respaldadas pelas seguintes heurísticas:

1. Buscar o equilíbrio entre número de compressores e processos. Utilizar um único compressor que tenha uma pressão de saída superior ao maior requisito de pressão dentre os processos é uma possível solução, porém provavelmente antieconômica, uma vez que há correntes sendo comprimidas a pressões muito mais elevadas que o necessário. Em contrapartida, o espaço disponível pode restringir o número de compressores.

2. Evitar mistura de correntes nos compressores de *make up* originais da rede, pois a mistura pode afetar o balanço de massa das unidades, podendo gerar aumento do consumo de utilidade externa. Essa consideração deve ser revista no caso da mistura de correntes permitir que não seja necessário um novo compressor e ao mesmo tempo não penalize excessivamente o consumo de utilidade. No estudo de caso 2, este aspecto será considerado.

3. Os compressores de reciclo devem, prioritariamente, atender às suas respectivas correntes de reciclo.

4. Em caso de adição de um novo compressor à rede, o esforço no sentido de se utilizar uma pressão de saída mais baixa deve ser buscado, uma vez que proporciona um menor custo de capital (valor da máquina) e operacional (menor consumo energético). Será visto no segundo estudo de caso que o novo compressor poderá ter diferentes pressões de saída, a depender da demanda de correntes para compressão e da estratégia de distribuição adotada. Vale lembrar que, em alguns casos, a pressão terá um valor mais alto, por não existir uma forma de distribuição que possibilite sua redução.

Como exemplo, apresenta-se a Tabela 5.3 com a distribuição das correntes por uma rede de compressores.

Tabela 5.3 – Exemplo de tabela de distribuição de correntes pelos compressores da rede

| **Corrente** | **Processo de destino** | **Vazão** | **Compressor escolhido** |
|---|---|---|---|
| sk1 | 1 | 38,78 | mk1 |
| p1 | 1 | 85,70 | cr1 |
| sk1 | 3 | 5,57 | mk1 |
| p2 | 3 | 39,39 | cr2 |
| sk1 | 3 | 0,19 | mk1 |
| CCR | 3 | 2,66 | mk2 |
| p3 | 5 | 7,20 | cr5+cr3+mk2 |
| CCR | 5 | 5,05 | mk2 |
| p6 | 6 | 0,31 | cr6 |

Por fim, é necessário avaliar possíveis impactos da distribuição no balanço de massa das unidades, pois em algumas situações ocorre a mistura de correntes na entrada de um determinado compressor. Neste momento, é necessário rever as tabelas de requisitos, no que tange à composição de cada corrente, pois poderá haver impacto na composição da mistura na entrada de algum processo, o qual poderá deixar de atender ao requisito de concentração mínima. Portanto, pode haver um processo cíclico de ajuste da distribuição até que os requisitos de pressão e balanço de massa das redes sejam atendidos. Esta última etapa pode ser considerada como uma espécie de evolução da rede, e ficará clara na apresentação do segundo estudo de caso.

## 5.2. Considerações Finais sobre a Metodologia

O objetivo deste capítulo foi resumir os principais passos da metodologia DFH, incluindo modificações propostas no presente trabalho às várias etapas desenvolvidas por Borges (2009), que incluem a tabela de requisitos e todo o processo de distribuição de correntes pela rede de compressores, além da modificação das heurísticas de alocação de correntes nos intervalos de concentração (mais especificamente a adição de uma condição visando que o gradiente de pressão seja respeitado). Foram tomados alguns exemplos para ilustrar determinadas etapas do método, os quais serão retomados nos estudos de casos, que aprofundarão certos detalhes que neste momento ainda não foram apresentados. Para os próximos capítulos, a intenção é que a metodologia fique mais clara, uma vez que será realizada a aplicação do que até o momento ainda está mais no campo teórico.

O desenvolvimento do processo de aperfeiçoamento de um método heurístico demanda diferentes avaliações e a busca das regras que conduzam a um melhor resultado em um conjunto considerável dos casos. Será possível perceber que, em algumas situações, são testadas mais de uma forma de incluir a pressão. Estas diferentes opções devem ser comparadas a fim de se encontrar a de melhor resultado, utilizando como parâmetro de decisão a função objetivo econômica.

A introdução da pressão tem dois benefícios imediatos: a maior aderência à realidade da solução obtida (sem considerar a pressão, o número de compressores da rede poderia crescer muito, o que levaria á antieconomicidade da solução, dado o alto custo de capital associado ao equipamento) e o segundo, a possibilidade de estabelecimento de uma função objetivo relacionada a custo, em detrimento do consumo de hidrogênio utilizado no DFH original, ou seja, é possível estabelecer uma avaliação econômica mais criteriosa das redes.

A figura 5.5 apresenta um algoritmo deste DFH modificado, com o encadeamento de todas as etapas e os portões de decisão envolvidos na construção das redes de $H_2$

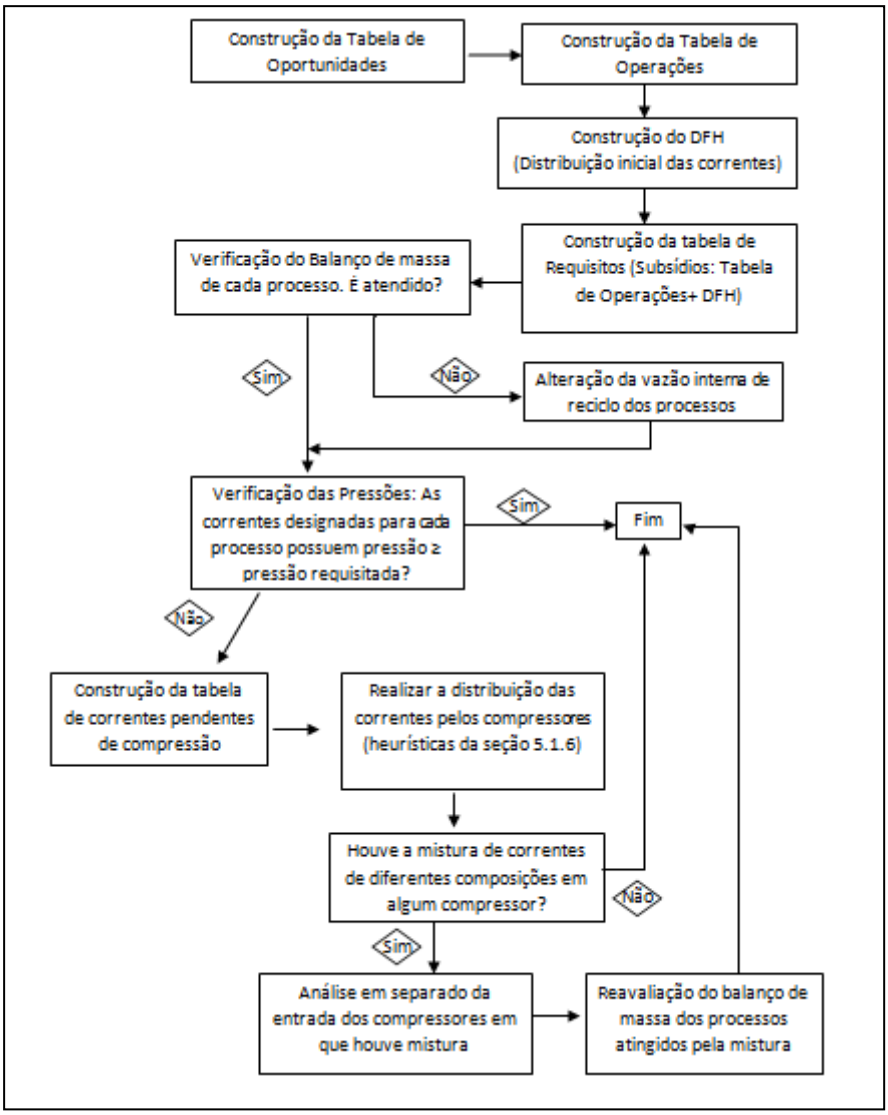



Figura 5.5 - Algoritmo do DFH modificado para inclusão da restrição da pressão

# Capítulo 6. Estudos de Caso

Nesta Dissertação são analisados ao todo três estudos de caso. Essas três avaliações são independentes umas das outras. As redes analisadas em cada um são diferentes e os objetivos também são distintos.

Cada estudo tem em sua apresentação inicial uma seção para apresentação dos objetivos específicos (‘*objetivos do estudo’*) e outra para apresentação dos dados básicos necessários para a análise (‘*dados do* estudo’).

Todos os estudos são compostos por um conjunto de subavaliações, denominadas cenários, que podem ser agrupados, ou não, em função de uma característica em comum. A fim de facilitar a organização e compreensão do leitor, todos os estudos possuem uma seção denominada ‘*descrição do estudo’*, onde é apresentada toda a estrutura, detalhamento dos cenários, além da motivação e objetivos por detrás da escolha da respectiva estrutura.

Ao final de cada estudo é apresentada uma discussão onde são avaliados os resultados de cada cenário, traçando-se uma análise comparativa de forma a serem obtidas as conclusões pertinentes a cada estudo de caso. Os objetivos específicos de cada estudo de caso são apresentados a seguir.

No primeiro estudo de caso são avaliadas diferentes possibilidades de regeneração, envolvendo variação da corrente a ser purificada e sua vazão, objetivando mensurar o impacto no consumo de hidrogênio de fonte externa à rede e no custo de operação anual (*Annual Operation Cost*, AOC). Para tanto é utilizada a metodologia DFH descrita no Capítulo 5, sem considerar a pressão das correntes como restrição.

No segundo estudo de caso o objetivo será a introdução na metodologia DFH da consideração da restrição física da pressão das correntes na entrada das unidades envolvidas na rede de hidrogênio, fato importante na evolução da metodologia. Serão realizadas diversas variações buscando alcançar uma rede com melhor equilíbrio entre custo de capital e custo operacional.

O terceiro estudo de caso leva em conta um novo parâmetro, em relação aos dois anteriores, que é a planta de $H_2$ (UGH). Nesta avaliação a UGH foi considerada não apenas como uma fornecedora, ou seja, com apenas saída de correntes, mas também considerar as correntes de alimentação da unidade.

## 6.1. Primeiro Estudo de Caso

### 6.1.1. Objetivos do Estudo

Este estudo tem por objetivo aprofundar a análise de uma rede inicialmente proposta por Alves e Towler (2002), mas que já foi abordada por Foo e Manam (2006), Ng *et al*. (2009b) e Borges (2009), dentre outros. São avaliadas diferentes possibilidades de regeneração, envolvendo variação da corrente a ser purificada e sua vazão, objetivando mensurar o impacto no consumo de hidrogênio de fonte externa à rede e no custo de operação anual (*Annual Operation Cost*, AOC). Para tanto é utilizada a metodologia DFH descrita no Capítulo 5, sem considerar a pressão das correntes como restrição, o que será o alvo do segundo estudo de caso.

### 6.1.2. Dados do Estudo

As unidades de processo envolvidas neste estudo estão listadas na Tabela 6.1. A tabela de oportunidades relacionada à rede em questão está apresentada a seguir (Tabela 6.2). É importante notar que as unidades consumidoras HCU, CNHT, DHT e NHT atuam simultaneamente nos papéis: de sumidouro (nas reações de hidrogenação) e fontes (reuso e ou regeneração das correntes de saída), enquanto as unidades produtoras atuam exclusivamente como fontes de hidrogênio.

Tabela 6.1 – Classificação das unidades de processo

| | **Processos** | **Descrição** |
|---|---|---|
| **Consumidores** | **HCU (1)** | Hidrocraqueamento |
| | **CNHT (2)** | Hidrotratamento nafta craqueada |
| | **DHT (3)** | Hidrotratamento diesel |
| | **NHT (4)** | Hidrodratamento nafta |
| **Produtores** | **UGH** | Fonte interna (unidade geradora de hidrogênio) |
| | **CCR** | Reforma catalítica |
| | **Import** | Corrente de origem externa à rede |

Tabela 6.2 – Tabela de oportunidades (primeiro estudo de caso)

| | ***Make up*** | | **Purga** | | **Reciclo** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Unidades Processo** | **F (mol/s)** | **y (%mol $H_2$)** | **F purga (mol/s)** | **y (%mol $H_2$)** | **F reciclo (mol/s)** | **y (%mol/s)** |
| HCU (1) | 762,4 | 93,36 | 69,3 | 75 | 1732,6 | 75 |
| NHT (2) | 138,6 | 80 | 97 | 75 | 41,6 | 75 |
| DHT (3) | 277,2 | 82,14 | 69,3 | 73 | 277,2 | 73 |
| CNHT (4) | 304,9 | 82,14 | 41,6 | 70 | 415,8 | 70 |

| **Fontes** | **F (mol/s)** | **F Max (mol/s)** | **y(% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| UGH | 623,8 | 623,8 | 93 |
| CCR | 415,8 | 415,8 | 80 |
| Importação | | | 95 |

### 6.1.3. Descrição do Estudo

O ponto de partida deste estudo foi a avaliação de Borges (2009), que estudou redes com a regeneração de uma vazão fixa (102,5 mol/s) de diferentes correntes com o objetivo de verificar qual das correntes resultaria em um menor consumo de utilidade externa.

O estudo realizado nesta Dissertação é estruturado em uma análise de diferentes cenários divididos em quatro grupos, conforme pode ser visto na Tabela 6.3 O critério do agrupamento pode ser explicado, sucintamente, da seguinte forma:

Grupo 1 – Esse grupo é constituído por um único cenário que é o de uma rede montada considerando apenas o reuso das correntes (sem purificação). Este estudo já havia sido realizado por Borges (2009), mas foi importante para a validação da estrutura montada ao longo do desenvolvimento da Dissertação para o uso do DFH. Levando-se em conta que o ponto de partida deste trabalho foi apenas o texto da metodologia desenvolvida e apresentada por Borges (2009), as planilhas em *Excel* elaboradas durante esta Dissertação para a aplicação do DFH precisavam ser validadas e isto poderia ser feito, por meio da comparação dos resultados deste cenário com aqueles apresentados por Borges.

Grupo 2 – Esse grupo considera a análise de cenários com uma vazão fixa de purificação bem inferior à estudada por Borges, 2009 (F = 102,5 mol/s), variando-se a corrente que será purificada. Neste grupo, o estudo segue a linha proposta por Borges (2009), com a diferença de que é feita a análise com a purificação de uma vazão inferior. Será

possível observar se a redução da vazão produz impacto na escolha da melhor corrente a ser purificada.

Grupo 3 – Neste grupo, foram analisados cenários com diferentes vazões de purificação fixando-se uma determinada corrente a ser purificada (no caso a de melhor resultado dentre os cenários do grupo 2). Este é o principal foco deste estudo de caso, pois permite apreciar o desempenho das redes, variando-se a vazão de regeneração de uma determinada corrente.

No decorrer da análise dos diversos cenários, a estrutura de agrupamento e suas motivações se tornam mais claras. Vale enfatizar que todas as análises seguiram com duas metodologias: DFH e a metodologia apresentada por Ng (2009a), que utiliza programação linear e, portanto, é de base diferente do DFH, que é um método heurístico. Isto permitiu comparar e traçar paralelos entre as diferentes propostas que, em última análise, representam as duas famílias principais de metodologias destinadas à minimização do uso de hidrogênio em refinarias.

Tabela 6.3 – Estrutura da análise (grupos e cenários avaliados)

| **Grupos** | **Cenários** | |
|---|---|---|
| | **Características** | **Vazão purificada (mol/s)** |
| 1 | Sem purificação | F = 0,0 |
| 2 | Corrente 70% | F = 37 |
| | Corrente 73% | F = 37 |
| | Corrente 75% | F = 37 |
| 3 | Corrente 70% | F = 56 |
| | Corrente 70% | F = 63 |
| | Corrente 70% | F = 88 |

É importante, nesse momento, entender melhor a metodologia aplicada por Ng (2009a), abordada de forma sucinta, para que as comparações possam ser melhor analisadas.

Primeiramente, a metodologia proposta divide os processos em fontes e consumidores cada um com suas vazões e concentrações. Posteriormente, é construída a chamada *material cascade* (cascata de transferência de massa), a partir do ordenamento das operações de forma crescente considerando a concentração em termos de impureza (e não de hidrogênio). Nesta

cascata, em cada concentração é calculada uma respectiva vazão mássica, a partir da Equação (9).

$$\delta_k = \delta_{k-1} + \left(\sum_i F_{SRi} - \sum_j F_{SKj}\right)_k \tag{9}$$

Onde:

$\delta_k$ = vazão mássica global no intervalo k

$\delta_{k-1}$ = vazão mássica global no intervalo imediatamente anterior na cascata

$\left(\sum_i F_{SRi} - \sum_j F_{SKj}\right)_k$= diferença entre o somatório da vazão das fontes ($source, SR$) e dos consumidores (*sink*, $SK$) ao longo dos intervalos de concentração anteriores

A segunda cascata construída é a *impurity load cascade* (cascata de balanço de massa do componente impureza) construída também ordenando as operações através das concentrações. Porém, em cada intervalo de concentração é efetuado o balanço de impureza através da Equação (10), que será igual ao resultado líquido do intervalo anterior mais o produto da vazão mássica do intervalo anterior pela diferença de concentração dos dois intervalos adjacentes.

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k-1} + \delta_{k-1}(C_k - C_{k-1}) \tag{10}$$

Onde:

$\varepsilon_k$ = carga (vazão mássica) de impureza no intervalo k

$\varepsilon_{k-1}$ = carga de impureza no intervalo imediatamente anterior

$C_k$ = concentração do intervalo k

$C_{k-1}$ = concentração do intervalo imediatamente anterior

A Figura 6.1 apresenta, genericamente, as duas cascatas. Trata-se de um problema de programação linear, o qual estará sujeito à seguinte restrição:

$$\varepsilon_k \geq 0$$

Em relação à purificação é adotado o modelo descrito por Ng *et al*. (2009b) para sistemas com membranas. Um desenho esquemático da unidade purificadora está ilustrado na Figura 6.2.

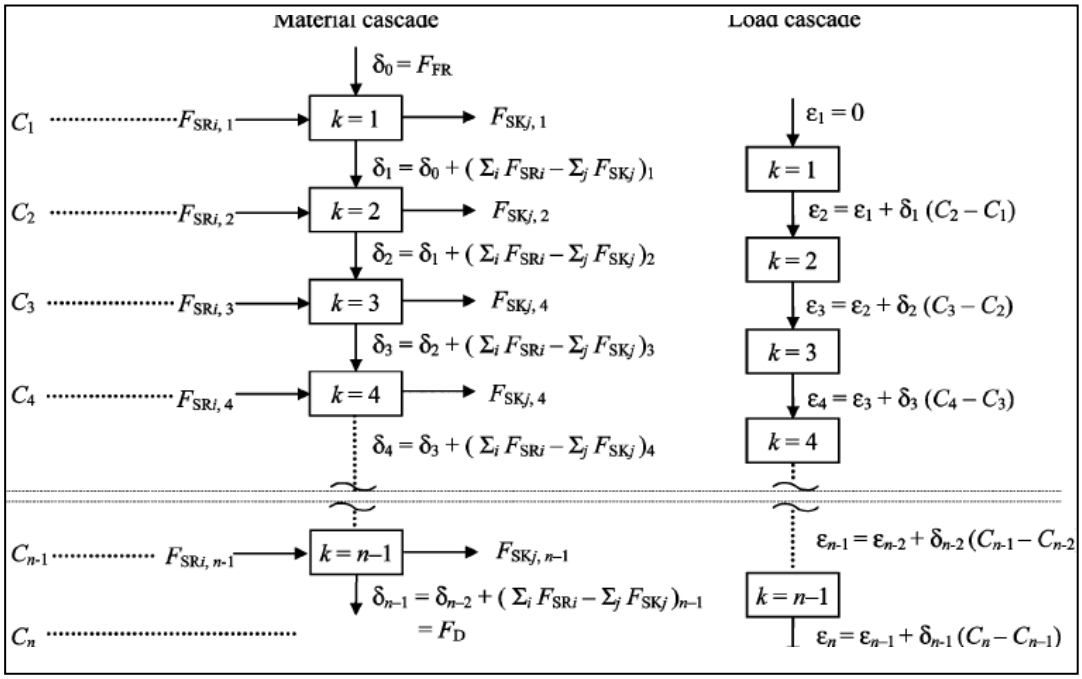



Figura 6.1 – Estrutura genérica da *material cascade* e da *load cascade*

(Fonte: Ng *et al.*,2009a)

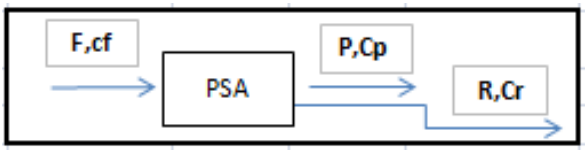



Figura 6.2 – Esquemático da unidade purificadora

O equacionamento é o que se segue:

$$F = P + R \tag{11}$$

$$FC_f = PC_p + RC_r \tag{12}$$

$$\alpha = \frac{PC_p}{FC_f} \tag{13}$$

Onde:

- As equações: Equação (11) = balanço de massa global; Equação (12) = balanço de massa por componente; Equação (13) = define o parâmetro $\alpha$, que indica a recuperação da membrana.
- As vazões: F = vazão de entrada; P = vazão de produto purificado; R = vazão de rejeito da membrana (direcionada para purga).

- As concentrações: $C_f$ = concentração de um componente na entrada; $C_p$= concentração de um componente no produto purificado; $C_r$ = concentração de um componente no rejeito.

Os parâmetros de entrada (F, $C_f$), $C_p$ e $\alpha$ são as variáveis independentes do problema. Uma restrição adicional é que o balanço de massa da PSA precisa ser atendido.

A função objetivo do problema é o custo operacional anual (COp) a ser minimizado, o qual multiplicado pelo tempo de operação da planta em um ano define o custo de operação anual (AOC). No desenvolvimento proposto por Ng *et al*. (2009a) a ideia é medir o custo total, definindo um preço relativo entre as duas fontes de hidrogênio (uma fonte proveniente da purificação e a outra o hidrogênio fresco adquirido como utilidade externa à rede) e com isso, admite-se que o COp depende apenas da vazão consumida de hidrogênio e é definido pela Equação (14):

$$AOC = \left(AF_{FG} + BF_{Int\,H_2}\right) A_{\,t} \tag{14}$$

Onde:

$F_{FG}$ = vazão de hidrogênio externo (importação)

$F_{IntH_2}$ = vazão de saída de purificado do sistema de membrana (PSA)

$A$ = preço unitário da fonte externa (importação)

$B$ = preço unitário da corrente purificada

$A_{\,t}$= tempo de operação anual da planta

Esse método foi implementado com o uso do *solver (excel®)*, por meio da construção da matriz apresentada na Figura 6.3. Ela foi testada com o exemplo do artigo Ng *et al*. (2009b), obtendo-se os mesmos resultados. A análise econômica proposta por Ng pode ser considerada simplificada, mas foi a adotada para tornar possível traçar comparações. Uma análise econômica mais robusta é utilizada no segundo estudo de caso.

Em relação à Figura 6.3, é importante salientar algumas informações. Em cada linha da matriz, são descritas todas as equações relacionadas às cascatas e também às restrições do problema:

i. *BMreg*, que é o balanço de massa da PSA;

ii. *α(membrana)*, relacionada à Equação (13), que define o parâmetro eficiência da membrana (neste caso α foi adotado como sendo igual a 0,95);

iii. *FO(minAOC),* que diz respeito à avaliação econômica, onde destaca-se o valor 0,75 (destaque em amarelo na figura 6.3), que indica que nesta simulação será considerado que o valor do custo do hidrogênio da PSA corresponderá a uma fração de 75% do custo da utilidade fresca. Este valor pode ser alterado livremente.

A última linha foi reservada para o cálculo do *solver* e será o resultado calculado para cada um dos respectivos parâmetros das cascatas e do balanço de massa do regenerador, são eles: e1 a e14; o1 a o15; Fp; Futil; Fin e Fr. Esta coluna é calculada de forma a igualar a coluna total à coluna LD. Cada elemento da coluna total é obtido pela multiplicação entre todos os elementos da sua respectiva linha e os elementos da linha *solver*.

**Exemplo**: linha 1, cálculo do parâmetro $\varepsilon_2$ da cascata

Entrará na coluna LD (lado direito das equações)

$$\varepsilon_2=\varepsilon_1+(c_2 - c_1)*\delta_1 \text{ (Equação 10)} \xrightarrow{\textit{Reescrevendo}} (-1)*\varepsilon_1 + (1)*\varepsilon_2 + (-1)*(c_2-c_1)*\delta_1 = \boxed{0}$$

Onde:

$(c_2 - c_1) = 2$, na rede estudada

Nas colunas com destaque na cor rosa, tem-se: Fp = vazão da purificadora que retorna ao sistema; Futil = vazão de entrada de utilidade fresca; Fin = vazão direcionada ao purificador; Fr = vazão de saída da PSA destinada à purga. Na coluna "Total", foi aplicada a função '*somarproduto*' do *excel* elemento a elemento entre a respectiva linha e a linha do *solver*, a fim de que o programa pudesse calcular o valor da linha *solver* a partir da imposição da igualdade entre a coluna total e a coluna da matriz LD (que indica o lado direito das equações de cada linha), de forma a minimizar o AOC, que é o último elemento da coluna "Total".

| | ε1 | ε2 | ε3 | ε4 | ε5 | ε6 | ε7 | ε8 | ε9 | ε10 | ε11 | ε12 | ε13 | ε14 | δ0 | δ1 | δ2 | δ3 | δ4 | δ5 | δ6 | δ7 | δ8 | δ9 | δ10 | δ11 | δ12 | δ13 | Fp | Futil | Fin | Fr | LD | | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ε2 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε3 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε4 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε5 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε6 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -0,61 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1,15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1,28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2,43 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -0,14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -59,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| ε14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -10,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| $\delta_1$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| $\delta_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| $\delta_3$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | = | 0 |
| $\delta_4$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 623,8 | = | 0 |
| $\delta_5$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2495 | = | 0 |
| $\delta_6$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 415,8 | = | 0 |
| $\delta_7$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -180,2 | = | 0 |
| $\delta_8$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -554,4 | = | 0 |
| $\delta_9$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -720,7 | = | 0 |
| $\delta_{10}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1940,5 | = | 0 |
| $\delta_{11}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 346,5 | = | 0 |
| $\delta_{12}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 457,4 | = | 0 |
| $\delta_{13}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | = | 0 |
| BM reg | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 1 | -1 | 0 | = | 0 |
| α (membrana) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0,68 | 0 | 0 | = | 0 |
| FO (min AOC) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,75 | 0 | | | 0 |
| solver | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |

Figura 6.3 – Matriz montada para resolução do problema de programação linear utilizando o *solver*

#### 6.1.3.1. Grupo 1

Este grupo terá um único cenário que considera apenas o reuso de correntes, não havendo, portanto, purificação (regeneração). O primeiro passo do DFH é, a partir dos limites operacionais, montar a Tabela 6.4 (tabela de operações) que fornece a quantidade de hidrogênio transferida nas operações, bem como a vazão mínima de purga de cada processo (1% da vazão de entrada de cada processo). Esta tabela é igual para todos os outros cenários deste primeiro estudo de caso.

Tabela 6.4 – Tabela de operações do primeiro estudo de caso

| **Vazão processo (MMscfd)** | **Operações** | **Vazão operação (mol/s)** | **Fração molar entrada (% $H_2$)** | **Fração molar saída (% $H_2$)** | **Delta massa $H_2$** | **Vazão mínima purga (mol/s)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2495 | 1 | 1801,90 | 80,61 | 75,00 | 101,09 | 24,95 |
| | 1' | 693,10 | 80,61 | 0,00 | 558,71 | |
| 180,2 | 2 | 138,60 | 78,85 | 75,00 | 5,33 | 1,80 |
| | 2' | 41,60 | 78,85 | 0,00 | 32,79 | |
| 554,4 | 3 | 346,50 | 77,57 | 73,00 | 15,84 | 5,54 |
| | 3' | 207,90 | 77,57 | 0,00 | 161,27 | |
| 720,7 | 4 | 457,40 | 75,14 | 70,00 | 23,49 | 7,21 |
| | 4' | 263,30 | 75,14 | 0,00 | 197,83 | |

Definida a tabela operacional, são dados os subsídios para montar o DFH propriamente dito, que está apresentado na Figura 6.4. Neste momento, é importante explicar como é montado o DFH. Como exemplo, vai ser apresentada a descrição para a operação 1.

A corrente de entrada da operação 1 tem concentração de 80,61% mol $H_2$ e vazão de 1801,9 mol/s. As seguintes concentrações estarão envolvidas na rede: (80,61; 80; 78,85; 77,57; 75,14; 75; 73; 70; 0 %). O primeiro intervalo será [80,61:80%], 80 % tendo em vista que esta é a concentração imediatamente inferior entre todas as correntes envolvidas na rede (nesta rede, essa é a concentração da corrente da reforma catalítica, CCR). Será calculado, então, o consumo de hidrogênio do intervalo, no caso, 11 mol/s. Com o consumo de hidrogênio, é necessário escolher qual corrente vai suprir essa demanda. Seguindo as regras heurísticas, foi escolhida a corrente da UGH, que tem preferência frente à corrente externa de importação. O cálculo da quantidade necessária desta corrente é feito seguindo a Equação (4), que indicou uma vazão de 84,59 mol/s da corrente da UGH.

A vazão da UGH utilizada segue para o intervalo seguinte (a divisão de correntes deve ser evitada) sendo calculada qual a vazão de hidrogênio que ela atenderia neste novo intervalo. Esse valor (0,98 mol/s) é usado para reduzir a demanda calculada para o intervalo (20,80 mol/s), obtendo-se a demanda de hidrogênio que ainda precisa ser atendida (19,82 mol/s). Para cumprir este objetivo, deve ser escolhida uma nova corrente. No caso, permaneceu sendo a UGH, tendo em vista que ela atende ao requisito de concentração e é uma corrente produzida na própria rede. A vazão calculada foi de 106,14 mol/s. Este raciocínio é desenvolvido ao longo dos demais intervalos das operação.

Em alguns dos próximos cenários, os intervalos serão analisados, de forma detalhada, do ponto de vista das escolhas das correntes e suas justificativas. Para o presente cenário, isto não foi feito, tendo em vista que já foi objeto de análise de Borges (2009). A intenção neste primeiro momento foi reforçar alguns pontos da metodologia, ao longo dos próximos estudos haverá uma apresentação mais rigorosa, intervalo a intervalo, de cada operação da rede.

O consumo final de utilidade externa foi de 274,72 mol/s. A análise econômica será apresentada em conjunto com os demais cenários.

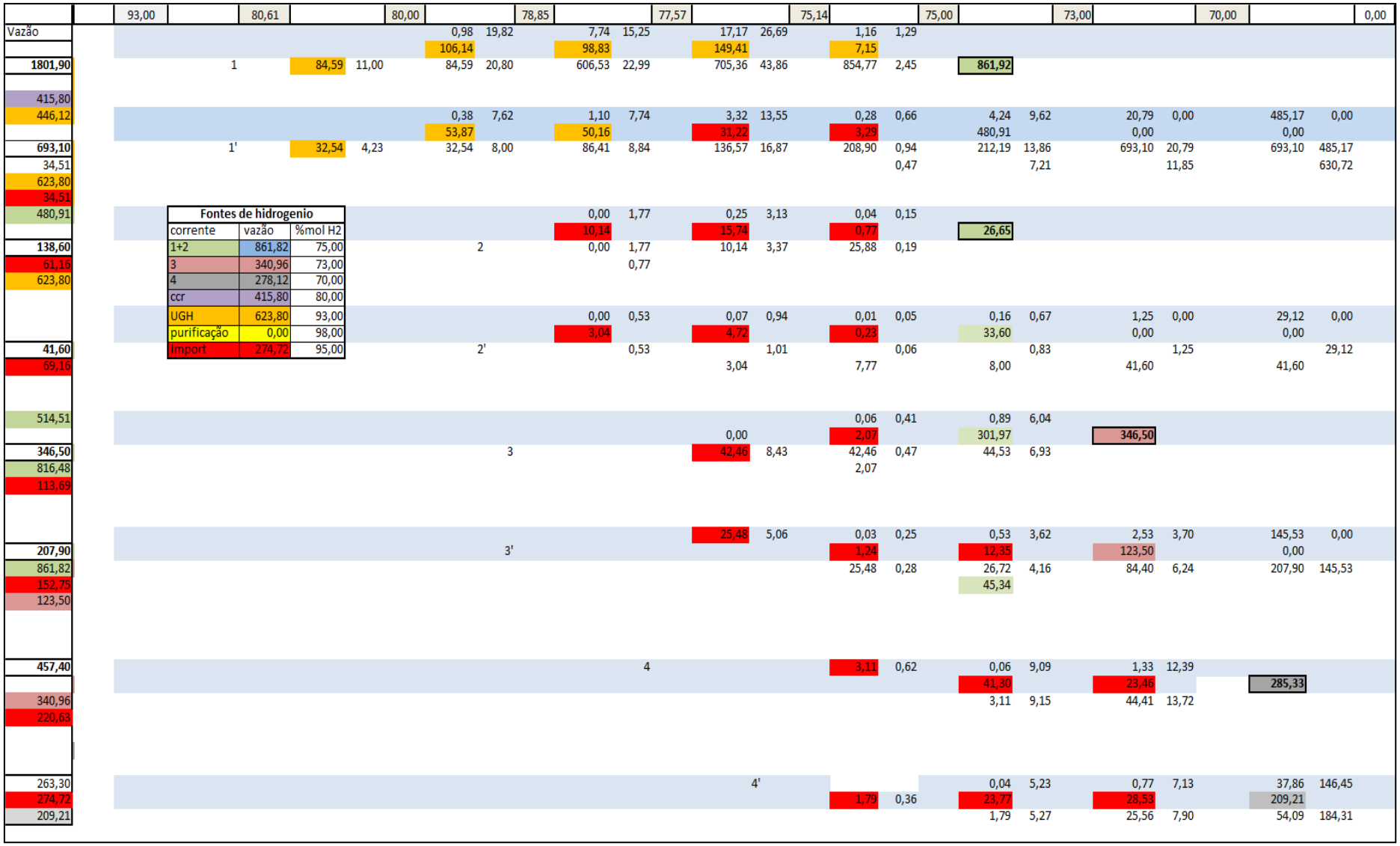



Figura 6.4 – Diagrama de fontes de hidrogênio do grupo 1 (primeiro estudo de caso)

#### 6.1.3.2. Grupo 2

**a) Cenário 1**

Neste cenário, foi considerada a regeneração de uma corrente. Este cenário faz parte do segundo grupo e será analisada a purificação de uma vazão de 37 mol/s da corrente com 70% mol $H_2$ (corrente de saída da operação CNHT (4)). Esta será a menor vazão testada dentre os três vários cenários.

A tabela de operações, Tabela 6.4, vale, como já foi dito, para todas as análises. A purificação pode ser avaliada na Tabela 6.5, seguindo o equacionamento (11), (12) e (13). O parâmetro recuperação da membrana, α, foi definido como igual a 0,95, e as variáveis F, Cf e Cp foram pré-definidas, completando o conjunto de variáveis independentes. Desta forma, utilizando-se a Equação (12) pode-se obter o valor da variável dependente P (vazão de produto) e com esta vazão, manipulando as equações de balanço de massa (10) e (11) foram definidas as variáveis Cr e R. Este mesmo raciocínio será utilizado várias vezes ao longo dos estudos de caso.

A corrente residual é encaminhada diretamente para o sistema de gás combustível da rede.

Tabela 6.5 – Parâmetros do sistema de purificação (grupo 2, cenário 1)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 37,00 | Mol/s | **α=0,95** |
| | Cf | 70,00 | % mol $H_2$ | |
| **Saída PSA** | P | 25,11 | mol/s | |
| | Cp | 98,00 | % mol $H_2$ | |
| | R | 11,89 | mol/s | |
| | Cr | 10,89 | % mol $H_2$ | |

O DFH desta análise está apresentado na Figura 6.5. Será feita uma avaliação sucinta de cada intervalo:

Operação 1

[80,61:80,00]: Neste intervalo, existe uma demanda de 11 mol/s de hidrogênio, que tem como opções de atendimento três correntes: UGH (93%), fonte externa (95 %), PSA (98% mol $H_2$). Destas correntes, aplicando as heurísticas do DFH proposto, será indicada a escolha da UGH por ser a corrente interna de menor concentração disponível (uma vazão requerida calculada de 84,59 mol/s).

[80,00:78,85]: Neste intervalo, a demanda (20,80 mol/s) é superior à que pode ser suprida pela corrente da UGH (a vazão de 84,59 mol/s atende, neste intervalo, a uma demanda de 0,98 mol/s). Neste segundo intervalo, existe mais uma opção para atender essa demanda restante, a corrente da reforma catalítica (80% mol $H_2$). Esta foi a escolhida, por se tratar de ser a de menor concentração dentre as possibilidades de correntes internas (as quais tem preferência, conforme as heurísticas). No entanto, sua vazão disponível (415,80 mol/s) é insuficiente, sendo necessário complementá-la, nesse caso, com a corrente da UGH (106,14 mol/s), que era a segunda opção nos critérios de escolha.

[78,85:77,57]: A opção da corrente UGH é a preferencial frente a da utilidade externa (98,93 mol/s).

[77,57:75,14]: Idêntico ao intervalo anterior (149,51 mol/s) da corrente UGH.

[75,14:75,00]: 7,15 mol/s da corrente da UGH.

A corrente da saída da operação 1 terá uma vazão de 861,92 mol/s, que descontada a vazão mínima de purga (24,95 mol/s), estará disponível para reuso/regeneração na rede.

Operação 1'

Nos três primeiros intervalos ([80,61:80,00]; [80,00:78,85]; [78,85:77,57]), as opções serão corrente interna ou externa, sendo escolhida a corrente interna da UGH respectivamente com as vazões de 32,54, 53,87 e 50,16 mol/s.

[77,57:75,14]: Neste intervalo, haverá o esgotamento da corrente da UGH (42,11 mol/s) e a necessidade de complementação com a corrente de purificação (a outra opção de corrente interna que atenderia ao requisito de concentração), a qual também não foi suficiente, sendo

necessário o deslocamento de corrente externa (2,32 mol/s), para atender a demanda do intervalo.

[75,00:73,00]: Será utilizada a corrente de reuso da operação 1, ou seja, reciclo no processo.

Os demais intervalos tiveram suas demandas atendidas com a vazão já disponível (693,10 mol/s), não sendo necessários novos deslocamentos de correntes.

O mesmo raciocínio será aplicado nas próximas operações. Sempre que possível, a preferência será da corrente interna e de menor composição possível, atendendo ao requisito do intervalo. Vale apenas destacar que a corrente a ser purificada foi proveniente da operação 4, por isso é necessário descontar a corrente de purificação (37,00 mol/s) da vazão disponível para reuso da saída desta operação.

Pode-se notar que foram usadas cores para identificar cada uma das correntes disponíveis como fonte, sendo a de cor vermelha, a corrente de utilidade externa (importação). O consumo da utilidade externa foi de 246,6 mol/s, inferior ao obtido no cenário sem purificação. Na primeira coluna à direita, tem-se um somatório acumulado da vazão de cada fonte, à medida em que ela é requerida por alguma operação. A tabela fonte de hidrogênio inserida no DFH (notar Figura 6.5) dá um panorama final da quantidade utilizada de cada corrente (correntes de reuso dos processos 1, 2, 3, 4 além das correntes da reforma, UGH, purificação e importação).

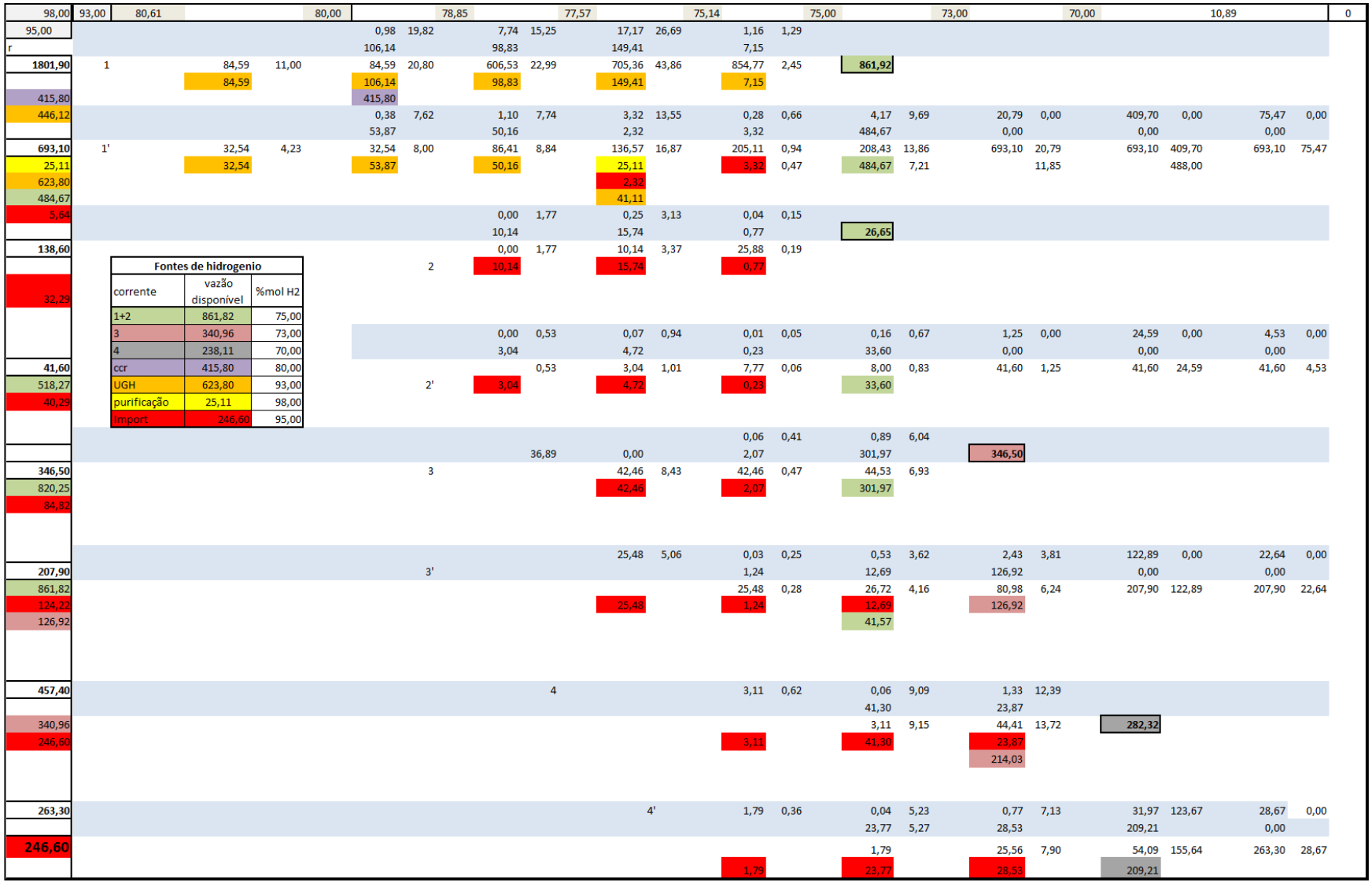



Figura 6.5 – Diagrama de fontes de hidrogênio do grupo 2, cenário 1 (primeiro estudo de caso)

**b) Cenário 2**

A diferença neste caso está na corrente a ser purificada, como pode ser observado na Tabela 6.6. A corrente escolhida foi a de 73 % mol $H_2$, proveniente da operação 3. A apresentação deste caso será bem mais sucinta por não acrescentar nada novo em relação ao caso anterior em termos de aplicação da metodologia.

Tabela 6.6 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 2, cenário 2 (primeiro estudo de caso)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 37 | mol/s | **α=0,95** |
| | Cf | 73 | % mol $H_2$ | |
| **Saída PSA** | P | 26,18 | mol/s | |
| | Cp | 98 | % mol $H_2$ | |
| | R | 10,82 | mol/s | |
| | Cr | 12,49 | % mol $H_2$ | |

O DFH deste cenário está apresentado na Figura 6.6. O consumo final de hidrogênio da rede foi de 249,83 mol/s, maior que na rede com a purificação da corrente de 70% mol $H_2$. A análise econômica será conduzida em conjunto com os demais cenários.

**c) Cenário 3**

Neste cenário, purificou-se 37 mol/s da corrente de saída das operações 2 e 1 (75% mol $H_2$), conforme Tabela 6.7. A Figura 6.7 apresenta o DFH desta rede. O consumo de utilidade externa aumentou em relação aos dois cenários anteriores, atingindo 251,98 mol/s.

Tabela 6.7 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 2, cenário 3 (primeiro estudo de caso )

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 37 | mol/s | **α=0,95** |
| | Cf | 75 | % mol $H_2$ | |
| **Saída PSA** | P | 26,90 | mol/s | |
| | Cp | 98 | % mol $H_2$ | |
| | R | 10,10 | mol/s | |
| | Cr | 13,74 | % mol $H_2$ | |

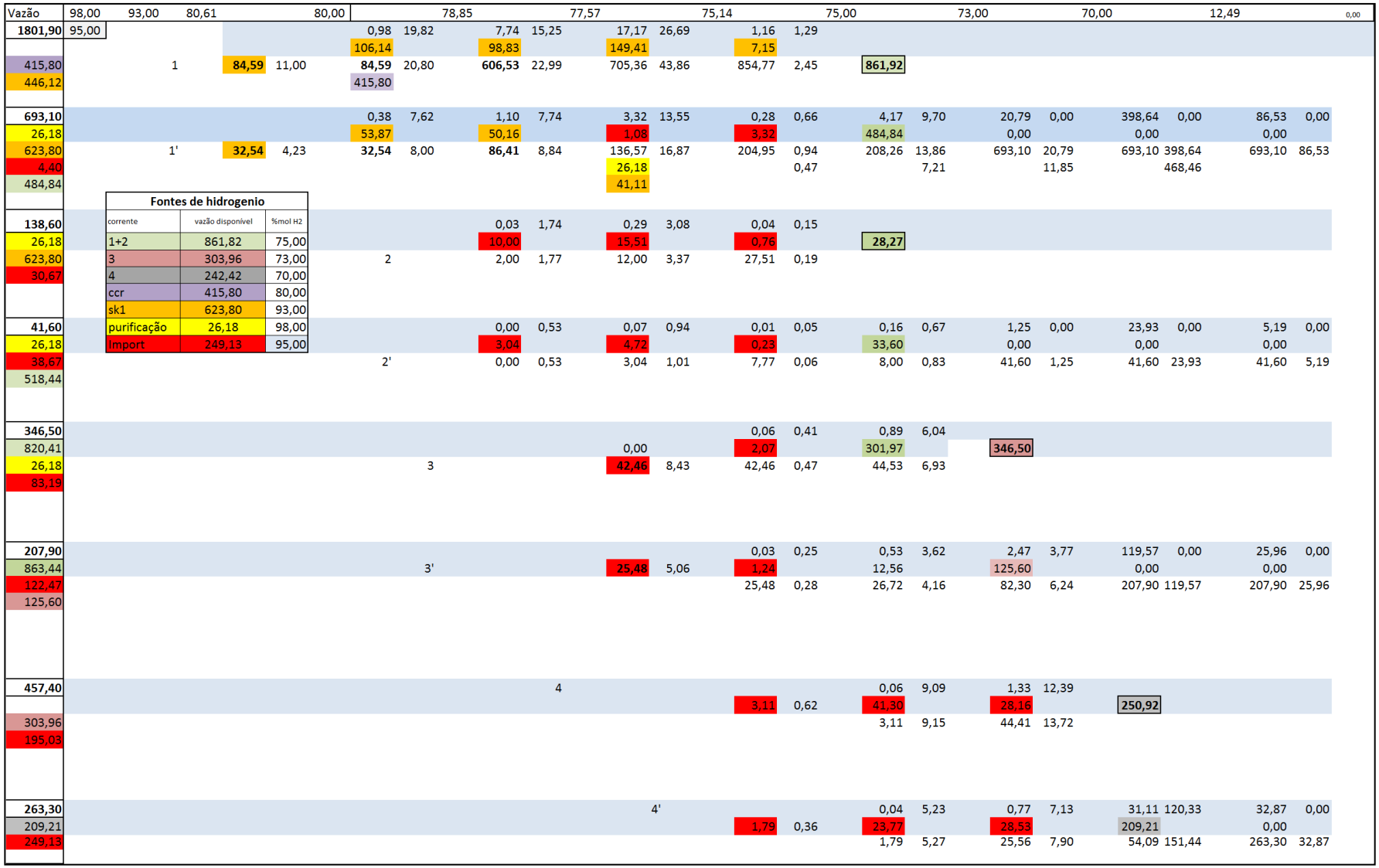



Figura 6.6 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 2, cenário 2 (primeiro estudo de caso)

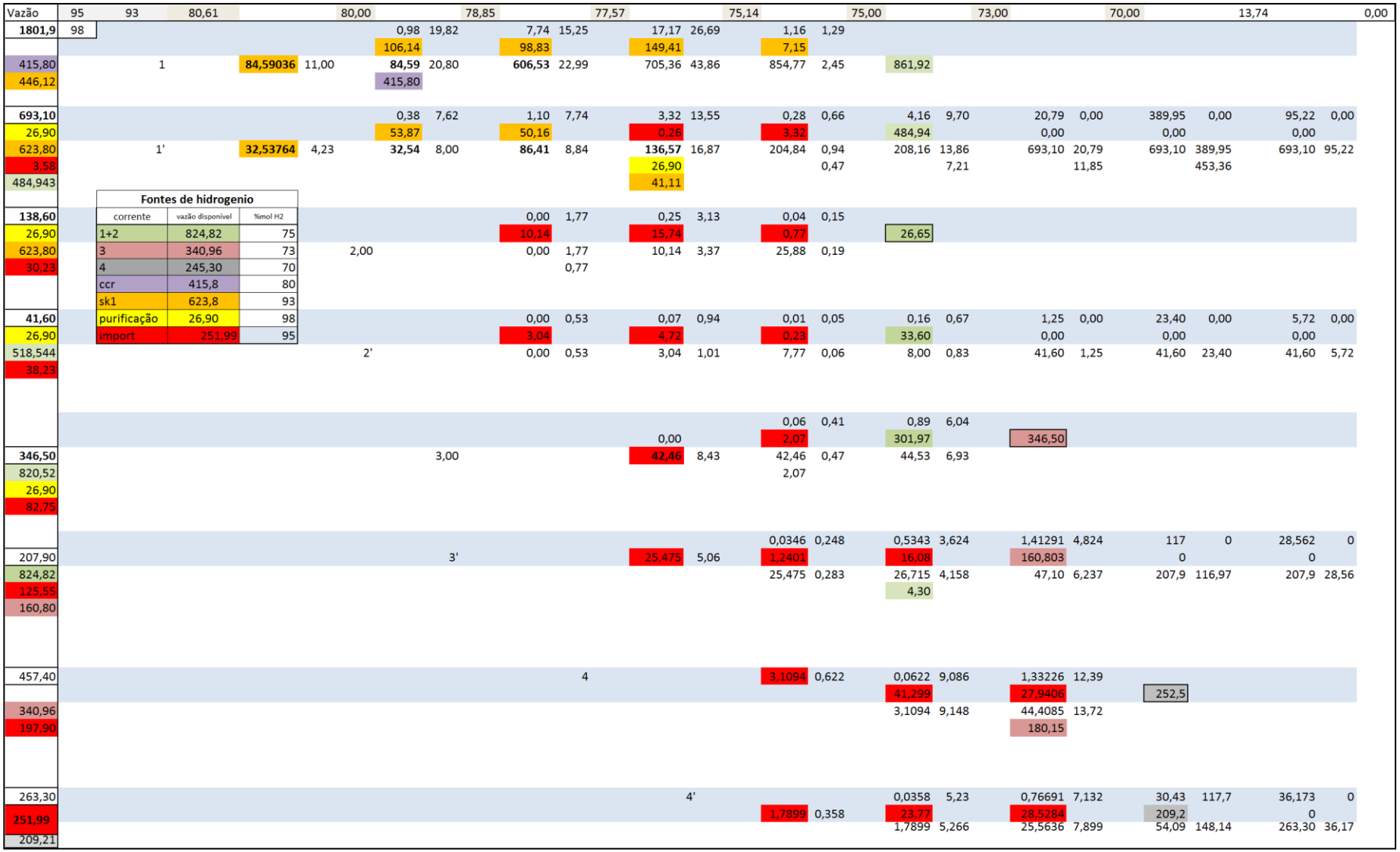



Figura 6.7 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 2, cenário 3 (primeiro estudo de caso)

#### 6.1.3.3. Grupo 3

Este grupo é composto por cenários que avaliou diferentes vazões de purificação da corrente com 70% mol $H_2$, a qual apresentou o menor consumo de hidrogênio dentre as diversas opções tanto para uma vazão alta, F=102,5 MMscfd, apresentado por Borges, quanto para uma vazão consideravelmente mais baixa, F=37,00 MMscfd, conforme foi visto na análise do grupo 2.

**a) Cenário 1**

Purificação de 56 mol/s da corrente de 70% mol $H_2$, conforme Tabela 6.8. O parâmetro de recuperação e a pureza da corrente de produto obtido foram definidos respectivamente como 95% e 98% mol $H_2$, assim como já tinha ocorrido nos estudos anteriores e será adotado nos demais cenários deste grupo. O DFH deste exemplo pode ser analisado na Figura 6.8.

Tabela 6.8 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 3, cenário 1 (primeiro estudo de caso)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 56 | mol/s | **α=0,95** |
| | Cf | 70 | % mol $H_2$ | |
| **Saída PSA** | P | 38 | mol/s | |
| | Cp | 98 | % mol $H_2$ | |
| | R | 18 | mol/s | |
| | Cr | 10,89 | % mol $H_2$ | |

O consumo de hidrogênio desta rede foi o menor dentre todos os cenários apresentados até o momento, totalizando 232,16 mol/s.

**b) Cenário 2**

Purificação de 63 mol/s da corrente de 70% mol $H_2$, conforme Tabela 6.9. O DFH deste exemplo pode ser analisado na Figura 6.9.

Tabela 6.9 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 3, cenário 2 (primeiro estudo de caso)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 63 | mol/s | α=0,95 |
| | Cf | 70 | % mol $H_2$ | |
| **Saída PSA** | P | 42,75 | mol/s | |
| | Cp | 98 | % mol $H_2$ | |
| | R | 20,25 | mol/s | |
| | Cr | 10,89 | % mol $H_2$ | |

O consumo de hidrogênio nessas condições de purificação foi de 226,84 mol/s.

### c) Cenário 3

Purificação de 88 mol/s da corrente de 70% mol $H_2$, conforme Tabela 6.10. O DFH deste exemplo pode ser analisado na Figura 6.10.

Tabela 6.10 – Parâmetros do sistema de purificação - grupo 3, cenário 3 (primeiro estudo de caso)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 88 | mol/s | **α=0,95** |
| | Cf | 70 | % mol $H_2$ | |
| **Saída PSA** | P | 59,71 | mol/s | |
| | Cp | 98 | % mol $H_2$ | |
| | R | 28,29 | mol/s | |
| | Cr | 10,89 | % mol $H_2$ | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 98,00 | 93,00 | 80,61 | | | 80,00 | | | 78,85 | | | 77,57 | | | 75,14 | | | 75,00 | | | 73,00 | | | 70,00 | | | 10,89 | | | 0 |
| 95,00 | | | | | | 0,98 | 19,82 | | 7,74 | 15,25 | | 17,17 | 26,69 | | 1,16 | 1,29 | | | | | | | | | | | | | |
| r | | | | | | 106,14 | | | 98,83 | | | 149,41 | | | 7,15 | | | | | | | | | | | | | | |
| **1801,90** | **1** | | 84,59 | 11,00 | | 84,59 | 20,80 | | 606,53 | 22,99 | | 705,36 | 43,86 | | 854,77 | 2,45 | | **861,92** | | | | | | | | | | | |
| | | | 84,59 | | | 415,80 | | | 98,83 | | | 149,41 | | | 7,15 | | | | | | | | | | | | | | |
| 415,80 | | | | | | 106,14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 446,12 | | | | | | 0,38 | 7,62 | | 1,10 | 7,74 | | 3,32 | 13,55 | | 0,28 | 0,66 | | 4,15 | 9,71 | | 20,79 | 0,00 | | 409,70 | 0,00 | | 75,47 | 0,00 | |
| | | | | | | 53,87 | | | 50,16 | | | 27,13 | | | 2,89 | | | 485,41 | | | 0,00 | | | 0,00 | | | 0,00 | | |
| **693,10** | **1'** | | 32,54 | 4,23 | | 32,54 | 8,00 | | 86,41 | 8,84 | | 136,57 | 16,87 | | 204,80 | 0,94 | | 207,69 | 13,86 | | 693,10 | 20,79 | | 693,10 | 409,70 | | 693,10 | 75,47 | |
| 30,01 | | | 32,54 | | | 53,87 | | | 50,16 | | | 41,11 | | | 2,89 | 0,47 | | 485,41 | 7,21 | | | 11,85 | | | 488,00 | | | | |
| 623,80 | | | | | | | | | | | | 27,13 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 485,41 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | **Fontes de hidrogenio** | | | | | | 0,00 | 1,77 | | 0,21 | 3,16 | | 0,03 | 0,15 | | | | | | | | | | | | | |
| | | | corrente | vazão disponível | %mol H2 | | | | 0,78 | | | 15,91 | | | 0,77 | | | **25,45** | | | | | | | | | | | |
| **138,60** | | | 1+2 | 860,62 | 75,00 | | | **2** | 0,00 | 1,77 | | 8,77 | 3,37 | | 24,68 | 0,19 | | | | | | | | | | | | | |
| 38,00 | | | 3 | 340,96 | 75,00 | | | | | 0,77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 623,80 | | | 4 | 217,56 | 75,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17,46 | | | ccr | 415,80 | 80,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | sk1 | 623,80 | 93,00 | | | | 0,00 | 0,53 | | 0,07 | 0,94 | | 0,01 | 0,05 | | 0,16 | 0,67 | | 1,25 | 0,00 | | 24,59 | 0,00 | | 4,53 | 0,00 | |
| | | | purificação | 38,00 | 98,00 | | | | 3,04 | | | 4,72 | | | 0,23 | | | 33,60 | | | 0,00 | | | 0,00 | | | 0,00 | | |
| **41,60** | | | import | 232,16 | 95,00 | | | **2'** | 0,00 | 0,53 | | 3,04 | 1,01 | | 7,77 | 0,06 | | 8,00 | 0,83 | | | 1,25 | | | 24,59 | | | 4,53 | |
| 38,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 41,60 | | | 41,60 | | | 41,60 | | |
| 25,46 | | | | | | | | | 3,04 | | | 4,72 | | | 0,23 | | | 33,60 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 519,01 | | | | | | | | | | | | | | | 0,06 | 0,41 | | 0,89 | 6,04 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | 0,00 | | | 2,07 | | | 301,97 | | | **346,50** | | | | | | | | |
| **346,50** | | | | | | | **3** | | | | | 42,46 | 8,43 | | 42,46 | 0,47 | | 44,53 | 6,93 | | | | | | | | | | |
| 820,98 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 38,00 | | | | | | | | | | | | 42,46 | | | 2,07 | | | 301,97 | | | | | | | | | | | |
| 69,99 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,00 | |
| | | | | | | | | | | | | 25,48 | 5,06 | | 0,03 | 0,25 | | 0,53 | 3,62 | | 2,38 | 3,86 | | 122,89 | 0,00 | | 22,64 | | |
| **207,90** | | | | | | | | | | | | | | | 1,24 | | | 12,87 | | | 128,68 | | | 0,00 | | | 0,00 | | |
| 860,62 | | | | | | | **3'** | | | | | | | | 25,48 | 0,28 | | 26,72 | 4,16 | | 79,22 | 6,24 | | 207,90 | 122,89 | | | 22,64 | |
| 109,57 | | | | | | | | | | | | 25,48 | | | 1,24 | | | 12,87 | | | 128,68 | | | | | | 207,90 | | |
| 128,68 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 39,64 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 457,40 | | | | | | | | | | **4** | | | | | 3,11 | 0,62 | | 0,06 | 9,09 | | 1,33 | 12,39 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 41,30 | | | 24,09 | | | **280,77** | | | | | |
| 340,96 | | | | | | | | | | | | | | | 3,11 | | | 3,11 | 9,15 | | 44,41 | 13,72 | | | | | | | |
| 232,16 | | | | | | | | | | | | | | | 3,11 | | | 41,30 | | | 24,09 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 212,28 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **263,30** | | | | | | | | | | **4'** | | | | | 1,79 | 0,36 | | 0,04 | 5,23 | | 0,77 | 7,13 | | 31,97 | 123,67 | | 28,67 | 0,00 | |
| **232,16** | | | | | | | | | | | | | | | | | | 23,77 | | | 28,53 | | | 209,21 | | | 0,00 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1,79 | 5,27 | | 25,56 | 7,90 | | 54,09 | 155,64 | | 263,30 | 28,67 | |
| 209,21 | | | | | | | | | | | | | | | 1,79 | | | 23,77 | | | 28,53 | | | 209,21 | | | | | |

Figura 6.8 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 3, cenário 1 (primeiro estudo de caso)

Figura 6.9 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 3, cenário 2 (primeiro estudo de caso)

| Vazão (MMscfd) | 98,00 | 93,00 | 80,61 | | 80,00 | | 78,85 | | 77,57 | | 75,14 | | 75,00 | | 73,00 | | 70,00 | | 10,89 | | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 95,00 | | | | | 0,98 | 19,82 | 7,74 | 15,25 | 17,17 | 26,69 | 1,16 | 1,29 | | | | | | | | |
| 1801,90 | | | | | | 106,14 | | 98,83 | | 149,41 | | 7,15 | | | | | | | | | |
| 415,80 | | 1 | | 84,59 | 11,00 | 84,59 | 20,80 | 606,53 | 22,99 | 705,36 | 43,86 | 854,77 | 2,45 | 861,92 | | | | | | | |
| 446,12 | | | | | | 415,80 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 693,10 | | | | | | 0,38 | 7,62 | 1,10 | 7,74 | 3,32 | 13,55 | 0,28 | 0,66 | 4,15 | 9,71 | 20,79 | 0,00 | 409,70 | 0,00 | 75,47 | 0,00 |
| 30,01 | | | | | | 53,87 | | 50,16 | | 27,13 | | 2,89 | | 485,41 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | |
| 623,80 | | 1' | | 32,54 | 4,23 | 32,54 | 8,00 | 86,41 | 8,84 | 136,57 | 16,87 | 204,80 | 0,94 | 207,69 | 13,86 | 693,10 | 20,79 | 693,10 | 409,70 | 693,10 | 75,47 |
| 485,41 | | | | | | | | | | 41,11 | | | 0,47 | | 7,21 | | 11,85 | | 488,00 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 138,60 | | | | | | | | 0,00 | 1,77 | 0,21 | 3,16 | 0,03 | 0,16 | | | | | | | | |
| 53,19 | | | | | | | | 8,65 | | 13,83 | | 0,69 | | 23,17 | | | | | | | |
| 623,80 | | | | | 2 | | | 0,00 | 1,77 | 8,65 | 3,37 | 22,49 | 0,19 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 0,77 | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 41,60 | | | | | | | | 0,00 | 0,53 | 0,06 | 0,95 | 0,01 | 0,05 | 0,14 | 0,69 | 1,25 | 0,00 | 24,59 | 0,00 | 4,53 | 0,00 |
| | | | | | | | | 2,60 | | 0,26 | | 0,24 | | 34,58 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | |
| 519,99 | | | | | 2' | | | 0,00 | 0,53 | 2,60 | 1,01 | 6,78 | 0,06 | 7,02 | 0,83 | 41,60 | 1,25 | 41,60 | 24,59 | 41,60 | 4,53 |
| 59,71 | | | | | | | | 2,60 | | 3,93 | | | | | | | | | | | |
| 0,49 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 346,50 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 821,96 | | | | | | | | | | | | 0,06 | 0,41 | 0,89 | 6,04 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | 2,07 | | 301,97 | | 346,50 | | | | | |
| 45,02 | | | | | | | 3 | | | 42,46 | 8,43 | 42,46 | 0,47 | 44,53 | 6,93 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 207,90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 858,34 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 84,90 | | | | | | | | | | | | 0,03 | 0,25 | 0,53 | 3,62 | 2,29 | 3,95 | 122,89 | 0,00 | 22,64 | 0,00 |
| 131,64 | | | | | | | 3' | | | 25,48 | 5,06 | 1,24 | | 13,16 | | 131,64 | | 0,00 | | 0,00 | |
| | | | | | | | | | | | | 25,48 | 0,28 | 26,72 | 4,16 | 76,26 | 6,24 | 207,90 | 122,89 | 207,90 | 22,64 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 457,40 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 340,96 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 153,75 | | | | | | | | | 4 | | | 3,11 | 0,62 | 0,06 | 9,09 | 1,33 | 12,39 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 41,30 | | 24,44 | | 278,16 | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 3,11 | 9,15 | 44,41 | 13,72 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 209,31 | | | | | |
| 263,30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 227,18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 182,96 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | 4' | | 1,79 | 0,36 | 0,04 | 5,23 | 0,77 | 7,13 | 31,97 | 123,67 | 27,82 | 0,85 |
| | | | | | | | | | | | | | | 23,77 | | 28,53 | | 18,45 | | 0,89 | |
| | | | | | | | | | | | | | | 1,79 | 5,27 | 25,56 | 7,90 | 54,09 | 155,64 | 255,50 | 28,67 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | 182,96 | | | |

**Fontes de hidrogenio**

| corrente | vazão disponível | %mol H2 |
|---|---|---|
| 1+2 | 858,34 | 75,00 |
| 3,00 | 340,96 | 73,00 |
| 4,00 | 182,96 | 70,00 |
| ccr | 415,80 | 80,00 |
| sk1 | 623,80 | 93,00 |
| purificação | 59,71 | 98,00 |
| import | 227,18 | 95,00 |

Figura 6.10 – Diagrama de fontes de hidrogênio - grupo 3, cenário 3 (primeiro estudo de caso)

### 6.1.4. Conclusões

A primeira análise refere-se à escolha da melhor corrente a ser purificada. Foi realizado um estudo para duas vazões, sendo que ambas representaram os extremos do intervalo de vazões avaliadas. Para a vazão de 102,5 mol/s, não houve novidade. Na verdade, tratou-se da confirmação da conclusão obtida por Borges (2009), de que a melhor corrente foi a de 70 % mol $H_2$.

A avaliação foi estendida para a vazão de 37,0 mol/s e, conforme pode ser visto na Tabela 6.11, coincidiu com a conclusão de que a melhor opção é a corrente de vazão 70 % mol $H_2$, de forma até mais evidente que a observada para a primeira vazão analisada. Esta conclusão permitiu que o estudo prosseguisse, contemplando apenas a purificação da corrente de 70 % mol $H_2$.

Na Tabela 6.11, pode ainda ser observado o custo de operação (COp), a partir do qual é possível obter o custo anual de operação (AOC, sigla do inglês) utilizando a Equação (14), para tanto deve-se definir o tempo efetivo de operação da planta durante um ano. O custo relativo entre as fontes de hidrogênio para efeito do cálculo do COp nesta tabela foi igual à 0,75 (75%), por exemplo:

Cenário 2.1 $\longrightarrow$ COp = **0,75***37+ **1***246,6 = US$ 274,3/s

Tabela 6.11 – Resultados de custo de operação de todos os cenários dos grupos 1 e 2

| **Grupos** | **Cenários** | **Corrente purificada** | **F in PSA (mol/s)** | **F util. ext. (mol/s)** | **COp (US$/s)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.1 | Sem purificação | 0,0 | 274,7 | 274,7 |
| 2 | 2.1 | Corrente 70% | 37,0 | 246,6 | 274,3 |
| | 2.2 | Corrente 73% | 37,0 | 249,8 | 277,6 |
| | 2.3 | Corrente 75% | 37,0 | 252,0 | 279,7 |
| Revisitando a proposta estudada por Borges (2009) | | Corrente 70% | 102,5 | 227,7 | 304,6 |
| | | Corrente 73% | 102,5 | 227,9 | 304,8 |
| | | Corrente 75% | 102,5 | 228,0 | 304,9 |

A avaliação seguinte se concentrou no estudo da purificação de diferentes vazões da corrente de 70% mol $H_2$ e seus impactos no consumo de hidrogênio externo (F util.ext., sendo útil.ext. a abreviação de utilidade externa) e custo de operação (COp). A Tabela 6.12 faz um resumo das diversas vazões estudadas para a purificação desta corrente. É importante frisar

que nem todos os casos foram apresentados na descrição dos estudos, tendo em vista que seriam apenas pequenas variações, o que tornaria a apresentação exaustiva e pouco acrescentaria no entendimento da metodologia, sendo preferível apenas apresentar os seus resultados finais. Esses cenários (vazões de 70, 79 e 94,8 mol/s) foram chamados de *Adicional – Grupo 3.*

Além da variável vazão, outro importante fator foi estudado: o custo relativo (CR) entre o custo da corrente de hidrogênio adquirida (utilidade externa) e o da corrente produzida pela purificação (fazendo uso da regeneração de correntes na rede). O CR foi variado em um intervalo de 0,25 até 0,9.

Tabela 6.12 – Resultados de custo operacional de todos os cenários que envolvem a purificação da corrente de 70% mol $H_2$

| **Purificação da Corrente 70% $H_2$** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Cenários** | **F in PSA (mol/s)** | **F util.ext. (mol/s)** | **COp (US$/s)** | | | | |
| | | | **0,9** | **0,75** | **0,6** | **0,4** | **0,25** |
| 1.1 | 0,00 | 274,72 | 274,72 | 274,72 | 274,72 | 274,72 | 274,72 |
| 2.1 | 37,00 | 246,60 | 279,90 | 274,35 | 268,80 | 261,40 | 255,85 |
| 3.1 | 56,00 | 232,16 | 282,56 | 274,16 | 265,76 | 254,56 | 246,16 |
| 3.2 | 63,00 | 226,84 | 283,54 | 274,09 | 264,64 | 252,04 | 242,59 |
| Adicional - Grupo 3 | 70,00 | 226,52 | 289,52 | 279,02 | 268,52 | 254,52 | 244,02 |
| Adicional - Grupo 3 | 79,00 | 226,51 | 297,61 | 285,76 | 273,91 | 258,11 | 246,26 |
| 3.3 | 88,00 | 227,18 | 306,38 | 293,18 | 279,98 | 262,38 | 249,18 |
| Adicional - Grupo 3 | 94,80 | 227,43 | 312,75 | 298,53 | 284,31 | 265,35 | 251,13 |
| Proposta Borges, 2009 | 102,52 | 227,86 | 320,25 | 304,88 | 289,50 | 268,99 | 253,62 |

Na tabela em questão, observam-se nove diferentes vazões (incluindo o caso sem purificação). Para facilitar a visualização, foi construído o gráfico da Figura 6.11, no qual é possível observar graficamente a tendência de comportamento das funções COp e consumo de $H_2$ em função da vazão e do CR.

Pode-se verificar que as curvas do COp possuem o mesmo comportamento em relação à vazão sofrendo apenas um deslocamento no sentido vertical em função do custo relativo e pequena acentuação do ponto de mínimo COp à medida que o CR é reduzido O ponto de mínimo tende, com exceção da curva de CR=0,9, a ser a vazão de 63 mol/s. Para CR=0,9 o melhor caso em termos de COp é o sem purificação.

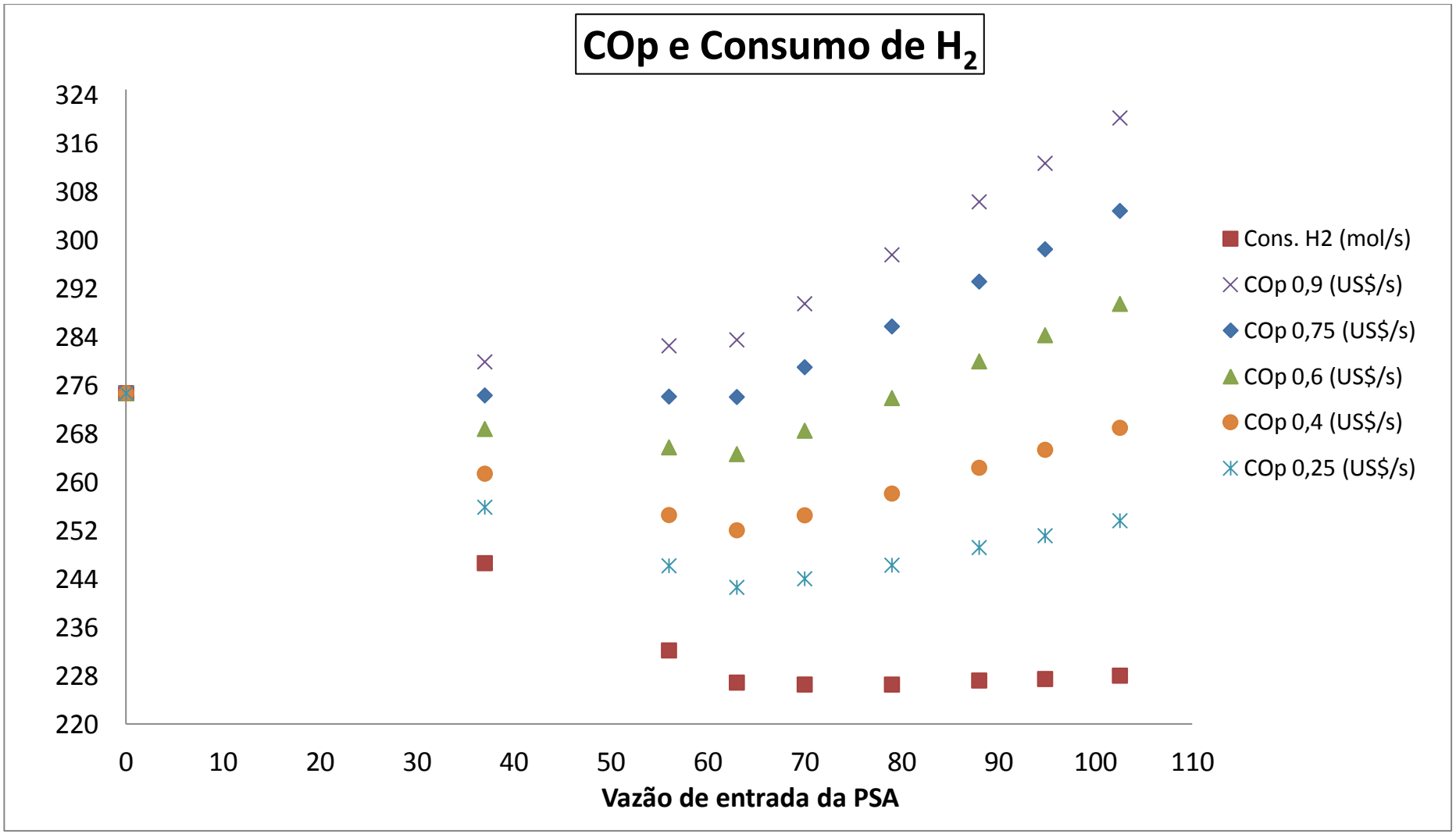



Figura 6.11 – Curvas de COp e consumo de $H_2$ em função da vazão de entrada da PSA e do Custo relativo (CR)

Analisar o caso sem purificação é importante, pois na verdade, esse funciona como uma espécie de ponto de equilíbrio da função custo. Para tornar clara essa ideia, pode-se avaliar a curva de custo para CR=0,9, na qual é possível observar que todos os pontos estão acima da linha horizontal que corta o ponto de COp relativo a rede sem purificação (274,72 US$/s), ou seja, não é interessante usar a regeneração nestas condições de custo relativo, qualquer que seja a vazão. Para CR=0,75 é possível perceber que foi atingido o limite do ponto de equilíbrio, nas proximidades do ponto de 63 mol/s, não sendo interessante purificar uma vazão maior do que esta.

Em relação ao consumo de hidrogênio, observa-se que ela tem uma queda acentuada até o momento em que atinge uma espécie de platô ( a partir da vazão de 63 mol/s). O ponto de menor consumo dentre as vazões avaliadas, pode ser confirmado na Tabela 6.12 como sendo o de 79 mol/s, que possui um consumo de 226,51 mol/s frente ao consumo de 226,84 mol/s apresentado pela vazão de 63 mol/s. É importante notar, no entanto, que nesses dois casos o consumo de hidrogênio é reduzido em uma escala bem inferior em comparação ao aumento de vazão que deverá ser purificada, o que explicaria o fato da vazão de 63 mol/s apresentar um melhor desempenho em termos de COp em comparação com a vazão de 79 mol/s.

Análise idêntica foi realizada utilizando a metodologia desenvolvida por Ng *et al*. (2009a). A Tabela 6.13 apresenta os dados obtidos utilizando este modelo. Em cada simulação, a vazão de entrada da PSA deixou de ser uma variável livre e passou a ser um parâmetro fixo.

Tabela 6.13 – Resultados obtidos com a aplicação da metodologia de Ng *et al*.(2009a)

| **F in PSA** | **F util. ext.** | **COp (US$/s)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **0,9** | **0,75** | **0,6** | **0,4** | **0,25** |
| 0 | 268,821 | 268,821 | 268,821 | 268,821 | 268,821 | 268,821 |
| 37 | 240,700 | 274,000 | 268,750 | 262,900 | 255,500 | 249,950 |
| 56 | 226,260 | 276,660 | 268,260 | 259,860 | 248,660 | 240,260 |
| 63 | 220,940 | 277,640 | 268,190 | 258,740 | 246,140 | 236,690 |
| 70 | 215,620 | 278,620 | 268,120 | 257,620 | 243,620 | 233,120 |
| 79 | 208,780 | 279,880 | 268,030 | 256,180 | 240,380 | 228,530 |
| 88 | 201,940 | 281,140 | 267,940 | 254,740 | 237,140 | 223,940 |
| 94,8 | 196,773 | 282,093 | 267,873 | 253,653 | 234,693 | 220,473 |
| 102,5 | 196,772 | 289,022 | 273,647 | 258,272 | 237,772 | 222,397 |

A vazão de 94,8 mol/s foi indicada no artigo do Ng *et al*. (2009b) como a que reduziria os custos para qualquer CR<0,75 (para valores superiores de CR, o melhor caso indicado seria o de ausência de purificação como também foi apontado pelo DFH).

O gráfico da Figura 6.12 mostra uma análise comparativa entre o consumo de $H_2$ e o COp utilizando as duas metodologias. Foram traçados pontos de COp relativos apenas aos CR's de 0,75 e 0,4, uma vez que estes são bastante representativos da tendência de comportamento apresentada.

É possível verificar indicações diferentes de vazão de purificação para reduzir o COp. O método do DFH apontou 63 mol/s, enquanto a avaliação utilizando a metodologia proposta por Ng *et al*. (2009a) indicou 94,8 mol/s. Percebe-se uma diferença também em relação ao consumo de hidrogênio, enquanto o DFH indicou um platô a partir de 63 mol/s, o método proposto por Ng *et al*. (2009a) mostra um declínio com tendência de estabilização apenas a partir da vazão de 94,8 mol /s.

A busca por um entendimento mais claro do quadro apresentado provocou a comparação direta entre as duas melhores soluções de cada método, a qual é apresentada na Tabela 6.14.

Tabela 6.14 – Comparação direta entre as redes de melhor resultado para DFH e Ng *et al*.(2009a)

| | **COp (US$/s)** | | | | | **F util. ext.** | **F in PSA** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **0,9** | **0,75** | **0,6** | **0,4** | **0,25** | **(mol/s)** | **(mol/s)** |
| **Melhor solução DFH** | 283,54 | 274,09 | 264,64 | 252,04 | 242,59 | 226,84 | 63,00 |
| **Melhor solução Ng** | 282,09 | 267,87 | 253,65 | 234,69 | 220,47 | 196,77 | 94,80 |
| **Diferença Relativa (%)** | 0,5 | 2,3 | 4,3 | 7,4 | 10,0 | 15,3 | -33,5 |

Pode ser observada uma convergência em relação aos resultados de COp obtidos pelos dois métodos à medida que o custo relativo cresce em direção ao valor igual a 1. Em todo o intervalo estudado a maior diferença relativa entre as soluções de COp foi de 10%.

A diferença observada no consumo de hidrogênio pode ser compensada pela capacidade da PSA, o que pode ser considerável tendo em vista que a diferença de capacidade das PSA's dos dois casos é de 33,5%. Uma redução da necessidade de capacidade da PSA também pode significar um avanço significativo se for considerado o custo de capital

relevante dessa unidade (que é uma função também da vazão a ser purificada) e a limitação de investimentos a que uma refinaria está sujeita.

É importante ressaltar que a análise econômica adotada é bastante simplificada, pois leva em conta apenas a vazão de hidrogênio da fonte interna e externa. A purificação não representa apenas um custo operacional, ela também tem associado um custo de capital, que não foi levado em consideração nesta análise.

Em resumo, a intenção deste estudo de caso foi avaliar, de maneira mais ampla, as possibilidades de rede, em relação à regeneração de correntes. Este estudo foi iniciado por Borges (2009), que estudou a regeneração, porém não avaliou variações na vazão a ser purificada e os seus possíveis impactos. Foi possível notar que a escolha da corrente de 70% foi mantida mesmo quando a vazão a ser purificada foi alterada consideravelmente. A variação mostrou que a solução de mínimo COp foi obtida em uma concentração inferior à estudada inicialmente por Borges (2009). Os resultados mostram que a purificação é um parâmetro sensível, pois causa impacto considerável no consumo de hidrogênio da rede.

Pode-se perceber, que comparando o método proposto por Ng et al., 2009a e o DFH,. ambos apontaram a fração de 75% entre os dois custos de fontes (externo e interno) como uma espécie de *break even* (ou ponto de equilíbrio) da decisão de instalação de uma PSA. As melhores soluções propostas por cada método têm perfis diferentes, no entanto apresentam uma diferença relativa de COp aceitável, em uma ampla faixa de CR.

O DFH se mostrou capaz, a partir da analise de um conjunto de vazões chaves, as quais foram escolhidas de forma a cobrir um intervalo amplo, fornecer uma indicação da direção da vazão a ser purificada, que minimizaria os custos operacionais da rede. Ressalta-se, que o método utiliza, para tanto, um instrumental matemático relativamente simples

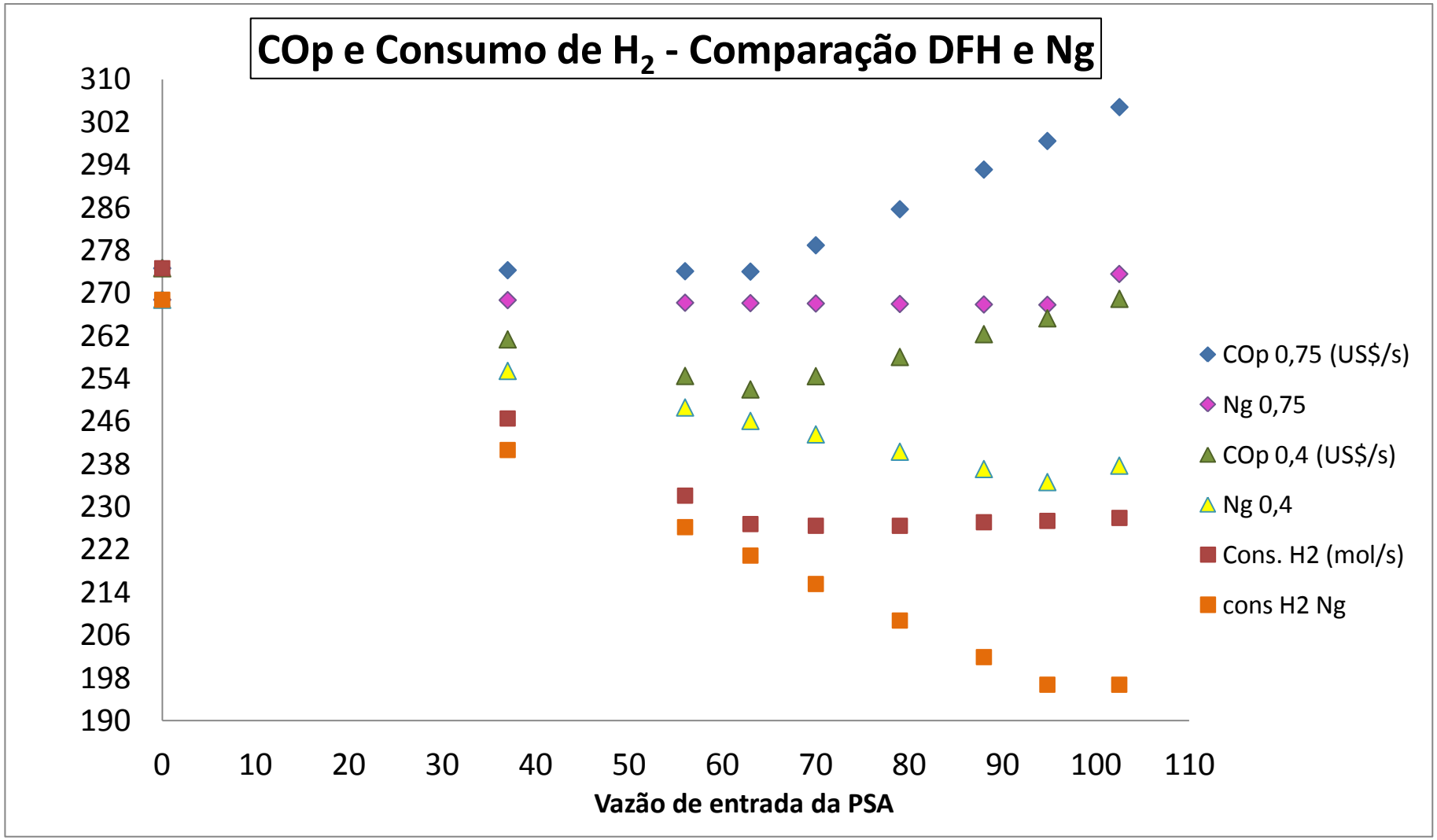



Figura 6.12 – Curvas de COp e consumo de $H_2$ – Comparação entre DFH e Ng

## 6.2. Segundo Estudo de Caso

Nesta segunda avaliação, é tomado como base o exemplo utilizado por Hallale e Liu (2001). Os dados representam uma refinaria real com algumas adaptações, segundo os autores, por questões de sigilo industrial.

### 6.2.1. Objetivos do Estudo

O objetivo específico deste estudo de caso será a introdução na metodologia DFH da consideração da restrição física da pressão das correntes na entrada das unidades envolvidas na rede de hidrogênio, fato importante na evolução da metodologia. Serão realizadas diversas variações buscando alcançar uma rede com melhor equilíbrio entre custo de capital e custo operacional. Estas variações serão mais bem abordadas no item 6.2.3 (Descrição do Estudo).

### 6.2.2. Dados do Estudo

O sistema é composto por seis consumidores e dois produtores, listados na tabela 6.15. A unidade $IS_4$ é o único consumidor que exerce apenas o papel de sumidouro, os demais atuam como fonte e sumidouros simultaneamente, na medida em que as correntes de saída podem ser regeneradas/reutilizadas em outras unidades. Nesta rede, as unidades produtoras exercem exclusivamente o papel de fontes. A Figura 6.13 apresenta um diagrama de bloco esquemático da rede original.

Tabela 6.15 – Produtores e consumidores da rede de hidrogênio (segundo estudo de caso)

| | **Processos** | **Descrição** |
|---|---|---|
| **Consumidores** | **HC (1)** | Hidrocraqueamento |
| | **CNHT (2)** | Hidrotratamento de nafta craqueada |
| | **DHT (3)** | Hidrotratamento de diesel |
| | **IS4 (4)** | Isomerização |
| | **KHT (5)** | Hidrotratamento de querosene |
| | **NHT (6)** | Hidrodratamento de nafta |
| **Produtores** | **SK1** | Fonte externa de $H_2$ (utilidade) |
| | **CCR** | Reforma Catalítica |

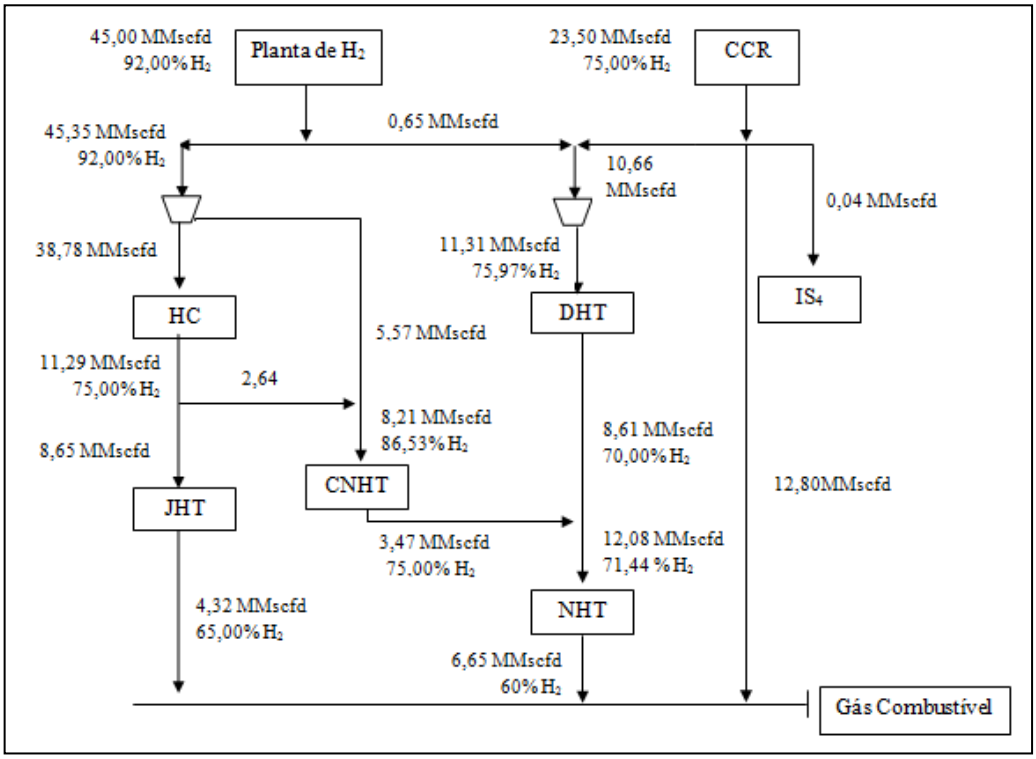



Figura 6.13 – Diagrama de blocos da rede original (segundo estudo de caso)

Fonte: Hallale e Liu (2001)

Existem dois compressores de *make up* e todas as unidades, com exceção da isomerização, possuem compressores de reciclo interno. O esquema de compressores da rede original está expresso na Tabela 6.16.

Tabela 6.16 – Compressores disponíveis inicialmente para a rede de $H_2$ (segundo estudo de caso)

| **Compressores** | | **F original** | **F máx** | **Pe** | **Ps** |
|---|---|---|---|---|---|
| Compressores *Make Up* | mk1 | 44,35 | 46,57 | 300 | 2000 |
| | mk2 | 11,31 | 11,88 | 300 | 600 |
| Compressores reciclo | cr1 | 85,7 | 89,99 | 1200 | 2000 |
| | cr2 | 36,75 | 38,59 | 350 | 500 |
| | cr3 | 1,56 | 1,64 | 400 | 600 |
| | cr5 | 3,6 | 3,78 | 350 | 500 |
| | cr6 | 3,59 | 3,77 | 200 | 300 |

* Legenda: Pe = pressão de entrada do compressor (psia), Os = pressão de saída (psia), F original = vazão de entrada no compressor em operação normal (MMscfd); F máx = vazão de entrada no compressor máxima possível

O problema original impõe algumas restrições que reduzem a flexibilidade para a montagem das redes. Estas restrições são apresentadas na tabela 6.17 e foram também adotadas neste estudo de caso.

Tabela 6.17 – Restrições ao desenvolvimento da rede (segundo estudo de caso)

| **Restrições ao desenvolvimento das redes** |
|---|
| 1- Os compressores existentes tem uma capacidade adicional de 5% |
| 2- Os compressores de reciclo não podem ser deslocados para outras unidades |
| 3- Somente há espaço para um novo compressor e uma nova unidade de purificação |
| 4- PSA são preferidas, pois não requerem o pré-tratamento da carga |
| 5- A corrente residual da PSA deve ser purgada diretamente para a linha de gás combustível |

É importante frisar que o objetivo do estudo não foi avaliar a melhor corrente a ser purificada, como ocorreu no primeiro estudo de caso. Nesta segunda avaliação, a corrente oriunda do processo 3 (CNHT), com composição de 75% mol $H_2$, foi adotada como única opção para alimentar a PSA. A escolha se justifica tendo em vista esta corrente ter sido indicada como a de melhor resultado tanto por Hallale e Liu (2001) quanto por Borges (2009) quando comparada com as demais alternativas. A Tabela 6.18 representa a tabela de oportunidades associada à rede inicial em estudo.

Tabela 6.18 – Tabela de oportunidades associadas à rede original (segundo estudo de caso)

| **Unidades processo** | F *make up* (MMscfd) | y (% mol $H_2$) | P (psia) | F purga (MMscfd) | y (% mol $H_2$) | P (psia) | F *recycle* (MMscfd) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **HC (1)** | 38,78 | 92 | 2000 | 11,29 | 75 | 1200 | 85,7 |
| **CNHT (2)** | 8,21 | 86,53 | 500 | 3,47 | 75 | 350 | 36,75 |
| **DHT (3)** | 11,31 | 75,97 | 600 | 8,61 | 70 | 400 | 1,56 |
| **IS4 (4)** | 0,04 | 75 | 300 | - | - | - | - |
| **KHT (5)** | 8,65 | 75 | 500 | 4,32 | 65 | 350 | 3,6 |
| **NHT (6)** | 12,08 | 71,44 | 300 | 6,55 | 60 | 200 | 3,59 |

| **Produtores** | F (MMscfd) | Max F (MMscfd) | y (% mol $H_2$) | P (psia) |
|---|---|---|---|---|
| **SK1** | 45 | 50 | 92 | 300 |
| **CCR** | 23,5 | 23,5 | 75 | 300 |

### 6.2.3. Descrição do Estudo

A primeira diferença em relação ao estudo de caso anterior é a inclusão da restrição de pressão. O DFH é um método heurístico e a fim de se alcançar esta meta, foi necessário estabelecer uma forma de comparar as diversas regras heurísticas possíveis indicando qual daria os melhores resultados. Os casos foram avaliados e comparados através de uma análise econômica de custo de capital e custo de operação (influenciado fortemente pelo consumo de hidrogênio), tendo em vista que a pressão pode ser contornada com a instalação de um compressor. Porém, a aquisição de um novo compressor impacta o custo de capital da rede (investimento em um novo equipamento).

O ponto de partida do estudo foi a análise de um caso, no qual não há qualquer investimento de capital na rede, ou seja, não pode ser adicionado qualquer compressor ou unidade purificadora. A partir deste cenário foram avaliadas variações considerando a disponibilidade de investimento, respeitando as restrições da Tabela 6.17.

As variações atendem basicamente a dois vieses. O primeiro a investigação de diferentes possibilidades de alocação das correntes e distribuição de compressores na rede, e o segundo, a análise do impacto da variação da vazão a ser regenerada, de forma a se alcançar a direção da rede que alcance a melhor relação custo de capital e custo operacional.

#### a) Cenário 1

Este cenário procurou levar em conta a pressão, porém sem considerar a purificação de qualquer corrente e nem a adição de um novo compressor, ou seja, não prevê custo de capital (investimentos em novos equipamentos).

O primeiro passo da metodologia é, a partir dos dados da refinaria, montar a tabela de operações (Tabela 6.19) que fornece a quantidade de hidrogênio transferida nas operações, bem como a vazão mínima de purga de cada processo. Esta tabela será comum a todos os outros casos relacionados ao conjunto de dados apresentados por Hallale e Liu (2001).

Tabela 6.19 – Tabela de operações (segundo estudo de caso)

| Vazão Processos (MMscfd) | Operação | Tipo de operação | Vazão Operação (MMscfd) | Fração molar entrada (% $H_2$) | Delta massa $H_2$ | Vazão mínima de purga (MMscfd) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 124,48 | 1 | Vazão constante | 96,99 | 80,30 | 5,14 | 1,245 |
| | 1' | Consumo | 27,49 | 80,30 | 22,07 | |
| 44,96 | 2 | Vazão constante | 40,22 | 77,11 | 0,85 | 0,449 |
| | 2' | Consumo | 4,74 | 77,11 | 3,65 | |
| 12,87 | 3 | Vazão constante | 10,17 | 75,25 | 0,53 | 0,129 |
| | 3' | Consumo | 2,7 | 75,25 | 2,03 | |
| 0,04 | 4' | Consumo | 0,04 | 75,00 | 0,03 | 0,0004 |
| 12,25 | 5 | Vazão constante | 7,92 | 72,06 | 0,56 | 0,123 |
| | 5' | Consumo | 4,33 | 72,06 | 3,12 | |
| 15,67 | 6 | Vazão constante | 10,14 | 68,82 | 0,89 | 0,157 |
| | 6' | Consumo | 5,53 | 68,82 | 3,81 | |

Para cada processo, haverá uma tabela de restrições, permitindo que se identifique se o conjunto de correntes que entram em um determinado processo atende às restrições mínimas de vazão, composição em hidrogênio e pressão do mesmo. Com isto, os balanços de massa das operações serão atendidos, além da pressão mínima requerida.

Para o atendimento das pressões, foi considerado que a corrente entrante em um processo deveria ter sua pressão, no mínimo, igual à requisitada pelo respectivo processo. Para haver o acerto do balanço de massa, o procedimento foi alterar a corrente de reciclo do processo de forma a ajustar a vazão de entrada à vazão requerida, ou seja, a vazão de reciclo serviu de ajuste para acertar o balanço de massa. É importante também, notar que a última coluna da tabela apresenta as vazões mínimas de purgas, que são contempladas a fim de evitar o acúmulo de contaminantes nos processos da rede. As vazões de purga foram estabelecidas como 1% da vazão de entrada do respectivo processo.

A essência básica do processo de construção da rede, neste primeiro caso, foi buscar conduzir a alocação das correntes conforme as regras heurísticas definidas no Capítulo 5 (Metodologia). As regras aqui adotadas têm uma evolução nas regras 1 e 2 que passam a dar prioridade à alocação pelo critério de atendimento da pressão em caso de duas correntes serem candidatas por terem atendido no que se refere à composição.

O DFH obtido para estas condições está apresentado na Figura 6.14. Algumas observações se fazem pertinentes em relação ao *layout* do diagrama. Cada corrente fonte é identificada por uma cor conforme o quadro inserido na figura. Em cada operação, haverá um quadro auxiliar que mostra a quantidade de cada corrente utilizada na operação (não é um quadro de vazão acumulada e sim de consumo de cada operação). Não foi feito acompanhamento com as cores de cada vazão em cada intervalo, sendo feito o destaque apenas da corrente disponibilizada por cada processo (em negrito) e eventualmente alguma vazão que ficou oculta nos cálculos.

Com o DFH tem-se, neste momento, uma primeira alocação das correntes. A etapa seguinte é a verificação do atendimento do balanço de massa e das pressões, com a análise das tabelas de requisitos de cada processo, para dar prosseguimento à distribuição das correntes pelos compressores disponíveis, na medida em que for necessário comprimir uma determinada corrente. Esta etapa não é contemplada no DFH original. Para o atendimento das pressões foi considerado que a corrente que entra em um determinado processo deveria ter sua pressão, no mínimo, igual à requisitada pelo respectivo processo, caso contrário deveria ser comprimida.

A Tabela 6.20 representa os requisitos do processo 1, onde a primeira coluna apresenta os requisitos de entrada do processo. A segunda apresenta as vazões das correntes escolhidas para alimentar o processo 1, com as respectivas, origens, pressões e composições expressas nas três colunas adjacentes. Na quinta é apresentada a composição da corrente de mistura obtida com o uso da Equação (6). A estrutura da tabela foi explicada na seção 5.1.6 do capitulo 5.

Tabela 6.20 – Tabela de requisitos do processo 1 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| Processo 1 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos pela distribuição inicial com a construção do DFH (Figura 6.14)** | | | | |
| Requisitos entrada (P,y,F) | F entrada processo (MMscfd) | Processo Origem | P (psia) | y $H_2$ (% mol) | y $H_2$ % entrada (após mistura) |
| **P=2000 psia** | 38,78 | sk1 | **300** | 92,00 | **80,3** |
| **y =80,30 %mol $H_2$** | 85,70 | p1 | **1200** | 75,00 | - |
| **F=124,48 MMscfd** | F entrada total =**124,48** | - | - | - | - |

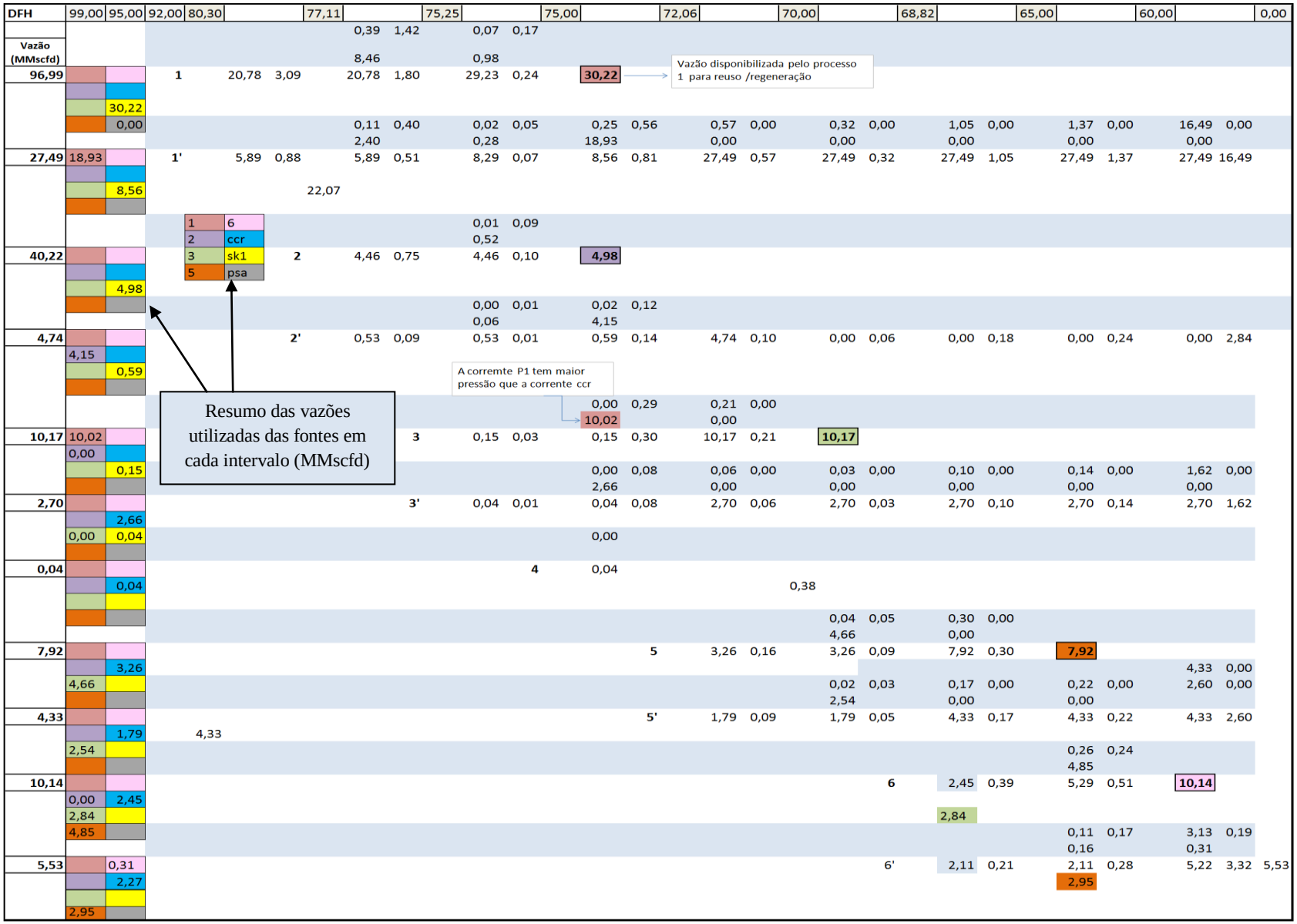



Figura 6.14 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 1 (segundo estudo de caso)

Neste momento, é importante localizar as correntes cujas pressões estariam abaixo da pressão requerida pelo processo e que, portanto, devem ser comprimidas. Em relação ao balanço de massa, é possível notar que para o processo 1, o mesmo se encontra acertado, tendo em vista que houve o ajuste necessário da corrente de reciclo interno da unidade (no caso a corrente p1), conforme apresentado no capítulo 5. Esse foi o procedimento adotado quando houve a necessidade de acertar o balanço de massa de algum processo. Seguem as tabelas de restrições dos demais processos (Tabelas 6.21, 6.22, 6.23 e 6.24), compostas pelos requistos (obtidos pela análise da tabela de operações) e pelos dados das correntes de entrada fornecidos pela análise do DFH e pelo acerto necessário da vazão de reciclo (a fim de ajustar o balanço de massa).

Tabela 6.21 – Tabela de requisitos do processo 2 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Processo 2** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos pela distribuição inicial com a construção do DFH (Figura 6.14)** | | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | F (MMscfd) | Processo | P (psia) | y $H_2$ (%mol) | y $H_2$ % entrada (após mistura) |
| **P=500 psia** | 5,57 | sk1 | **300** | 92 | **77,11** |
| **y=77,11 %mol $H_2$** | 39,39 | p2 | **350** | 75 | - |
| **F=44,96 MMscfd** | **F total =44,96** | - | - | - | - |

Tabela 6.22 – Tabela de requisitos do processo 3 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Processo 3** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos pela distribuição inicial com a construção do DFH (Figura 6.14)** | | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | F (MMscfd) | Processo Origem | P (psia) | y $H_2$ (%mol) | y $H_2$ % entrada (após mistura) |
| **P=600 psia** | 10,02 | p1 | **1200** | 75 | **75,25** |
| **y=75,25** | 0,19 | sk1 | **300** | 92 | - |
| **F=12,87** | 2,66 | CCR | **300** | 75 | - |
| | **F total= 12,87** | - | - | - | - |

Tabela 6.23 – Tabela de requisitos do processo 5 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Processo 5** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos pela distribuição inicial com a construção do DFH (Figura 6.14)** | | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | F (MMscfd) | Processo | P (psia) | y $H_2$ (%mol) | y $H_2$ % entrada (após mistura) |
| **P=500 psia** | 7,20 | p3 | **400** | **70** | **72,06** |
| **y=72,06 %mol $H_2$** | 5,05 | CCR | **300** | **75** | - |
| **F=12,25 MMscfd** | **F total=12,25** | - | - | - | - |

Tabela 6.24 – Tabela de requisitos do processo 6 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Processo 6** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos pela distribuição inicial com a construção do DFH (Figura 6.14)** | | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | F (MMscfd) | Processo | P (psia) | y $H_2$ (%mol) | y $H_2$ % mol entrada (após mistura) |
| **P=300 psia** | 7,80 | p5 | **350** | **65** | **68,82** |
| **y=68,82 molar $H_2$** | 4,72 | CCR | **300** | **70** | - |
| **F=15,67 MMscfd** | 2,84 | p3 | **400** | **65** | - |
| | 0,31 | p6 | **200** | **60** | - |
| - | **Ftotal=15,67** | - | - | - | - |

Em uma primeira análise, é possível notar que em relação ao balanço de massa, a rede já foi evoluída tendo em vista que a vazão e a composição mínima de entrada de cada operação foram iguais aos limites de operação (Tabela 6.19).

Fica pendente a análise da distribuição das correntes pelos compressores existentes, respeitando as capacidades máximas de cada maquina. O primeiro passo foi construir a Tabela 6.25, que resume as correntes pendentes de compressão.

Tabela 6.25 – Resumo das correntes pendentes de compressão no cenário1 (segundo estudo de caso)

| Corrente | Processo de destino | F (MMscfd) | Pressão entrada (psia) | Pressão saída (psia) |
|---|---|---|---|---|
| **sk1** | 1 | 38,78 | 300 | 2000 |
| **p1** | 1 | 85,70 | 1200 | 2000 |
| **sk1** | 3 | 5,57 | 300 | 500 |
| **p2** | 3 | 39,39 | 350 | 500 |
| **sk1** | 3 | 0,19 | 300 | 600 |
| **CCR** | 3 | 2,66 | 300 | 600 |
| **p3** | 5 | 7,20 | 400 | 500 |
| **CCR** | 5 | 5,05 | 300 | 500 |
| **p6** | 6 | 0,31 | 200 | 300 |

As correntes referentes aos diversos processos (1 a 6) serão comprimidas pelos respectivos compressores de reciclo das unidades, na medida em que a capacidade dos mesmos permitir, o que não ocorreu para o processo 3. A distribuição das correntes sk1 (utilidade externa) e CCR, a distribuição será preferencialmente nos dois compressores de *make up*. As heurísticas apresentadas no item 5.1.6 do capítulo 5 foram as balizadoras desta distribuição. Um ponto importante a ser ressaltado é que a distribuição foi realizada de forma a evitar, quando possível, a mistura de correntes de composições diferentes no mesmo compressor. A mistura de correntes altera o balanço de massa, tendo em vista que impacta a composição das correntes que irão ser alocadas nos processos.

Na Tabela 6.26, a distribuição final obtida é apresentada, levando em conta as orientações discutidas anteriormente. Nesse caso, não foi possível evitar a mistura de correntes de composição diferente no compressor de *make up* 2 (mk2), além de ser necessária a divisão da corrente de saída do processo 3, a qual foi destinada para reciclo interno da própria unidade, mas que, em função da capacidade insuficiente do compressor de reciclo preferencial, cr3, foi necessário utilizar parte da capacidade dos compressores cr5 e mk2.

Tabela 6.26 – Distribuição das correntes pelos compressores disponíveis no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| Corrente | Processo de destino | Vazão | Compressor escolhido |
|---|---|---|---|
| **sk1** | 1 | 38,78000 | mk1 |
| **p1** | 1 | 85,70000 | cr1 |
| **sk1** | 3 | 5,57 | mk1 |
| **p2** | 3 | 39,39 | cr2 |
| **sk1** | 3 | 0,19 | mk1 |
| **CCR** | 3 | 2,66 | mk2 |
| **p3** | 5 | 7,20 | cr5+cr3+mk2 |
| **CCR** | 5 | 5,05 | mk2 |
| **p6** | 6 | 0,31 | cr6 |

É importante analisar a composição da mistura na entrada do compressor de *make up* 2 (mk2), pois o mesmo comprimiu correntes de diferentes composições. A Tabela 6.27 apresenta os dados.

Tabela 6.27 – Análise da entrada do compressor mk2 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Compressor mk2** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Origem corrente** | **Vazão entrada Compressor (MMscfd)** | **y $H_2$ (%mol) original (entrada compressor)** | **y $H_2$ (%mol) mistura (saída compressor)** | **Processos alimentados pelas correntes** |
| CCR | 5,05 | 0,75 | 0,7406 | 5 |
| CCR | 2,66 | 0,75 | 0,7406 | 3 |
| Processo 3 | 1,78 | 0,7 | 0,7406 | 5 |
| **Vazão total comprimida (MMscfd)** | **9,49** | - | - | - |

A partir da composição de entrada de cada processo, definiu-se a composição da mistura na entrada, a qual será igual na saída do compressor (o processo de compressão é meramente mecânico). Com isso é possível verificar que os processos 3 e 5 podem ter seus balanços de massas alterados, tendo em vista que uma da suas correntes de entrada teria sua composição reduzida de 0,75 para 0,7406, por isso haverá a necessidade de se reavaliar esses

proces sos, e se necessário, fazer um ajuste do balanço com a adição de corrente externa como fonte de $H_2$.

O procedimento consiste em reavaliar a tabela de requisitos dos processos. Para o processo 3 haverá a Tabela 6.28, após a distribuição inicial das correntes nos compressores.

Tabela 6.28 – Reavaliação da tabela de requisitos do processo 3 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Processo 3** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após a distribuição de correntes pelos compressores e o efeito mistura** | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | F entrada (MMscfd) | Processo | y molar $H_2$ (%) | y molar $H_2$ % mistura entrada processo |
| **600 psia** | 10,02 | p1 | 0,75 | **0,7506** |
| **0,7525 molar $H_2$** | 0,19 | sk1 | 0,92 | - |
| **12,87 MMscfd** | 2,66 | ccr | 0,7406 | - |
| | **12,87** | - | - | - |

O ajuste foi realizado com a adição de corrente de utilidade externa, no valor de 0,53 MMscfd e que deverá ser comprimida pelo compressor mk2. Desta forma, tem-se o *status* final na entrada do processo 3 apresentado na Tabela 6.29.

Tabela 6.29 – *Status* final da entrada do processo 3 no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Processo 3** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após ajustes no balanço de massa (Status final da entrada do processo)** | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | F entrada (MMscfd) | Corrente | y molar $H_2$ | y $H_2$ molar mistura entrada processo |
| **600 psia** | 10,02 | p1 | 0,7500 | **0,7525** |
| **0,7525 molar $H_2$** | 0,19 | sk1 | 0,9200 | - |
| **12,87 MMscfd** | 2,66 | Ccr | 0,7501 | - |
| | **12,87** | - | - | - |

Este acréscimo fez o consumo de hidrogênio externo aumentar de 44,53 para 45,06 MMscfd. O *status* final da distribuição das correntes pelos compressores da rede está apresentado na Tabela 6.30.

Tabela 6.30 – *Status* final distribuição das correntes pelos compressores cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Compressores** | **F original (MMscfd)** | **P entrada (psia)** | **P saída (psia)** | **F máx permitida (MMscfd)** | **F rede proposta evoluída (MMscfd)** |
|---|---|---|---|---|---|
| mk1 | 44,35 | 300 | 2000 | 46,57 | 45,06 |
| mk2 | 11,31 | 300 | 600 | 11,88 | 10,02 |
| novo mk3 | **-** | **-** | **-** | **-** | **0,00** |
| cr1 | 85,7 | 1200 | 2000 | 89,99 | 85,70 |
| cr2 | 36,75 | 350 | 500 | 39,51 | 39,39 |
| cr3 | 1,56 | 400 | 600 | 1,64 | 1,64 |
| cr5 | 3,60 | 350 | 500 | 3,78 | 3,78 |
| cr6 | 3,59 | 200 | 300 | 3,77 | 0,31 |

Pode-se perceber que não há previsão de um compressor adicional na rede e que as vazões dos compressores mk1 e mk2 estão respeitando os limites das suas respectivas capacidades e pressões máximas.

**<u>Análise econômica</u>**

A análise econômica está baseada na apresentada por Hallale e Liu (2001). Essencialmente, busca-se avaliar os custos operacionais compostos pelas parcelas de eletricidade, compra de hidrogênio e valor da corrente de gás combustível e os custos de instalação relacionados à aquisição de purificadores e compressores adicionais. A soma destes dois custos fornecerá o custo total associado a cada rede. Neste estudo, não foram considerados os valores relacionados à tubulação (mudanças no *layout*).

<u>Custo operacional</u>

O custo do hidrogênio consumido ($C_{H_2}$) é calculado pela Equação (15):

$$C_{H_2} = e_{H_2} F_{H_2}\, t \tag{15}$$

Sendo:

$e_{H_2}$= custo do hidrogênio adquirido externamente = US$ 2000/ MMscfd

$F_{H_2}$ = vazão de hidrogênio adquirido externamente

$t$ = tempo de operação anual = 8760 horas

O cálculo do desconto relacionado à valoração do gás combustível produzido ($C_{gás\ combustível}$) é realizado pela Equação (16):

$$C_{GC} = F_{GC} e_{GC} (y_{GC} \Delta H_{c,H_2} + (1 - y_{GC}) \Delta H_{c,CH_4}) \quad (16)$$

Sendo:

$\Delta H_{c,H_2}$= entalpia padrão de combustão do hidrogênio = 296 kJ/mol

$\Delta H_{c,CH_4}$ = entalpia padrão de combustão do metano = 890,3kJ/mol. Considerou-se o gás combustível como uma mistura de $H_2$ e metano

$F_{GC}$= vazão na linha de gás combustível (Nm³/h)

$y_{GC}$= composição molar em termos de hidrogênio do gás combustível produzido

$e_{GC}$= valor por unidade de poder calorífico do gás combustível = US$ 2,5/MMBTU

O custo anual da energia elétrica consumida em cada compressor ($C_{energia}$) é realizado pela Equação (17):

$$C_{energia} = e_{\ energia} * (\sum energia_i) \quad (17)$$

Sendo:

$e_{energia}$= custo unitário por kWh consumido = US$ 0,03/ kWh

A expressão da energia consumida em cada compressor ($energia_i$), em kW, é dada pela Equação (18):

$$energia_i = \frac{Cp}{\eta} \frac{\rho o}{\rho} T F \left[ \left( \frac{P_{saída}}{P_{entrada}} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (18)$$

Sendo:

$c_p$ = capacidade calorífica a pressão constante, calculada pela Equação (19):

$$c_p = 28{,}4 + 0{,}00765 * 0{,}01 * \mathrm{T}^3 + 0{,}3288 * 10 - 5 * \mathrm{T} - 0{,}8698 * 10 - 9 * \mathrm{T}^3 \quad (19)$$

$\eta$ = eficiência de compressão

$T$ = temperatura de referência padrão

$\rho_o$ = densidade nas condições padrão

$\rho$ = densidade nas condições de projeto

$\gamma$ = razão entra às capacidades caloríficas a pressão e a volume constantes

$P_{saída}/P_{entrada}$ = razão entre as pressões de saída e entrada do compressor

As vazões do problema são referenciadas às condições padrão (vazão normal), as quais foram adotadas neste trabalho como sendo $T_{ref}$ = 25°C (298,73K) e $P_{ref}$ = 1atm.

Para o cálculo do parâmetro $\gamma$, são necessárias informações acerca do $C_p$ e do $C_v$. Lançou-se mão de dados da versão virtual da enciclopédia da empresa *Air Liquide* (*Air Liquide*, 2013), que apresenta os seguintes valores: $C_{p_{H_2}}$ (1 bar e 25°C) = 29 J/(mol.K), resultado aproximadamente igual ao obtido por meio da Equação (19) e $C_{v_{H_2}}$ (1 bar e 25°C) = 21 J/(mol.K). Desta forma, o $\gamma$ do gás hidrogênio puro (1 bar e 25°C) é igual a 1,39.

Vale lembrar que as misturas são tratadas como sendo bicomponentes ($H_2$ e $CH_4$). Neste caso, poder-se-ia adotar o cálculo de um $\gamma$ da mistura, $\gamma_m$, igual à soma de $\gamma$ de cada componente ponderado pela sua composição molar, mas tendo em vista que o $\gamma$ do gás metano puro (1 bar e 25°C) calculado a partir dos dados fornecidos pela enciclopédia da *Air Liquide* é igual a 1,32, resolveu-se adotar o $\gamma_m$ como igual ao $\gamma$ do gás hidrogênio puro.

<u>Custo de capital</u>

O custo de um novo compressor ($C_{compressor}$) é dado pela Equação (20):

$$C_{compressor} = 115 + 1{,}91 energia_i \tag{20}$$

O custo de uma purificadora PSA ($C_{PSA}$) é calculado pela Equação (21):

$$C_{PSA} = 503{,}8 + 347{,}4\ F_{PSA} \tag{21}$$

sendo:

$F_{PSA}$= Vazão de entrada na PSA em MMscfd

A análise econômica do cenário 1 se fundamentou nas equações anteriores na Tabela 6.31, que apresenta um conjunto de parâmetros inerentes ao cálculo dos custos associados à rede desse cenário.

Tabela 6.31 – Parâmetros relacionados à análise econômica do cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Parâmetros** | | | **Parâmetros** | | | **Parâmetros** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pref | 1 | atm | Frec1 | 28,09 | m³/s | n mk2 | 134,27 | mol/s |
| Tref | 298,15 | K | Frec1 | 85,7 | MMscfd | n mk3 | 0,00 | mol/s |
| R | 8,21E-05 | atm*m³/(K*mol) | Frec2 | 12,91 | m³/s | nrec1 | 1150 | mol/s |
| cp mk | 29,15 | J/(mol*°C) | Frec2 | 39,39 | MMscfd | nrec2 | 527,71 | mol/s |
| cp r | 28,79 | J/(mol*°C) | Frec3 | 0,54 | m³/s | nrec3 | 22,00 | mol/s |
| F mk1 | 14,77 | m³/s | Frec3 | 1,64 | MMscfd | nrec5 | 50,64 | mol/s |
| F mk1 | 45,06 | MMsfd | Frec5 | 1,24 | m³/s | nrec6 | 4,17 | mol/s |
| F mk2 | 3,28 | m³/s | Frec5 | 3,78 | MMscfd | F PSA | 0 | MMscfd |
| F mk2 | 10,02 | MMsfd | Frec6 | 0,102 | m³/s | F $H_2$ utilidade | 45,06 | MMscfd |
| F mk3 | 0,00 | m³/s | Frec6 | 0,31 | MMscfd | | | |
| F mk3 | 0,00 | MMsfd | n mk1 | 603,69 | mol/s | | | |

Nas vazões volumétricas utilizadas neste estudo são consideradas as condições padrões como pressão de 1 atm e temperatura de 298,15 K . Todas as correntes gasosas são consideradas com comportamento de gás ideal, como já foi dito anteriormente.

A Tabela 6.32 apresenta as correntes que são direcionadas para a linha de gás combustível (GC) nesta rede. A composição de hidrogênio na corrente final de GC foi calculada pela fórmula:

$$y, GC = \frac{\Sigma(\text{ycorrentes} * \text{Vcorrentes})}{Vazão\ total\ GC} \tag{22}$$

Tabela 6.32 – Correntes direcionadas para o sistema de gás combustível (GC) no cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Vazão Correntes GC (MMscfd)** | **y correntes (% mol $H_2$)** | **y, GC (%mol $H_2$)** | **Vazão Total GC** | |
|---|---|---|---|---|
| 1,27 | 0,75 | 0,6856 | **23,21** | **MMsfd** |
| 0,83 | 0,75 | - | **7,61** | **m³/s** |
| 0,13 | 0,7 | - | **311** | **mol/s** |
| 0,12 | 0,65 | - | - | - |
| 9,83 | 0,6 | - | - | - |
| 11,03 | 0,75 | | | |

A Tabela 6.33 faz um resumo dos principais itens que compõem o custo associado à rede deste primeiro cenário, sendo que no lado esquerdo estão os itens que compõem o custo da energia (consumo de todos os compressores da rede), enquanto do lado direito está o sumário completo dos custos da rede.

Tabela 6.33 – Custos associados à rede do cenário 1 (segundo estudo de caso)

| **Consumo de energia dos compressores** | | | **Custos da rede proposta** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Energia mk1 | 362,87 | kW | Hidrogênio | 32,51 | MM US$/ano |
| Energia mk2 | 24,57 | kW | Energia | 0,54 | MM US$/ano |
| Energia mk3 | 0,00 | kW | Gás combustível | 11,05 | MM US$/ano |
| Energia rec1 | 1109,81 | kW | **Custo operacional** | 22,00 | MM US$/ano |
| Energia rec 2 | 488,15 | kW | Compressores | 0,00 | MM US$ |
| Energia rec 3 | 20,62 | kW | PSA | 0,00 | MM US$ |
| Energia rec 5 | 46,84 | kW | **Custo de capital** | 0,00 | MM US$ |
| Energia rec 6 | 3,91 | kW | | | |

### b) Cenário 2

Esta será a primeira avaliação do DFH considerando pressão e purificação simultaneamente. O modelo da purificadora é o mesmo apresentado e adotado no primeiro estudo de caso. As condições de purificação deste cenário estão apresentadas na Tabela 6.34, inclusive a vazão e a corrente purificada.

Tabela 6.34 – Condições da purificação no cenário 2 (segundo estudo de caso)

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 19,64 | MMscfd |
| | Cf | 75 | % mol $H_2$ |
| **Saída PSA** | P | 13,39 | MMscfd |
| | Cp | 99 | % mol $H_2$ |
| | R | 6,25 | MMscfd |
| | Cr | 23,57 | % mol $H_2$ |
| **Parâmetros membrana** | a=0,90 | | Cp=99 % |

Como já foi dito, a tabela de operações é a mesma adotada no cenário 1 (Tabela 6.19). Utilizando as heurísticas de alocação de correntes definidas na seção 5.1.4 (capítulo 5), obteve-se o DFH exposto na Figura 6.15. Neste caso, comparando-se com o primeiro cenário analisado, haverá a inserção de duas novas concentrações (99% e 23,57% mol $H_2$) no conjunto que define os intervalos. Isto se deve às saídas da operação de purificação (Tabela 6.34).

Neste momento, será apresentado um resumo de como foram feitas as escolhas em cada intervalo de cada operação. Será possível verificar que em alguns intervalos o critério de concentração restringirá a uma única opção independente da pressão, ou seja, essa corrente terá que ser comprimida, se for o caso de a pressão não ser atendida.

Operação 1

[80,3:77,1] – Utilizou-se prioritariamente a corrente da PSA a qual é uma corrente interna. A corrente disponível foi totalmente utilizada (F=13,4 MMscfd) e ainda foi necessário complementá-la com corrente externa (F=1,093 MMscfd).
[77,1:75,24] – Houve, obrigatoriamente, a utilização da utilidade externa (F=9,15 MMscfd), em função de ser a única disponível que atende ao requisito de concentração.
[75,24:75] – Mais uma vez, a corrente de utilidade foi a única opção (F=1,06 MMscfd).

A vazão na saída da operação foi de 24,71 MMscfd (75% mol em $H_2$), a qual será em parte direcionada para regeneração na PSA (F=19,64 MMscfd), para a purga (F=1,25 MMscfd) e o restante estará disponível para reuso (F=3,82 MMscfd).

Operação 1'

[80,3:77,1] – Corrente de utilidade (F=5,889 MMscfd), a qual é a única opção.
[77,1:75,24] – Corrente de utilidade (F=2,940 MMscfd), opção existente que atende à concentração.
[75,24:75] – Corrente de utilidade (F=0,278 MMscfd), pelo mesmo motivo dos intervalos anteriores.
[75:72,06] – Neste intervalo, foi possível utilizar a corrente de reciclo do processo 1 (F=3,820 MMscfd), que será comprimida pelo compressor de reciclo existente. Esta corrente precisou

ser complementada e para tal, utilizou-se a corrente da reforma, uma vez que esta era uma opção de corrente interna frente à utilização da utilidade externa. Vale enfatizar que em relação à pressão, as duas opções de correntes possuiam a mesma pressão de entrada (P=300psia), ou seja, neste caso a pressão não poderia ter influência na escolha da corrente.

Ao final do intervalo, alcançou-se a vazão total da operação (F=27,491 MMscfd), conforme Tabela 6.19 (operações), com isso não há consumo adicional de hidrogênio nos intervalos posteriores, o que foi observado com o uso das equações definidas no capítulo 5, para os cálculos relativos à transferência de massa.

Operação 2

[77,1:75,2] – Corrente de utilidade (F=4,463 MMscfd), por ausência de opção.
[75,2:75] – Corrente de utilidade (F=0,518 MMscfd).

Na saída desta operação estarão disponíveis para reuso 4,53 MMscfd, já descontada a vazão mínima de purga garantida pelas regras heurísticas.

Operação 2'

[77,1:75,2] – Corrente de utilidade (F=0,526 MMscfd).
[75,2:75] – Corrente de utilidade (F=0,061 MMscfd).
[75:72,06] – Uso do reciclo interno (F=4,153 MMscfd) que se encaixa como a preferencial pelas regras heurísticas e atende ao requisito de pressão, utilizando para isso o compressor de reciclo já existente.

Operação 3

[75,24:75] – Corrente de utilidade (F=0,1473 MMscfd).
[75:72,06] – Neste intervalo, existem três opções que atendem à concentração: fonte externa, reuso da operação 2 e corrente da CRR. Nenhuma das correntes atende à pressão mínima do processo (600 psia), com isso deve-se dar preferência às correntes internas (operação 2 e corrente da CRR). Entre as duas correntes restantes optou-se, conforme indicado pelas regras heurísticas, por utilizar a de maior pressão (Operação 2, 350 psia, F=0,38 MMscfd), porém

ela foi insuficiente e foi complementada pela segunda opção (CCR, 300psia, F=8,39 MMscfd), também insuficiente (limitada a 23,5 MMscfd disponíveis para a rede), sendo necessária a adição de corrente externa (F=0,184 MMscfd).
[72,06:70] – Neste intervalo, com o uso do limite de corrente da CCR atingido, a única opção voltou a ser a corrente externa (F=0,10 MMscfd).

Ao final desta operação, foi disponibilizada uma corrente de vazão F=9,08 MMscfd (descontando a vazão mínima de purga) e concentração 70% mol $H_2$ para reuso na rede.

Operação 3'

[75,24:75] – Corrente de utilidade (F=0,039 MMscfd), pois o limite disponível de corrente da CCR (possível substituta) foi atingido na última operação.
[75:72,06] – Corrente de utilidade (F=0,392 MMscfd), pelo mesmo motivo do intervalo anterior.
[72,06:70] – Neste intervalo, havia a opção do uso da corrente da reforma catalítica, e como as pressões das correntes candidatas eram as mesmas, foi escolhida a corrente da CCR, a qual deverá ser pressurizada até 600 psia (F=0,21 MMscfd).
[70:68,82] – Neste intervalo, foi possível o uso da corrente interna do processo, F=2,05 MMscfd, uma vez que atendia às heurísticas relacionadas à concentração e à pressão, quando comparada com a segunda opção, que seria a corrente externa.

Operação 4

[75:72,06] – Neste intervalo, a opção escolhida foi a corrente externa (F=0,0012 MMscfd).
[72,06:70] – Da mesma forma que no intervalo anterior, com F=0,0036 MMscfd.
[70:68,82] – Neste intervalo, pode-se utilizar a corrente interna, advinda do processo 2, a qual atendia ao requisito de pressão da operação (F=0,0351 MMscfd).

Operação 5

[72,06:70] – A única corrente candidata, devido à concentração requerida, foi a corrente externa (F=0,74 MMscfd).

[70:68,82] – Neste momento, em termos de concentração, existe uma segunda opção (reuso do processo 3), a qual é preferencial pelo fato de ser uma corrente interna. O segundo passo foi avaliar a pressão das correntes candidatas, e a de maior pressão era também a corrente interna, o que motivou a sua escolha. A sua vazão disponível foi insuficiente (F=7,02 MMscfd), sendo necessária a sua complementação com a corrente externa (F=0,0081 MMscfd).
[68,82:65] – Com o uso completo da corrente de reuso do processo 3, a alternativa foi o uso de corrente externa (F=0,021 MMscfd).

Ao final desta operação, é disponibilizada uma corrente de 7,67 MMscfd, com concentração de 65% mol $H_2$, já considerando o desconto da garantia de vazão de purga mínima.

Operação 5'

[72,06:70] – Corrente de utilidade externa foi a única opção (F=0,41 MMscfd) sendo necessária sua pressurização, da mesma forma que ocorreu em alguns dos intervalos analisados anteriormente.
[70:68,82] – A única alternativa em termos de concentração continuou sendo a utilidade externa (F=0,2 MMscfd).
[68,82:65] – Escolha pela corrente da utilidade externa (F=0,53 MMscfd), pelos mesmos motivos que os dois intervalos anteriores.
[65:60] – Levando-se em conta as regras heurísticas, a corrente de reuso da operação 5 atende tanto aspectos de composição quanto de pressão, além de já ter disponível o compressor de reciclo de unidade, portanto foi a escolhida em detrimento da corrente de utilidade externa (F=3,2 MMscfd).

Operação 6

[68,82:65] – Esta operação tem sua demanda de pressão atendida por qualquer das correntes disponíveis, portanto a alocação das correntes ficará influenciada basicamente pelos requisitos de concentração. Neste primeiro intervalo, são utilizados F=1,43 MMscfd da utilidade externa.

[65:60] – A corrente escolhida será a do processo 5 (preferência para correntes de reuso), com F=3,408 MMscfd, sendo o limite disponível atingido, porém sem atender completamente ao requisito do intervalo, sendo necessário complementá-la com utilidade externa (F=0,66MMscfd).

Ao final desta operação, foi disponibilizada para reuso uma vazão de 6,41 MMscfd, já descontada a vazão mínima de purga.

Operação 6'

[68,82:65] – Uso da corrente de utilidade externa (F=0,78 MMscfd), pela falta de opção de uma corrente de reuso interno com a concentração de 68,82% mol $H_2$.
[65:60] - Da mesma forma que no primeiro intervalo dessa operação, foi escolhida a corrente externa, sendo necessária a vazão F=0,74 MMscfd.
[60:23,57] - Uso da corrente de reciclo interno da operação (F=4,01 MMscfd).

Figura 6.15 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 2 (segundo estudo de caso)

Como mostrado no cenário anterior, a etapa seguinte do método será a análise das tabelas de requisitos dos diversos processos, a fim de se avaliar a necessidade de compressão (correntes pendentes de compressão) e também o balanço de massa das operações. De modo a evitar que esta exposição se torne exaustiva, estas tabelas não serão apresentadas, tendo em vista que elas são resultados intermediários, como será visto mais adiante. É importante ressaltar também que a apresentação do primeiro cenário foi completa e, portanto, apresentou todas as etapas em detalhes (inclusive os passos intermediários).

Ao final da alocação inicial das correntes (construção do DFH), o balanço de massa de todos os processos foi atendido (aqueles que eventualmente não foram atendidos após distribuição inicial realizada com a construção do DFH, foram ajustados por meio da variação da respectiva vazão de reciclo interna). No entanto, persistem pendências em relação à compressão necessária para algumas correntes, que estão reunidas na Tabela 6.35.

Tabela 6.35 – Correntes pendentes de compressão no cenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Processo de destino** | **F (MMscfd)** | **Corrente** | **Pressão entrada (psia)** | **Pressão saída (psia)** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 19,88 | sk1 | 300 | 2000 |
| 1 | 76,11 | p1 | 1200 | 2000 |
| 1 | 15 | CCR | 300 | 2000 |
| 1 | 13,39 | PSA | 1200 | 2000 |
| 2 | 5,57 | sk1 | 300 | 500 |
| 2 | 39,39 | p2 | 500 | 500 |
| 3 | 0,38 | p2 | 350 | 600 |
| 3 | 1,08 | sk1 | 300 | 600 |
| 3 | 8,35 | CCR | 300 | 600 |
| 3 | 3,03 | p3 | 400 | 600 |
| 5 | 7,02 | p3 | 400 | 500 |
| 5 | 1,90 | sk1 | 300 | 500 |
| 6 | 7,58 | p6 | 250 | 300 |
| 5 | 3,33 | p5 | 350 | 500 |

Buscando seguir as orientações de distribuição descritas no item 5.16, foi realizada a primeira alocação das correntes nos compressores, conforme exposto na Tabela 6.36. A última coluna desta tabela que indica os compressores da rede envolvidos na compressão da vazão indicada na segunda coluna (na respectiva linha). Destaca-se que o compressor mk3

terá que comprimir a corrente de CCR até a pressão de 2000 psia, apesar da tentativa inicial de alocar esta corrente no compressor mk1, mesmo que isso levasse à mistura de correntes, porém não houve capacidade suficiente, optando-se por um novo compressor. A corrente do processo 6 teve que ser dividida por vários compressores, tendo em vista sua elevada vazão.

Tabela 6.36 – Distribuição inicial das correntes pelos compressores da rede no cenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Corrente** | **Vazão (MMscfd)** | **Processo de destino** | **Pressão inicial (Psia)** | **Pressão requerida (Psia)** | **Distribuição Proposta** |
|---|---|---|---|---|---|
| sk1 | 19,88 | 1 | 300 | 2000 | mk1 |
| p1 | 76,11 | 1 | 1200 | 2000 | cr1 |
| CCR | 15,00 | 1 | 300 | 2000 | mk3 |
| PSA | 13,39 | 1 | 1200 | 2000 | cr1-mk1 |
| sk1 | 5,57 | 2 | 300 | 500 | mk1 |
| p2 | 39,39 | 2 | 500 | 500 | cr2 |
| p2 | 0,38 | 3 | 350 | 600 | mk2 |
| sk1 | 1,08 | 3 | 300 | 600 | mk1 |
| CCR | 8,35 | 3 | 300 | 600 | mk2 |
| p3 | 3,03 | 3 | 400 | 600 | cr3-mk2 |
| p3 | 7,02 | 3 | 400 | 600 | cr1 |
| sk1 | 1,90 | 5 | 300 | 500 | mk1 |
| p6 | 7,58 | 6 | 300 | 300 | cr6-mk2-mk1-cr5 |
| p5 | 3,33 | 5 | 350 | 500 | cr5 |

Como a corrente que sai da PSA possui uma pressão de 1200 psia, o compressor ideal para sua compressão seria o compressor cr2 (cuja pressão de entrada é 1200 psia), uma vez que seria a opção de menor consumo energético, tendo em vista que o consumo é função da pressão inicial e final. Nesse caso, a questão da mistura de correntes ocorrerá, mas independentemente da escolha, cr2 ou o mk1 (opções capazes de comprimir até 2000 psia), a mistura seria de fato inevitável.

Em relação às correntes de utilidade externa (sk1), necessárias aos processos 2, 3 e 5, a decisão foi utilizar o compressor mk1 (o qual comprime até 2000 psia). Tendo em vista que o requerimento de pressão destas correntes era de no máximo 600 psia, utilizar o compressor mk1, à principio, poderia indicar um desperdício de energia, no entanto, este deve ser compensado, primeiro, pela pequena vazão dessas correntes e, segundo, pela ausência de

mistura de correntes que poderiam levar ao aumento do consumo de utilidade, o que implicaria em aumento de custo.

Pela análise da Tabela 6.36, mesmo com as orientações, não foi possível evitar a mistura nos compressores mk1, mk2 e cr2. A análise de cada um desses três compressores está exposta na Tabela 6.37.

Tabela 6.37 – Análise da entrada compressores mk2, mk1, cr5 e cr1 no cenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Vazão de entrada Compressor (MMscfd)** | **y $H_2$ molar Entrada compressor** | **Corrente** | **Processo alimentado pelo compressor** | **y $H_2$ molar Saída compressor** |
|---|---|---|---|---|
| **Compressor mk2** | | | | |
| 8,35 | 0,75 | CCR | Processo 3 | 0,7219 |
| 0,38 | 0,75 | p2 | Processo 3 | |
| 1,39 | 0,7 | p3 | Processo 3 | |
| 1,75 | 0,6 | p6 | Processo 6 | |
| **F total = 11,88** | | | | |
| **Compressor mk1** | | | | |
| 19,88 | 0,92 | sk1 | Processo 1 | 0,9201 |
| 5,57 | 0,92 | sk1 | Processo 2 | |
| 1,08 | 0,92 | sk1 | Processo 3 | |
| 1,90 | 0,92 | sk1 | Processo 5 | |
| 7,02 | 0,99 | PSA | Processo 1 | |
| 1,53 | 0,6 | p6 | Processo 6 | |
| **F total = 36,98** | | | | |
| **Compressor cr5** | | | | |
| 3,33 | 0,65 | p5 | Processo 5 | 0,6440 |
| 0,45 | 0,6 | p6 | Processo 6 | |
| **F total = 3,78** | | | | |
| **Compressor cr1** | | | | |
| 76,10 | 0,75 | p1 | Processo 1 | 0,7632 |
| 6,37 | 0,99 | PSA | Processo 1 | |
| 7,02 | 0,70 | p3 | Processo 5 | |
| **F total = 89,49** | | | | |

Os processos envolvidos na mistura terão que ser reavaliados em relação à tabela de requisitos, mais especificamente o balanço de massa das operações. Possíveis mudanças podem ser feitas na distribuição das correntes pelos compressores disponíveis em função de algum balanço de massa passar a não ser mais atendido. A Tabela 6.38 apresenta os status dos requisitos da operação 1 considerando a mistura ocorrida. A coluna '*y mistura (molar $H_2$) com a distribuição inicial*' indica a composição resultante na entrada do processo 1, resultante da mistura das diversas correntes alocadas as quais, por sua vez, são comprimidas por diferentes compressores. O efeito mistura referenciado na tabela, se dá em alguns dos compressores da rede (quando comprimem correntes de diferentes composições), e isso terá impacto na composição de algumas correntes comprimidas ('*y(molar $H_2$) saída dos compressores*') de algumas das correntes que depois irão alimentar os processos, causando um efeito em cadeia com a alteração dos respectivos balanços de massa, os quais devem ser ajustados.

Tabela 6.38 – Tabela de requisitos do processo 1 no cenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Processo 1** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Dados operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após a distribuição de correntes pelos compressores e o efeito mistura** | | | |
| Requisitos entrada (P,y,F) | Corrente (distribuição inicial) | F alimentação (MMscfd) | y (molar $H_2$) saída compressores | y mistura (molar $H_2$) com a distribuição inicial |
| **P=2000 psia** | sk1 | 19,88 | 0,9201 | 0,7955 |
| **y=0,8029 molar $H_2$** | p1 | 76,11 | 0,7632 | |
| **F=124,48 MMscfd** | CCR | 15 | 0,75 | |
| | PSA (comp.cr1) | 6,37 | 0,7632 | |
| | PSA (comp.mk1) | 7,02 | 0,9201 | |
| | | **Ftotal=124,48** | | |

Na Tabela 6.38, observam-se modificações nas composições das correntes que entram no processo e nas vazões indicadas inicialmente pelo DFH. Pode-se obsevar que houve uma redução da concentração de hidrogênio na corrente de mistura entrante do processo 1, a qual deixou de atender ao requisito mínimo do processo. Será necessária uma correção com adição ao processo, de uma corrente de utilidade externa, e o respectivo desconto no reciclo interno, de forma a conservar a vazão de entrada em F=124,8 MMscfd e retornar com a composição para o valor de 0,803% mol $H_2$. A correção foi realizada de forma que se apresenta o

resultado final na Tabela 6.39, com a adição de F= 4,1 MMscfd de corrente de utilidade externa, e o respectivo desconto no reciclo interno.

Pode-se considerar esta etapa de correção, como uma etapa de evolução da rede inicialmente obtida com o DFH.

Tabela 6.39 – *Status* final da entrada do processo 1 no cenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Processo 1** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após ajustes no balanço de massa (Status final da entrada do processo)** | | | | | |
| Requisitos entrada (P,y,F) | Corrente | F original (MMscfd) | y $H_2$ original | F modificada (MMscfd) | y $H_2$ saída compressores (efeito mistura) | y mistura modificado |
| **P=2000 psia** | sk1 | 19,88 | 92 | 23,98 | 0,9279 | **0,80296** |
| **y=0,80296 mol $H_2$** | p1 | 76,11 | 75 | 72,01 | 0,7638 | |
| **F= 124,48 MMscfd** | CCR | 15,00 | 75 | 15,00 | 0,7500 | |
| | PSA | 13,39 | 99 | 6,37 | 0,7638 | |
| | | **124,48** | | 7,02 | 0,9279 | |
| | | | | **124,48** | | |

O mesmo diagnóstico foi feito para o processo 3, sendo que houve a necessidade de correção com a adição de uma corrente de vazão F=1,06 MMscfd de utilidade externa e a respectiva redução na corrente de reciclo interno, conforme pode ser visto na Figura 6.40. A tabela intermediária após a distribuição preliminar foi omitida, mas vale enfatizar que $y_{mistura\ distribuição\ inicial}$ =0,7362, inferior ao requisito do processo.

No processo 5, não houve problemas com relação ao balanço de massa, pois ocorreu aumento da concentração das vazões que foram direcionadas para o processo, de forma que o requisito mínimo de concentração foi atendido. O mesmo pode ser concluído para o processo 6.

Ao final do processo de ajuste, o panorama é o indicado pela Tabela 6.41. Na verdade, o processo de ajuste é feito em conjunto, pois alterações de uma operação impactam na mistura de outros compressores e consequentemente na entrada de outros processos.

Tabela 6.40 – *Status* final da entrada do processo 3 no cenário 2

| **Processo 3** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dados obtidos na tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após ajustes no balanço de massa (Status final da entrada do processo)** | | | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | F original (MMscfd) | Corrente | y $H_2$ molar original | F modificada (MMscfd) | y $H_2$ molar saída compressores | y $H_2$ mistura modificado |
| **P=600 psia** | 0,38 | p2 | 0,750 | 0,38 | 0,722 | **0,7520** |
| **y=0,7520 molar $H_2$** | 1,08 | sk1 | 0,920 | 2,14 | 0,928 | |
| **F=12,87 MMscfd** | 8,39 | CCR | 0,750 | 8,39 | 0,722 | |
| | 3,03 | p3 | 0,700 | 0,56 | 0,634 | |
| | **Total= 12,87** | | | 1,39 | 0,722 | |
| | | | | Total=12,87 | | |

Tabela 6.41 – Distribuição final das correntes pela rede de compressores no cenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Compressores** | **F rede original (MMscfd)** | **P entrada (psia)** | **P saída (psia)** | **Fmax (MMscfd)** | **F evoluído cenário 2 (MMscfd)** |
|---|---|---|---|---|---|
| mk1 | 44,35 | 300 | 2000 | 46,57 | 41,14 |
| mk2 | 11,31 | 300 | 600 | 11,88 | 11,88 |
| novo mk3 | **-** | **300** | **2000** | **-** | 15,11 |
| cr1 | 85,70 | 1200 | 2000 | 89,99 | 85,39 |
| cr2 | 36,75 | 350 | 500 | 38,59 | 39,39 |
| cr3 | 1,56 | 400 | 600 | 1,64 | 1,64 |
| cr5 | 3,60 | 350 | 500 | 3,78 | 3,78 |
| cr6 | 3,59 | 200 | 300 | 3,77 | 3,77 |

Nesta tabela, é reapresentada, na segunda coluna, a vazão de cada compressor na rede original do problema, com as respectivas pressões de entrada e saída. A quarta coluna indica a vazão máxima permitida considerando as restrições do problema (aumento de 5% na capacidade do compressor), enquanto a quinta coluna mostra o resultado final após todos os ajustes realizados na distribuição das correntes pela rede de compressores.

O consumo final de utilidade externa da rede, inicialmente, foi calculado em 32,05 MMscfd, aos quais devem ser acrescidos 5,16 MMscfd devido à correção para ajustar o

balanço de massa, totalizando 37,89 MMscfd. Esta correção, necessária para ajustar o DFH para introduzir a pressão das correntes e a rede de compressores na análise, acarretará em maiores custos operacionais para a rede inicialmente proposta pelo DFH original.

**Análise econômica**

Os parâmetros e variáveis necessários para o cálculo dos custos inerentes à rede em estudo estão apresentados na Tabela 6.31 (capacidades caloríficas e temperaturas) e Tabela 6.41 (vazões dos compressores), de forma que não será apresentada uma nova tabela de parâmetros, como feito para o cenário anterior.

Em relação ao gás combustível produzido na rede, os dados principais estão expressos na Tabela 6.42.

Tabela 6.42 – Correntes direcionadas para o sistema de gás combustível nocenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Vazão Correntes GC (MMscfd)** | **y correntes (% mol $H_2$)** | **Vazão Total GC (MMscfd)** | **y GC (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| 6,250 | 0,235 | 10,911 | 0,416 |
| 1,240 | 0,750 | | |
| 0,450 | 0,750 | | |
| 0,130 | 0,70 | | |
| 0,120 | 0,650 | | |
| 0,157 | 0,60 | | |
| 2,560 | 0,60 | | |

Obtidos os subsídios gerados pelas tabelas e equações, estas últimas apresentadas na análise econômica do cenário anterior, foi possível calcular as parcelas de cada um dos custos da rede, conforme Tabela 6.43.

Tabela 6.43 – Custos associados à rede do cenário 2 (segundo estudo de caso)

| **Consumo de energia compressores** | | | **Custos da rede proposta** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Energia mk1 | 331,26 | kW | Hidrogênio | 27,16 | MMUS$/ano |
| Energia mk2 | 29,11 | kW | Energia | 0,58 | MM US$/ano |
| Energia mk3 | 121,66 | kW | Gás combustível | 6,98 | MM uS$/ano |
| Energia rec1 | 1105,87 | kW | **Custo operacional** | 20,76 | MM uS$/ano |
| Energia rec 2 | 488,15 | kW | Compressores | 0,35 | MM US$ |
| Energia rec 3 | 20,58 | kW | PSA | 7,33 | MMUS$ |
| Energia rec 5 | 46,84 | kW | **Custo de capital** | 7,67 | MM US$ |
| Energia rec 6 | 47,37 | kW | | | |

Os resultados obtidos serão discutidos posteriormente, após a apresentação de todos os cenários, de forma que seja possível fazer comparações e uma discussão mais ampla de todos os exemplos.

### c) Cenário 3

Este cenário partiu de uma observação específica deste exemplo proposto por Hallale e Liu (2001). Na verdade, a ideia básica é propor uma alteração que vai atingir as regras heurísticas apresentadas no capítulo 5, no sentido de fazer uma alteração, uma proposta diferente. É importante lembrar que as regras heurísticas são um caminho, uma sugestão obtida a partir da observação de casos práticos, mas que não garantem atingir o melhor resultado (solução ótima global).

A modificação irá atingir diretamente as decisões relativas a alocação de correntes na operação 1'. Retornando ao DFH, do cenário 2, Figura 6.15, pode-se observar que existe um consumo de corrente de reforma nesta operação, determinado pela preferência desta corrente sobre a corrente de utilidade externa. A proposta será, nesse caso, não utilizar a corrente de reforma e seguir utilizando a utilidade externa. Como foi dito isto contraria o que seria indicado pela regra heurística número 1 descrita na seção 5.1.4 do capítulo 5. A motivação desta proposta de uma espécie de variação partiu da observação desta rede. É importante lembrar que este estudo de caso como um todo não parte de uma rede nova e sim é um tipo de "retrofit", pois já há um conjunto de compressores pré definido. Isto é diferente de ser fazer uma rede do ponto inicial, propondo compressores novos com liberdade para definir

capacidades e razões de compressão. Essa especificidade motivou algumas observações que levaram a proposição deste cenário.

O objetivo será testar essa variação, que foi motivada por nesse exemplo proposto por Hallale e Liu (2001), especificamente, a rede possuir apenas um compressor de grande capacidade, que comprime até 2000 psia e que desde o início está sendo utilizado com correntes de utilidade externa. O uso de corrente da CCR no processo 1 (com requisito de pressão de 2000 psia) implica, ou em um novo compressor de alta pressão de saída (que pode ser dispensado por um de 600 psia se não houver esta corrente de reforma na operação 1'), ou então na mistura de correntes no mk1 o que também não é desejável pelo aumento do consumo de utilidade que isso proporcionaria.

Em relação à purificação, esta será considerada da mesma forma que no cenário 2 (Tabela 6.34). O DFH obtido está apresentado na Figura 6.16. A descrição será concentrada na operação 1', tendo em vista que no restante das operações, as decisões seguiram as heurísticas definidas anteriormente. Claro que esta mudança ainda na segunda operação do DFH terá impacto em quase toda a rede, uma vez que haverá maior quantidade de corrente de reforma para as operações seguintes e sem a necessidade de comprimi-la além de 600 psia.

Na operação 1', é possível verificar que todos os intervalos foram atendidos pela corrente de utilidade externa, exceto o intervalo [75:72,06], no qual se deu preferência para o reciclo interno da unidade, uma vez que a unidade já possui um compressor de reciclo, porém essa vazão (F=3,82 MMscfd) teve ainda que ser complementada por corrente externa (F=2,23 MMscfd).

| Vazão (MMscfd) | 99,00 | 95,00 | 92,00 | 80,30 | | 77,11 | | 75,25 | | 75,00 | | 72,06 | | 70,00 | | 68,82 | | 65,00 | | 60,00 | | 23,57 | | 0,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **96,99** | | | | | | | 0,27 | 1,53 | 0,06 | 0,18 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 9,16 | | 1,06 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 11,31 | 1 | | 1,09 | 3,09 | 14,48 | 1,80 | 23,64 | 0,24 | **24,70** | | | | | | | | | | | | | |
| | | 13,39 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **27,49** | 3,82 | | | | | | 0,11 | 0,40 | 0,02 | 0,05 | 0,25 | 0,56 | 0,30 | 0,27 | 0,19 | 0,14 | 0,63 | 0,42 | 0,90 | 0,48 | 7,09 | 2,92 | 5,60 | 0,88 |
| | | | | | | | 2,40 | | 0,28 | | 2,23 | | 1,21 | | 0,59 | | 1,57 | | 1,49 | | 4,27 | | 0,89 | |
| | | 20,81 | 1' | | 5,89 | 0,88 | 5,89 | 0,51 | 8,29 | 0,07 | **8,56** | 0,81 | 14,61 | 0,57 | 15,82 | 0,32 | 16,41 | 1,05 | 17,98 | 1,37 | 19,46 | 10,01 | 23,74 | 6,48 |
| | | | O sk1 já tinha um compressor de make up | | | | | | | | 3,82 | reciclo | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | 15,59 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **40,22** | | | | | | | | | 0,01 | 0,09 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | 0,52 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 4,98 | | | | 2 | 4,46 | 0,75 | 4,46 | 0,10 | **4,98** | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **4,74** | | | | | | | | | 0,00 | 0,01 | 0,02 | 0,12 | | | | | | | | | | | | |
| | 4,15 | | | | | | | | 0,06 | | 4,15 | | | | | | | | | | | | | |
| | | 0,59 | | | | 2' | 0,53 | 0,09 | 0,53 | 0,01 | 0,59 | 0,14 | 4,74 | 0,10 | 0,00 | 0,06 | 0,00 | 0,18 | 0,00 | 0,24 | 0,00 | 1,73 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| **10,17** | | | | | | | | | | | 0,00 | 0,29 | 0,21 | 0,00 | | | | | | | | | | |
| | | 10,02 | | | | | | | | | 10,02 | | 0,00 | | | | | | | | | | | |
| | | 0,15 | | | | | | 3 | 0,15 | 0,03 | 0,15 | 0,30 | 10,17 | 0,21 | **10,17** | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,70 | | | | | | | | | | | 0,00 | 0,08 | 0,06 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,10 | 0,00 | 0,14 | 0,00 | 0,98 | 0,00 | | |
| | | 2,66 | | | | | | | | | 2,66 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | | |
| | 0,00 | 0,04 | | | | | | 3' | 0,04 | 0,01 | 0,04 | 0,08 | 2,70 | 0,06 | 2,70 | 0,03 | 2,70 | 0,10 | 2,70 | 0,14 | 2,70 | 0,98 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,04 | | | | | | | | | | | | | 0,00082 | 0,00 | | | | | | | | | | |
| | | 0,04 | | | | | | | | | | | 0,00 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | 4 | 0,04 | 0,00118 | 0,04 | 0,00082 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7,92 | | | | | | | | | | | | | | | 0,04 | 0,05 | 0,30 | 0,00 | | | | | | |
| | | 3,26 | | | | | | | | | | | | | 4,66 | | 0,00 | | | | | | | |
| | 4,66 | | | | | | | | | | | 5 | 3,26 | 0,16 | 3,26 | 0,09 | 7,92 | 0,30 | 7,92 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,33 | | | | | | | | | | | | | | | 0,02 | 0,03 | 0,17 | 0,00 | 0,22 | 0,00 | 1,58 | 0,00 | | |
| | | 1,79 | | | | | | | | | | | | | 2,54 | | 0,00 | | 0,00 | | | | | |
| | 2,54 | | | | | | | | | | | 5' | 1,79 | 0,09 | 1,79 | 0,05 | 4,33 | 0,17 | 4,33 | 0,22 | 4,33 | 1,58 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10,14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,26 | 0,24 | | | | |
| | 0,38 | 2,07 | | | | | | | | | | | | | | | | | 4,85 | | | | | |
| | 2,84 | | | | | | | | | | | | | | | 6 | 2,45 | 0,39 | 5,29 | 0,51 | 10,14 | | | |
| | 4,85 | | | | | | | | | | | | | | | | 0,38 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 2,84 | 2,07 | | | | | | |
| 5,53 | | 0,31 | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,11 | 0,17 | 1,90 | 0,11 | | |
| | | 2,27 | | | | | | | | | | | | | | | | | 0,16 | | 0,31 | | | |
| | 0,00 | | | | | | | | | | | | | | | 6' | 2,11 | 0,21 | 2,11 | 0,28 | 5,22 | 2,01 | 5,53 | |
| | 2,95 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2,95 | | | | | |

| Resumo geral | | | |
|---|---|---|---|
| Correntes | | Vazão (MMscfd) | |
| 1,00 | 6,00 | 3,82 | 0,31 |
| 2,00 | ccr | 4,53 | 22,11 |
| 3,00 | sk1 | 10,04 | 37,88 |
| 5,00 | psa | 7,80 | 13,39 |

Figura 6.16 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 3 (segundo estudo de caso)

O passo seguinte da metodologia é a análise das tabelas de restrição. Inicialmente, todos os processos estavam com o balanço de massa atendido, e em relação à pressão houve a distribuição inicial das correntes. Como no exemplo anterior, houve a mistura de correntes no compressor mk1 e mk3, o que levou à necessidade de se verificar possíveis ajustes.

A distribuição proposta inicialmente para os compressores e a análise específica dos compressores envolvidos em mistura mk1 e mk3 estão expostas respectivamente nas Tabelas 6.44 e 6.45. A coluna '*distribuição proposta'* na Tabela 6.44 foi estabelecida seguindo as orientações descritas anteriormente, sendo importante destacar algumas escolhas, descritas a seguir

O compressor cr1 comprimirá o reciclo do processo1 e boa parte da corrente efluente da PSA (a capacidade foi insuficiente para comprimir a sua totalidade). O compressor mk1 ficará disponível para todas as correntes de utilidade externa, além do restante do efluente da PSA. A corrente de reciclo do processo 3 será comprimida pelos compressores de reciclo das unidades 3 e 5, este último ocioso pela ausência de reciclo na operação 5. O compressor mk2 estará restrito à compressão da corrente da CCR destinada para o processo 3, sendo que pequena parte terá que ser comprimida pelo novo compressor mk3, por falta de capacidade do mk2. Alguns desperdícios energéticos não puderam ser evitados, especificamente, no fato de algumas correntes serem comprimidas à pressões mais elevadas que as requeridas.

Tabela 6.44 – Distribuição inicial das correntes pelos compressores da rede no cenário 3 (segundo estudo de caso)

| **Processo de destino** | **F (MMscfd)** | **Corrente** | **Pressão inicial (psia)** | **Pressão requerida (psia)** | **Distribuição Proposta** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 32,12 | sk1 | 300 | 2000 | mk1 |
| 1 | 78,97 | p1 | 1200 | 2000 | cr1 |
| 1 | 13,39 | Psa | 1200 | 2000 | cr1 |
| 2 | 5,57 | sk1 | 300 | 500 | mk1 |
| 2 | 39,39 | p2 | 350 | 500 | cr2 |
| 3 | 0,19 | sk1 | 300 | 600 | mk1 |
| 3 | 12,68 | CCR | 300 | 600 | mk2-mk3 |
| 5 | 5,05 | CCR | 300 | 500 | mk3 |
| 5 | 7,20 | p3 | 400 | 500 | cr5-cr3-mk3 |
| 6 | 0,31 | p6 | 200 | 300 | cr6 |

Tabela 6.45 – Análise da entrada do compressor mk1, mk3 e cr1

| **Vazão de entrada compressor (MMscfd)** | **y $H_2$ molar, entrada compressor** | **Processo de origem** | **Processo alimentado pelo compressor** | **y $H_2$ molar, sáida do compressor** |
|---|---|---|---|---|
| Compressor mk3 | | | | |
| 5,05 | 0,75 | CCR | 5 | 0,7383 |
| 0,81 | 0,75 | CCR | 3 | |
| 1,78 | 0,7 | p3 | 5 | |
| Vazão total=7,64 | | | | |
| Compressor mk1 | | | | |
| 32,12 | 0,92 | SK1 | 1 | 0,9241 |
| 2,37 | 0,99 | PSA | 1 | |
| 5,57 | 0,92 | SK1 | 2 | |
| 0,19 | 0,92 | SK1 | 3 | |
| Vazão total= 40,25 | | | | |
| Compressor cr1 | | | | |
| 11,02 | 0,99 | PSA | 1 | 0,7794 |
| 78,97 | 0,75 | p1 | 1 | |
| Vazão total= 89,98 | | | | |

Os processos 1, 3 e 5 foram envolvidos diretamente no problema da mistura, no entanto, nenhum dos três necessitou de ajustes, pelo contrário, observa-se que a vazão é igual e a composição de hidrogênio é ligeiramente maior que o mínimo requerido. A tabela de requisitos 6.46, 6.47 e 6.48 apresentam os requisitos respectivamente dos processos 1, 3 e 5 e ilustram a situação de ausência de necessidade de ajuste. Nestas tabelas há uma coluna '*Foriginal*' que indica as vazões apontadas inicialmente pelo DFH, e uma outra chamada de'*Fmodificada*' que já é resultado da alocação pelos compressores e a mistura que ocorreu (coluna 'y $H_2$ saída compressor').

Tabela 6.46 – Tabela de requisitos do processo 1 no cenário 3 (segundo estudo de caso)

| **Processo 1** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dados operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após a distribuição de correntes pelos compressores e o efeito mistura** | | | | | | |
| Requisitos entrada (P,y,F) | Corrente Original | F original (MMscfd) | y $H_2$ molar original | Corrente Modificada | F modificada (MMscfd) | y $H_2$ molar saída compressor | y $H_2$ molar mistura modificado |
| **2000 psia** | sk1 | 32,12 | 0,92 | sk1 | 32,12 | 0,9241 | **0,8195** |
| **0,8 030 mol $H_2$** | p1 | 78,97 | 0,75 | p1 | 78,97 | 0,7794 | |
| **124,48 MMscfd** | PSA | 13,39 | 0,99 | PSA saída compressor mk1 | 2,37 | 0,9241 | |
| | | Total=124,48 | | PSA saída compressor cr1 | 11,02 | 0,7794 | |
| | | | | | Total=124,48 | | |

Tabela 6.47 – Tabela de requisitos do processo 3 no cenário 3 (segundo estudo de caso)

| **Processo 3** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dados operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após a distribuição de correntes pelos compressores e o efeito mistura** | | | | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | Corrente | F original (MMscfd) | y $H_2$ mol original | Corrente Modificada | F modificada (MMscfd) | y $H_2$ mol saída compressor | y $H_2$ mol mistura modificado |
| **600 psia** | sk1 | 0,19 | 0,920 | sk1 | 0,20 | 0,920 | **0,7526** |
| **0,7525 mol $H_2$** | CCR | 12,68 | 0,750 | CCR saída compressor mk2 | 0,79 | 0,738 | |
| **12,87 MMscfd** | | - | | CCR saída compressor novo mk3 | 11,88 | 0,750 | |
| | | Total=12,87 | | | Total=12,87 | | |

Tabela 6.48 – Tabela de requisitos do processo 5 no cenário 3 (segundo estudo de caso)

| **Processo 5** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dados operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após a distribuição de correntes pelos compressores e o efeito mistura** | | | | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | Corrente | F original (MMscfd) | y $H_2$ molar original | Corrente modificada | F modificada (MMscfd) | y $H_2$ molar saída compressor | y $H_2$ molar mistura modificado |
| **500 psia** | CCR | 5,05 | 0,7500 | CCR | 5,05 | 0,7383 | **0,7214** |
| **0,72061 mol $H_2$** | p3 | 7,20 | 0,7000 | p3 saída compressor novo mk3 | 1,78 | 0,7383 | |
| **12,25 MMscfd** | | - | | p3 saída compressores cr3 e cr5 | 5,42 | 0,7000 | |
| | | Total=12,25 | | | Total=12,25 | | |

Uma suposição importante adotada, no caso desses três compressores, é de que um pequeno excesso de hidrogênio não prejudicaria a operação. Portanto, tomou-se como base ajustar o balanço de massa apenas quando o valor for inferior ao mínimo requerido, situação efetivamente prejudicial. Adotar o ajuste no caso de a composição ser maior que o mínimo significaria redução de vazão de utilidade, o que levaria a caminhar de forma contrária ao lado "seguro" do problema. Sendo assim, considerou-se mais adequado garantir, mesmo que com pequeno excesso, o teor mínimo de hidrogênio para o processo. Sendo dessa forma, a Tabela 6.49 confirma o *status* inicial dos compressores, não havendo alterações a serem realizadas, configurando, portanto, o status final da alocação das correntes.

Tabela 6.49 – *Status* final distribuição correntes pelos compressores no cenário 3 (segundo estudo)

| **Compressores** | **Pe (psia)** | **Ps (psia)** | **F Max (MMscfd)** | **F final (MMscfd)** |
|---|---|---|---|---|
| mk1 | 300 | 2000 | 46,5675 | 40,25 |
| mk2 | 300 | 600 | 11,8755 | 11,88 |
| novo mk3 | **300** | **600** | **-** | 7,64 |
| cr1 | 1200 | 2000 | 89,985 | 89,99 |
| cr2 | 350 | 500 | 38,5875 | 39,39 |
| cr3 | 400 | 600 | 1,638 | 1,64 |
| cr5 | 350 | 500 | 3,78 | 3,78 |
| cr6 | 200 | 300 | 3,7695 | 0,31 |

## Análise econômica

Os parâmetros e variáveis necessários para o cálculo dos custos inerentes à rede em estudo estão apresentados na Tabela 6.31 (capacidades caloríficas e temperaturas) e Tabela 6.49 (vazões dos compressores) foram fornecidos ao longo das tabelas, de forma que não será apresentada uma nova tabela de parâmetros, como feito para o cenário anterior. A Tabela 6.50 apresenta os dados referentes à linha de gás combustível da rede, enquanto a Tabela 6.51 apresentará o resumo dos custos associados à esta rede.

Tabela 6.50 – Correntes direcionadas para o sistema de gás combustível no cenário 3 (segundo estudo de caso)

| **Vazão Correntes GC (MMscfd)** | **y correntes (% mol $H_2$)** | **Vazão Total GC (MMscfd)** | **y, GC (%mol$H_2$)** |
|---|---|---|---|
| 6,25 | 0,2357 | 19,41 | 0,5075 |
| 1,24 | 0,75 | | |
| 0,45 | 0,75 | | |
| 0,13 | 0,7 | | |
| 0,0004 | 0 | | |
| 0,12 | 0,65 | | |
| 0,1567 | 0,6 | | |
| 9,67 | 0,6 | | |
| 1,39 | 0,75 | | |

Tabela 6.51 – Custos associados à rede do cenário 3 (segundo estudo de caso)

| **Consumo de energia dos compressores** | | | **Custos da rede proposta** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Energia mk1 | 3865,19 | kW | Hidrogênio | 27,65 | MMUS$/ano |
| Energia mk2 | 347,14 | kW | Energia | 1,17 | MM US$/ano |
| Energia mk3 | 223,33 | kW | Gás combustível | 11,34 | MM US$/ano |
| | | | **Custo operacional** | 17,48 | MM US$/ano |
| | | | Compressores | 0,54 | MM US$ |
| | | | PSA | 7,33 | MMUS$ |
| | | | **Custo de capital** | 7,87 | MM US$ |
| | | | | | |

É importante frisar que neste cenário houve a necessidade de ser instalado um novo compressor (mk3) para compressão até 600 psia, o que teve impacto no custo operacional (energia) e, sobretudo, no custo de capital.

Um novo cenário é abordado na sequência, procurando avaliar uma situação com uma PSA de menor porte, ou seja, purificando uma menor quantidade da corrente efluente do processo 1. Essa análise permite um melhor direcionamento à solução de menor custo do problema. Na realidade, outras vazões e purificações foram estudadas, mas somente este cenário será discutido em maiores detalhes. No momento em que for feita uma análise comparativa dos casos, essas outras avaliações com diferentes vazões de entrada na purificadora serão abordadas.

### d) Cenário 4 (plan 6.1)

Neste cenário, haverá a redução da vazão de purificação em cerca de 60% em relação à vazão trabalhada nos cenários 2 e 3. As variáveis relacionadas à purificação estão apresentadas na Tabela 6.52.

A princípio, o problema será tratado como no cenário 2, sendo dada atenção especial às operações 1 e 1' quanto a utilização, ou não, de corrente da reforma catalítica

Tabela 6.52 – Dados da purificadora do cenário 4 (segundo estudo de caso)

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada PSA** | F | 7,84 | MMscfd |
| | Cf | 75 | % mol $H_2$ |
| **Saída PSA** | P | 5,35 | MMscfd |
| | Cp | 99 | % mol $H_2$ |
| | R | 2,49 | MMscfd |
| | Cr | 23,57 | % mol $H_2$ |
| Parâmetros membrana | | a=0,90 | Cs=99 % |

A abordagem detalhada de como a alocação das correntes foi tratada em cada operação é apresentada a seguir.

Operação 1

[80,29:77,01] – Nessa primeira operação, existem as opções das correntes da PSA e purificação externa. Pelas prioridades das regras heurísticas do DFH, a escolhida será a da corrente da PSA, ainda mais que esta corrente tem uma alta pressão e pode ser comprimida pelo menos parcialmente pelo compressor de reciclo da unidade, pois mesmo que haja mistura, todas as correntes retornarão para o mesmo processo, o que evitará problemas com o balanço de massa da unidade. A vazão da purificadora foi utilizada integralmente (F=5,28 MMscfd), mas houve a necessidade da sua complementação com corrente de utilidade externa (F=13,01 MMscfd).

[77,01:75,25] – Neste intervalo, a opção foi utilizar a corrente de utilidade externa (F=8,73 MMScfd)

[77,25:75] – Neste intervalo, ocorreu como no anterior (utilidade externa, F=1,01 MMscfd).

A corrente de saída desta operação totalizou uma vazão de 28 MMscfd, com concentração de 75% mol $H_2$, a qual poderá ser destinada para reuso e também alimentará a purificadora. Para se obter a vazão disponível para reuso, será necessário descontar a vazão mínima de purga (F=1,24 MMscfd) e a vazão destinada para a purificadora (F=7,84 MMscfd) conforme Tabela 6.52, o que resulta em uma vazão disponível para reuso igual a 18,93 MMscfd.

Operação 1'

[80,29:77,01] – Nesta operação, foi utilizada corrente de utilidade externa tendo em vista a concentração exigida (F=5,89 MMscfd).

[77,01:75,25] – Da mesma forma que o intervalo anterior (F=2,40 MMscfd).

[77,25:75] – Mais uma vez a concentração requerida limita a uma única opção: corrente de utilidade externa (F=0,28 MMscfd).

[75:72,06] – Este é o ponto mais sensível. Neste caso, as três opções em relação à concentração são: corrente de reuso do processo 1 (interna), corrente da CCR (interna) e a corrente de utilidade (externa), cada uma respectivamente com as pressões de 1200 psia, 300 e 300 psia. A prioridade será a corrente de reuso do processo 1, primeiro pela pressão e segundo por existir um compressor de reciclo destinado para esta corrente, o que deve evitar possíveis misturas.

Esta já foi a opção nos outros cenários, a diferença deste caso, no entanto, é que a corrente de reuso será suficiente para atender a demanda do intervalo (F=18,93 MMscfd),

sendo utilizada completamente. Isto ocorreu, mas não foi por acaso, pois a vazão a ser purificada foi escolhida de forma a permitir que essa vazão de reuso fosse suficiente. Vale lembrar que a vazão de reuso disponível é função da vazão que se destina para a purificadora como foi explicado no último parágrafo referente à operação 1.

Dessa forma, não houve neste caso uma mudança no critério de escolhas como foi colocado no cenário 3, tendo em vista que não houve necessidade de se escolher entre as correntes da CCR e de utilidade externa, para complementar a vazão de reuso do processo 1. Em relação às demais operações, o critério de escolhas seguiu integralmente as regras heurísticas como já ocorreu e foi descrito para as operações anteriores, e não serão abordados novamente. O DFH para a rede está apresentado na Figura 6.17.

O passo seguinte da metodologia será analisar as tabelas de requisitos dos processos, que foram omitidas para evitar que o texto se tornasse exaustivo, mantendo-se o foco nas conclusões. Os balanços de massa de todos os processos foram atendidos, no entanto, existem diversas correntes que necessitam de compressão, isso pode levar a uma situação de mistura em algum compressor, sendo este o caso, o processo terá sua tabela de requisitos apresentada. A Tabela 6.53 reúne essas correntes e apresenta a distribuição inicialmente proposta.

Tabela 6.53 – Correntes que necessitam de compressão e distribuição inicial pela rede de compressores no cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Processo de destino** | **Vazão (MMscfd)** | **Processo de origem** | **Pressão inicial** | **Pressão requerida** | **Distribuição inicial** |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 31,23 | sk1 | 300 | 2000 | mk1 |
| 1 | 87,90 | p1 | 1200 | 2000 | cr1 |
| 1 | 5,35 | Psa | 1200 | 2000 | cr1-mk1 |
| 2 | 5,57 | sk1 | 300 | 500 | mk1 |
| 2 | 39,39 | p2 | 350 | 500 | cr2 |
| 3 | 0,38 | p2 | 350 | 600 | mk1 |
| 3 | 0,19 | sk1 | 300 | 600 | mk1 |
| 3 | 12,30 | CCR | 600 | 600 | mk2-mk3 |
| 3 | 0,11 | p3 | 400 | 600 | cr3 |
| 5 | 5,05 | CCR | 300 | 500 | mk3 |
| 5 | 7,20 | p3 | 400 | 500 | cr3-cr6-cr5 |
| 6 | 0,31 | p6 | 200 | 300 | cr6 |

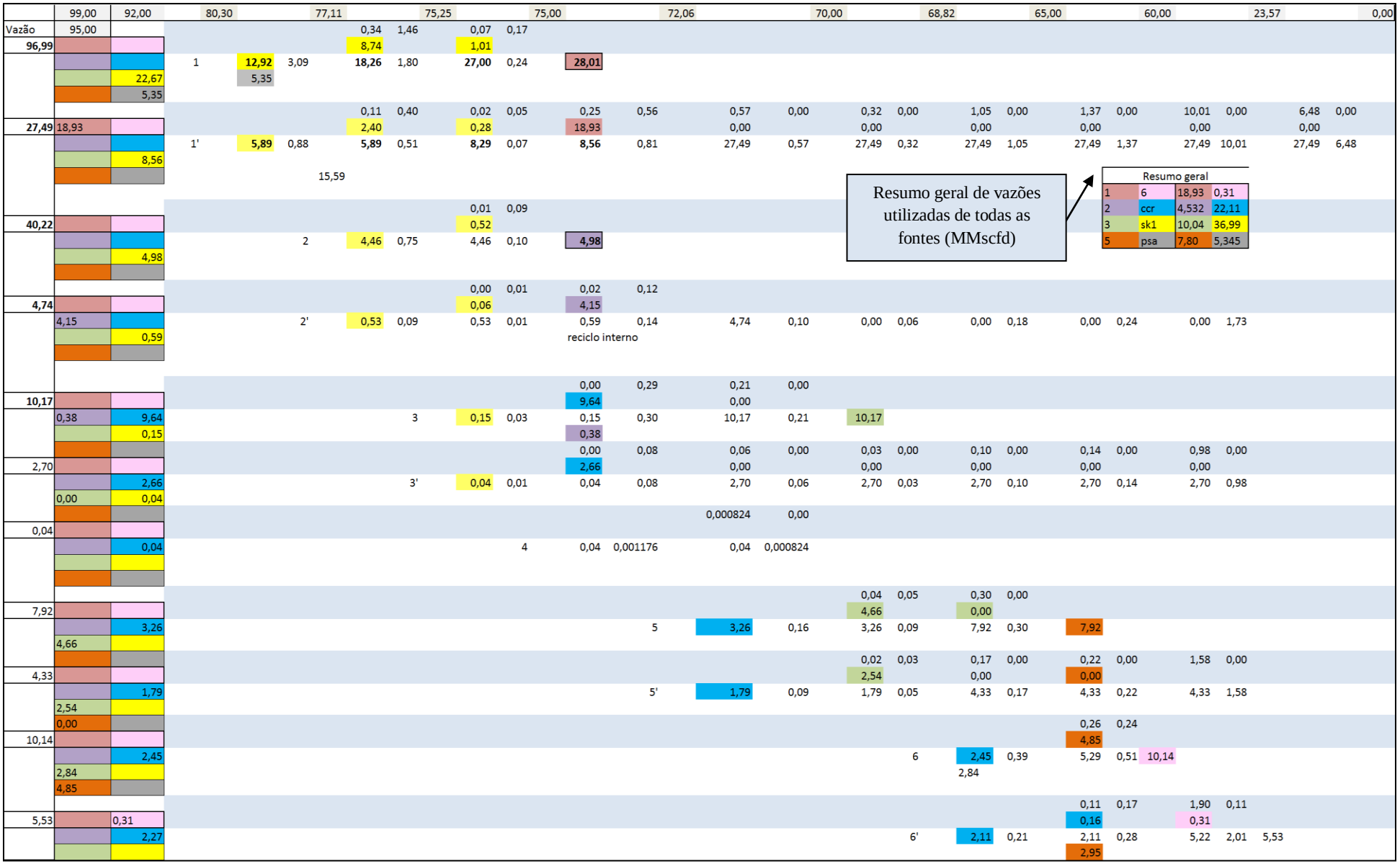



Figura 6.17 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 4 (segundo estudo de caso)

A distribuição proposta na última coluna reflete as orientações definidas no Capítulo 5. O compressor mk1 foi destinado para comprimir as correntes de utilidade externa, e foi adicionada ainda parte da corrente da PSA, uma vez que esta tinha como destino preferencial o compressor de reciclo da unidade 1, porém o mesmo teve capacidade insuficiente uma vez que neste cenário a vazão de reciclo foi elevada.

O compressor mk2 foi destinado exclusivamente para a corrente do processo de reforma destinada para o processo 3. A capacidade não foi suficiente e pequena parte da corrente foi direcionada para o novo compressor mk3 juntamente com a corrente de reforma destinada para o processo 5. Dessa forma, no compressor mk3 não houve mistura de correntes, como já havia ocorrido no mk2.

Há uma vazão alta do processo 3 destinada para o processo 5 (7,20 MMscfd), a qual teve que ser dividida pelos compressores de reciclo cr3, cr5 e cr6, uma vez que os mesmo se encontravam com capacidade ociosa devido às baixas vazões de reciclo interno, respectivamente, 0,11, 0 e 0,35 MMscfd.

Houve a mistura, portanto, em três compressores: mk1, cr1 e cr6. Estes compressores foram analisados em maiores detalhes, como mostrado na Tabela 6.54, assim como os processos envolvidos, a fim de se verificar o balanço de massa dos mesmos.

Tabela 6.54 – Análise da entrada do compressor mk1, cr1 e cr6 no cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Processo alimentado pelo compressor** | **Vazão Entrada (MMscfd)** | **y $H_2$ entrada compressor** | **Corrente origem** | **y $H_2$ saída compressor** |
|---|---|---|---|---|
| **Compressor mk1** | | | | |
| p1 | 31,23 | 0,92 | p1 | 0,924 |
| p2 | 5,57 | 0,92 | p1 | |
| p3 | 0,38 | 0,75 | p2 | |
| p3 | 0,19 | 0,92 | p1 | |
| p1 | 3,24 | 0,99 | PSA | |
| Vazão total (MMscfd) | 40,61 | | | |
| **Compressor cr1** | | | | |
| p1 | 2,10920 | 0,99 | PSA | 0,756 |
| p1 | 87,90107 | 0,75 | p1 | |
| Vazão total (MMscfd) | 90,01027 | | | |
| **Compressor cr6** | | | | |
| p5 | 1,89 | 0,7 | p3 | 0,686 |
| p6 | 0,312801163 | 0,6 | p6 | |
| Vazão total (MMscfd) | 2,20 | | | |

O primeiro processo atingido pela existência da mistura foi o de número 1. Os seus requisitos estão apresentados Tabela 6.55.

Tabela 6.55 – Processo 1: Efeito mistura de correntes nos compressores – cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Processo 1** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dados operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após a distribuição de correntes pelos compressores e o efeito mistura** | | | | | |
| Requisitos entrada (P,y,F) | Processo Origem | F original entrada processo (MMscfd) | y original (molar) | F entrada compressor (MMscfd) | y saída compressor (molar) | y mistura distribuição inicial (molar) |
| **2000 psia** | sk1 | 31,23 | 0,92 | 31,23 | 0,9239 | **0,8022** |
| **0,8030 mol $H_2$** | p1 | 87,90 | 0,75 | 87,90 | 0,7556 | |
| **124,48 MMscfd** | PSA | 5,35 | 0,99 | 3,24 | 0,9239 | |
| | | **124,48** | | 2,11 | 0,7556 | |
| | | | | **124,48** | | |

A primeira coluna da Tabela 6.55 apresenta os requisitos do processo. As três colunas seguintes expõem a situação conforme colocada pelo DFH sem a distribuição pelos compressores, enquanto as três últimas já consideram os compressores e o efeito de mistura que reduziu a concentração de parte da corrente da PSA (lembrando que a corrente original de 5,35 MMscfd foi dividida em duas, uma parte comprimida pelo cr1 e a outra pelo mk1), o que afetou ligeiramente o balanço, sendo necessário um ajuste que será feito com adição de corrente de utilidade externa.

É importante ficar claro que este é um ajuste que altera simultaneamente mais de um processo, ou seja, o aumento da vazão de utilidade externa no processo 1 altera a composição da mistura de saída do compressor 1, o que vai impactar outros processos tendo em vista que o compressor 1 também é responsável por alimentar outros processos, como fica evidente pela análise da Tabela 6.54.

O ajuste realizado final foi a adição de 0,45 MMScfd de corrente de utilidade externa e a correspondente subtração de 0,45 MMscfd na corrente de reciclo interno do processo a fim de preservar a vazão de entrada em 124,48 MMscfd.

Tabela 6.56 – *Status* final da entrada do processo 1 no cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Processo 1** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Dados tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após ajustes no balanço de massa (Status final da entrada do processo)** | | | |
| Requisitos entrada (P/y/F) | Processo origem | F entrada ajustada (MMscfd) | y $H_2$ saída compressor (molar) | y $H_2$mistura entrada processo (molar) |
| **P=2000 psia** | sk1 | 31,78 | 0,9239 | **0,8030** |
| **y=0,8030 mol $H_2$** | p1 | 87,35 | 0,7557 | |
| **F=124,48 MMscfd** | PSA | 3,24 | 0,9239 | |
| | PSA | 2,11 | 0,7557 | |
| | | **124,48** | | |

O segundo processo com potencial de ser atingido pela mistura seria o de número 3. No entanto, a análise da tabela de requisitos permitiu concluir que não houve redução de concentração de nenhuma das correntes que entram no processo, após a distribuição pelos compressores, logo o requisito de concentração mínimo é respeitado.

O terceiro processo analisado é o de número 5. Nesse caso, será necessário também fazer um pequeno ajuste, como pode ser visto na Tabela 6.57.

Tabela 6.57 – Processo 5: Efeito mistura de correntes nos compressores (segundo estudo de caso)

| **Processo 5** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Dados operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após a distribuição de correntes pelos compressores e o efeito mistura** | | | | | |
| Requisitos Entrada (P,y,F) | Processo Origem | F original entrada processo (MMscfd) | y $H_2$ original (molar) | F entrada compressor (MMscfd) | y $H_2$ saída compressor (molar) | y $H_2$ mistura entrada processo (molar) |
| **P=500 psia** | CCR | 5,05 | 0,75 | 5,05 | 0,7500 | **0,7184** |
| **y=0,7206 mol $H_2$** | p5 | 7,20 | 0,65 | 3,78 | 0,7000 | |
| **F=12,25 MMscfd** | sk1 | 0,00 | | 1,89 | 0,6858 | |
| | | **12,25** | | 1,53 | 0,7000 | |
| | | | | **12,25** | | |

O ajuste se dá com a adição de corrente de utilidade externa (F=0,15 MMscfd), vazão esta que será comprimida pela máquina mk1, no entanto, não há reciclo interno previsto para essa unidade, de forma que a corrente escolhida para redução proporcional na vazão foi a de reforma catalítica, conforme pode ser visto na Tabela 6.58, quando comparada com a Tabela

6.57. A tabela 6.59 apresenta a distribuição final das correntes em cada compressor neste cenário 4.

Tabela 6.58 – *Status* final da entrada do processo 5 no cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Processo 5** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Dados tabela de operações (Tabela 6.19)** | **Dados obtidos após ajustes no balanço de massa (Status final da entrada do processo)** | | | |
| **Processo 5** | Processo de origem | F entrada ajustada (MMscfd) | y $H_2$ saída compressor (molar) | y $H_2$ mistura entrada compressor (molar) |
| Requisitos Entrada (P,y,F) | CCR | 4,9 | 0,7500 | 0,7206 |
| **500 psia** | sk1 | 0,15 | 0,9200 | |
| **0,7206 mol H2** | p3 | 1,53 | 0,7000 | |
| **12,25 MMscfd** | p3 | 1,9 | 0,6859 | |
| | p3 | 3,77 | 0,7000 | |
| | | **12,25** | | |

Tabela 6.59 – *Status* final da distribuição pelos compressores no cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Compressores** | **F original (MMscfd)** | **P entrada (psia)** | **P saída (psia)** | **F máx permitida (MMscfd)** | **F rede proposta evoluída (MMscfd)** |
|---|---|---|---|---|---|
| mk1 | 44,35 | 300 | 2000 | 46,57 | 41,31 |
| mk2 | 11,31 | 300 | 600 | 11,88 | 11,88 |
| novo mk3 | **-** | **300** | **600** | **-** | 5,47 |
| cr1 | 85,7 | 1200 | 2000 | 90,00 | 89,46 |
| cr2 | 36,75 | 350 | 500 | 39,51 | 39,39 |
| cr3 | 1,56 | 400 | 600 | 1,64 | 1,64 |
| cr5 | 3,6 | 350 | 500 | 3,78 | 3,78 |
| cr6 | 3,59 | 200 | 300 | 3,77 | 2,20 |

## Análise econômica

Os parâmetros e variáveis necessários para o cálculo dos custos inerentes à rede em estudo estão apresentados na Tabela 6.31 (capacidades caloríficas e temperaturas) e Tabela 6.59 (vazões dos compressores), de forma que não será apresentada uma nova tabela de parâmetros, como feito para o cenário anterior.

As Tabelas 6.60 e 6.61 apresentam, respectivamente, os cálculos relativos ao gás combustível produzido e o resumo de custos da rede.

Tabela 6.60 – Correntes sistema de gás combustível no cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Vazão Correntes GC (MMscfd)** | **y correntes (% mol $H_2$)** | **Vazão Total GC (MMscfd)** | **y GC (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| 2,49 | 0,2357 | 15,659 | 0,5727 |
| 1,25 | 0,75 | | |
| 0,45 | 0,75 | | |
| 0,13 | 0,7 | | |
| 0,0004 | 0 | | |
| 0,12 | 0,65 | | |
| 9,83 | 0,6 | | |
| 1,39 | 0,75 | | |

Tabela 6.61 – Custos associados à rede do cenário 4 (segundo estudo de caso)

| **Consumo de energia dos compressores** | | | **Custos da rede proposta** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Energia mk1 | 3966,48 | kW | Hidrogênio | 27,51 | MMUS$/ano |
| Energia mk2 | 347,14 | kW | Energia | 1,62 | MM US$/ano |
| Energia mk3 | 160,06 | kW | Gás combustível | 8,53 | MM US$/ano |
| | | | **Custo operacional** | 20,60 | MM US$/ano |
| | | | Compressores | 0,42 | MM US$ |
| | | | PSA | 3,23 | MM US$ |
| | | | **Custo de capital** | 3,65 | MM US$ |

### e) Análise Conjunta dos Cenários

Este item será dedicado a fazer uma análise conjunta das variáveis econômicas e do consumo de hidrogênio de cada uma das redes geradas nos diferentes cenários estudados. Por variável econômica, se entende como os custos de capital (compra de novos equipamentos e máquinas) e custo de operação que inclui as parcelas de energia, hidrogênio adquirido (utilidade externa), descontando o valor gerado pelo gás combustível produzido. Em cada cenário, foram apresentados de forma detalhada os parâmetros e as equações relacionadas a cada uma das parcelas que compõem os custos da rede.

Ao longo do texto, foram abordados quatro cenários, no entanto, foram estudados além desses, outros dois cenários que, por se entender que não agregariam mais em termo de explicação da metodologia, terão apenas seus resultados econômicos apresentados, para que possam enriquecer a comparação entre as redes e as conclusões.

Os dois cenários adicionais foram os seguintes:

Cenário 5: Purificar menos que nos cenários 2 e 3. A vazão na entrada da purificadora foi arbitrada em 12 MMscfd, e considerou-se o uso da corrente de reforma na operação 1', conforme ocorreu no cenário 2.

Cenário 6: Purificar os mesmos 12 MMscfd e não utilizar a corrente de reforma na operação 1', sendo substituída pela corrente de utilidade externa.

Os Diagramas de Fontes de Hidrogênio dos dois cenários adicionais podem ser encontrados nas Figuras 6.19 e 6.20. Buscando aumentar a clareza e a objetividade das informações, a Tabela 6.62, além de incluir as informações relativas a custo e consumo de hidrogênio de cada rede, apresenta um resumo das principais características de cada cenário e as respectivas vazões de entrada na PSA adotada.

Tabela 6.62 –Análise econômica conjunta de todos cenários do segundo estudo de caso

| **Cenários** | **Custo de capital (MMUS$)** | **Custo de operação (MMUS$/ano)** | **Consumo de hidrogênio (MMscfd)** | **Vazão entrada PSA (MMscfd)** | **Característica** |
|---|---|---|---|---|---|
| **1** | **0** | **22,5** | **45,06** | **0** | Devido à ausência de purificação, não cabe a discussão de utilizar, ou não, a corrente da CCR na operação 1'. |
| **2** | **7,67** | **20,76** | **37,21** | **19,65** | Utiliza corrente da CCR na operação 1'. |
| **3** | **7,48** | **16,86** | **37,88** | **19,65** | Não utiliza corrente da CCR na operação 1'. |
| **4** | **3,37** | **19,54** | **37,69** | **7,85** | Devido à vazão purificada, não cabe a discussão de utilizar, ou não, a corrente da CCR na operação 1'. |
| **5** | **4,81** | **18,82** | **35,72** | **12** | Utiliza corrente da CCR na operação1'. |
| **6** | **4,83** | **19,39** | **37,69** | **12** | Não utiliza corrente da CCR na operação1'. |
| **Original** | **0** | **22,5** | **45** | **0** | *Status* original da rede. |
| **Hallale** | **9,8** | **16,5** | **28,61** | **18,77** | Proposta de Hallale e Liu (2001) |

Esses dados podem ser visualizados na forma de um gráfico, porém, é importante lembrar que os custos de capital calculados neste trabalho não incluem custos com mudanças do *layout*. Para tornar a comparação mais fidedigna com os resultados obtidos por Hallale e Liu (2001), adotou-se uma estimativa para este custo. Esta estimativa foi baseada na relação entre o custo de tubulação e o custo de capital total obtidos na solução proposta por Hallale e Liu (2001), obtendo-se o valor de 18,6%, o qual foi arredondado para 20%. O gráfico da Figura 6.18 vai, portanto, refletir valores de custo de capital corrigidos em 20% em relação aos apresentados na Tabela 6.58.

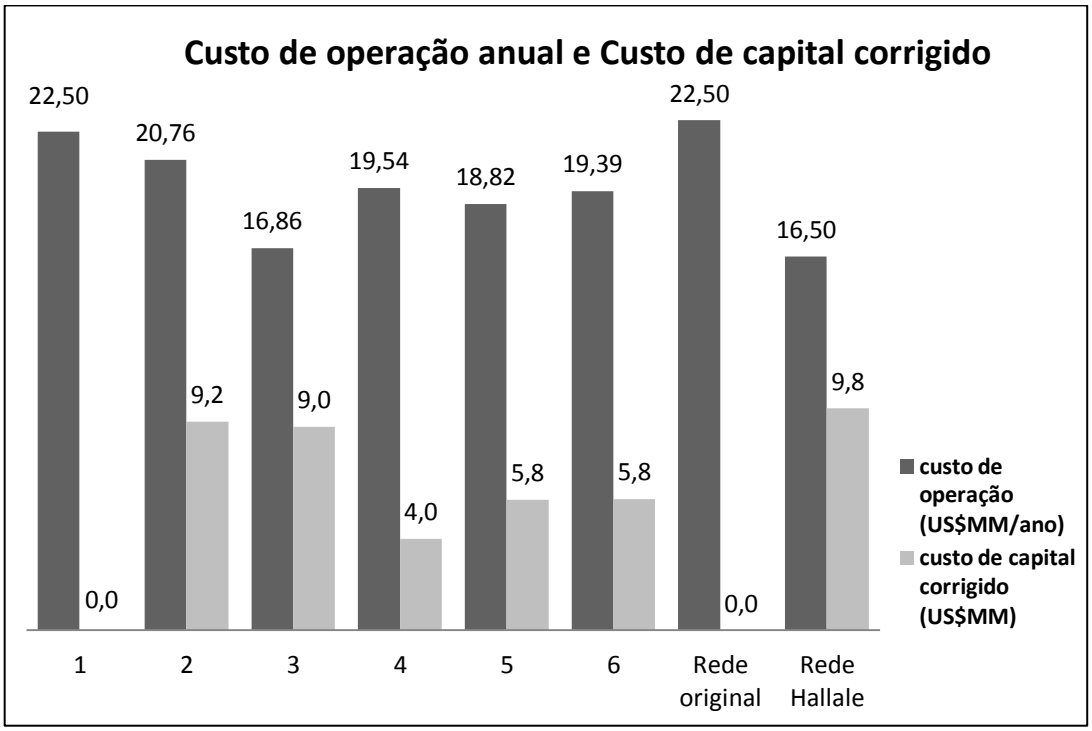



Figura 6.18 – Análise de custos de operação anual todos os cenários (segundo estudo de caso)

O cenário 1 pode ser colocado como uma solução otimizada da rede atual, com a característica de não necessitar de investimento de capital em novos equipamentos. O consumo de hidrogênio, por conta da ausência de uma purificadora, ainda é elevado, o que contribui para esta rede ter o maior custo de operação. A estratégia foi, portanto, analisar cenários com diferentes vazões de purificação. A expectativa é que a purificação reduza o consumo de $H_2$ a ponto de compensar o investimento em um espaço de tempo relativamente curto. Se for considerado, ainda, que a tendência de aumento da demanda por $H_2$ pode, a curto/médio prazo, ter impactos no custo unitário deste insumo, esse retorno do investimento de capital em uma purificadora pode se tornar ainda mais rápido e consequentemente atrativo.

Considerando a purificação na análise, foram estruturados os cenários 2 e 3, com a purificação de 19,65 MMscfd. Pode-se observar que os dois cenários apresentaram custos de capital semelhantes, no entanto, o cenário 3 apresenta um custo de operação relativamente mais baixo. Este cenário partiu de uma observação específica deste exemplo proposto por Hallale e Liu (2001), no qual, adotou-se uma premissa que foi na direção contrária do que apontava as regras heurísticas (em um ponto específico do diagrama na operação 1').

É importante lembrar dois pontos nesta discussão: o primeiro é que esse problema parte de uma rede já estabelecida, com um conjunto de compressores predefinidos por um projeto anterior ao início da otimização da rede, e a divergência observada nos cenários 2 e 3 se deveu justamente pela rede de compressores pré-existente, ou seja, ela só passou a ocorrer a partir do momento em que a pressão foi considerada no problema. O segundo ponto é que as regras heurísticas tem o papel de apontar uma direção, mas se tratam de regras gerais, portanto um exemplo como este, que possui algumas especificidades pode não se enquadrar completamente, cabendo, portanto, em um caso como este observar algumas possibilidades, como foi feito neste estudo. Por último, vale lembrar que a alteração foi feita em apenas um ponto específico do diagrama.

Levando-se em consideração os números relacionados ao cenário 3, percebe-se que a solução tem um perfil muito parecido com a solução ótima obtida por Hallale e Liu (2001). O custo operacional é maior (US$ 0,95 MM), porém o custo de capital é inferior (US$ 0,75 MM). A economia anual que esta solução representa em relação ao caso original é da ordem de US$ 5,2 MM, com um investimento de US$ 9 MM, o que representa, de maneira simplificada, um retorno do investimento em cerca de 20 meses, além da economia considerável durante os anos seguintes.

Purificar uma vazão baixa (F=7,85 MMscfd), como foi feito no cenário 4, pode ser uma boa opção, pois equilibra um baixo custo de investimento, US$ 4,2 MM, o menor dentre os que previam a instalação de uma purificadora (devido ao menor porte da PSA requerida) e um custo operacional anual que apesar de não ser comparativamente alto, representaria uma economia de cerca de US$ 2,1 MM anuais em relação à rede original, o que significa que em cerca de 24 meses o investimento se pagaria, o que pode ser considerado um tempo relativamente curto. Cabe ressaltar que, a longo prazo, não é a opção de melhor retorno, mas que pode se enquadrar bem, sobretudo em um cenário de capacidade de investimento reduzida por parte da refinaria.

A purificação de uma vazão intermediária (F=12 MMscfd) também se mostrou interessante, mas a princípio não mais do que a purificação da vazão de 7,85 MMscfd, uma vez que o ganho no custo operacional é relativamente pequeno, cerca de US$ 1 MM (ainda menor para o caso que não considera o uso de corrente da reforma na operação 1') frente a um aumento considerável do custo de capital, em torno de US$ 1,7 MM.

Nesse estudo de caso, assim como no primeiro, foi feita uma variação na vazão a ser purificada, o que se mostrou uma análise interessante, pois é possível observar o tamanho da redução dos custos operacionais e em contrapartida avaliar incrementos no custo de capital necessários para viabilizar o sistema de purificação. O avanço mais importante na metodologia DFH foi a inclusão da restrição da pressão, pois tornou os resultados mais consistentes fisicamente. A inclusão da pressão e por consequência um estudo mais detalhado da rede de compressores, também permitiu que a análise econômica fosse mais robusta, aperfeiçoando outro ponto em que os métodos heurísticos, de uma forma geral, sofrem críticas.

O DFH não pretende indicar a solução de menor custo total, até mesmo por que ele não possui uma estrutura matemática robusta que permita varrer todas as possíveis configurações de rede, mas o método é capaz de avaliar diferentes casos, baseando-se no tripé: experiência prática, observação da rede original e instrumental matemático simples, e indicar uma solução que caminhe na direção da minimização dos custos.

Este estudo de caso também foi importante para valorizar um dos elementos deste tripé, que é a observação da rede, ou seja, as regras práticas dão a base, mas no caso de uma rede já existente é importante que seja observado se há alguma configuração de rede com potencial que poderia não ser capturada com o uso das regras heurísticas pré-estabelecidas.

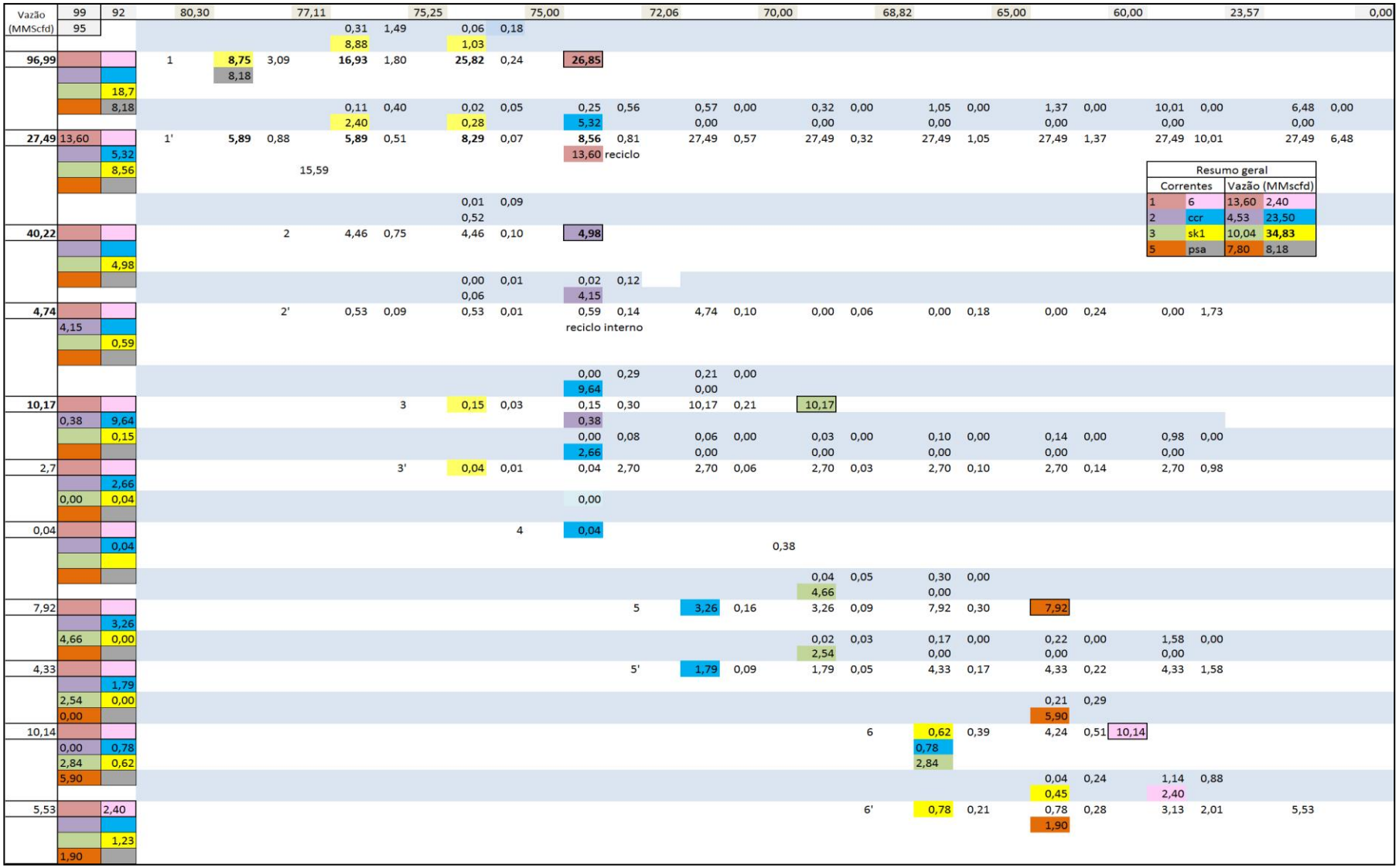



Figura 6.19 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 5 (segundo estudo de caso)

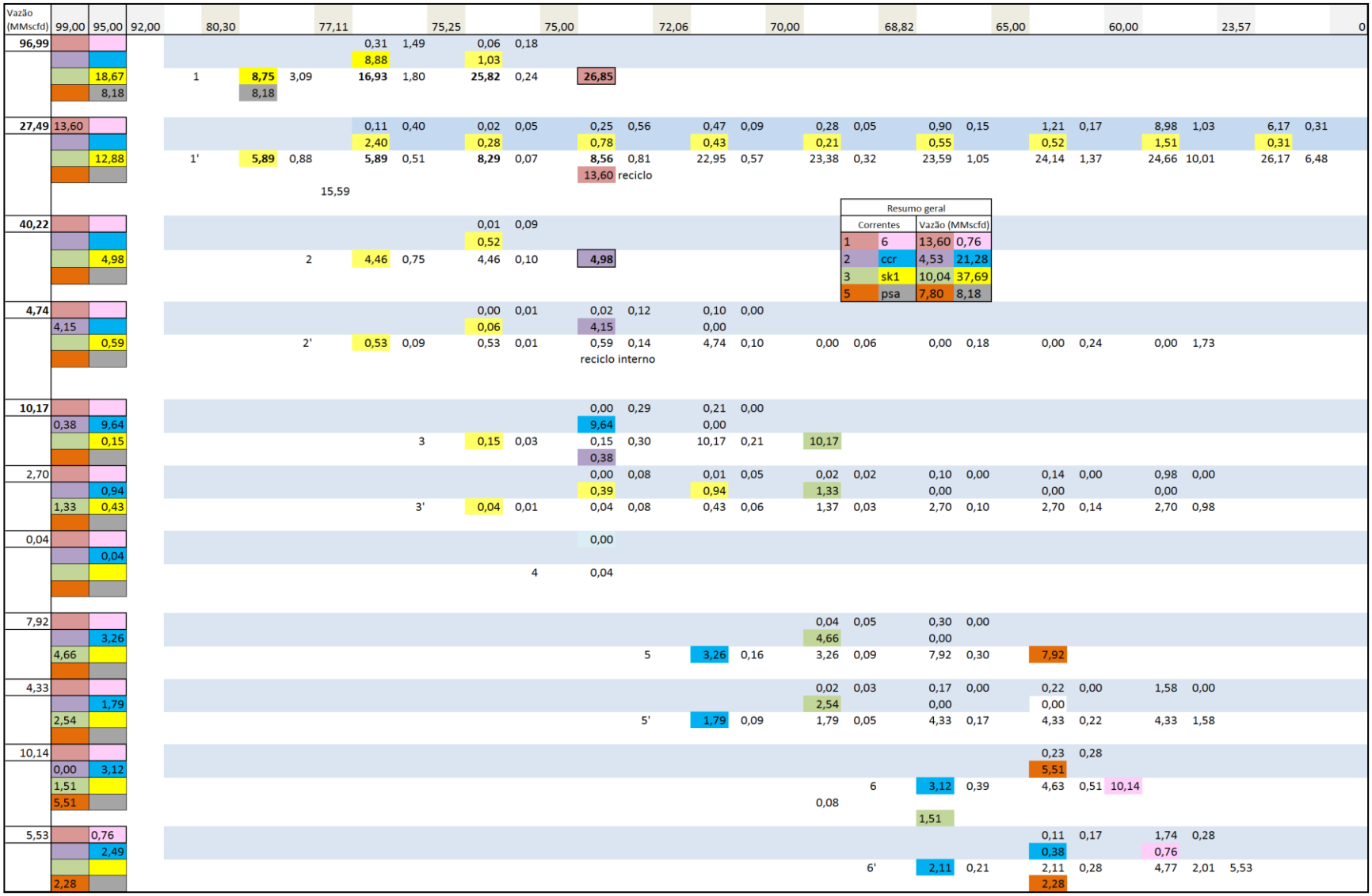



Figura 6.20 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 6 (segundo estudo de caso)

## 6.3. Terceiro Estudo de Caso

### 6.3.1. Objetivos do Estudo

Este estudo se baseia nos dados apresentados no artigo de Shahraki e Sardashti (2011). Nessa avaliação, será levado em conta um novo parâmetro que é a planta de $H_2$ (UGH), no sentido de considerá-la não apenas como uma fornecedora, ou seja, com apenas saída de correntes, mas também considerar as correntes de alimentação da unidade.

A questão da alimentação da planta de $H_2$ é relevante, pois abre um caminho para o aumento da economicidade da rede, com o uso de gases de purga na sua alimentação e também a análise da produção de $CO_2$ pela rede, tendo em vista que esta unidade geradora de hidrogênio possui forte impacto na produção deste gás, o qual pode ser intensificado a depender da carga utilizada.

A ideia deste estudo é provocar a discussão sobre as correntes que devem alimentar a UGH. O intuito é substituir a corrente tradicional de alimentação da UGH, que é a de gás natural por correntes de purga das unidades. É importante ressaltar, no entanto, que a alimentação da UGH com correntes de purga pode ter consequências negativas para a sua operação, fator que será levado em consideração na análise.

### 6.3.2. Dados do Estudo

Os primeiros dados disponibilizados em Shahraki e Sardashti (2011), para este estudo, se referem às fontes de hidrogênio (planta de $H_2$ e a reforma catalítica) e estão apresentados na Tabela 6.63. Nesta rede, as unidades de processo que consomem hidrogênio são: hidrocraqueamento (HC), hidrotratamento de nafta pesada (NHT) e hidrotratamento de querosene e diesel (DHT).

Tabela 6.63 – Fontes de hidrogênio rede original (terceiro estudo de caso)

| **Fontes de hidrogênio** | **Vazão ($Nm^3/h$)** | **Vazão Máxima ($Nm^3/h$)** | **Composição (% mol $H_2$)** | **Pressão (bar)** |
|---|---|---|---|---|
| Planta de $H_2$ (UGH) | 41500 | 90000 | 76 | 22 |
| Reforma catalítica (CCR) | 59000 | 65000 | 92 | 4,5 |

O artigo apresentou o fluxograma da rede original com dados de vazão, composição e pressão de cada corrente, o qual pode ser visto na Figura 6.21.

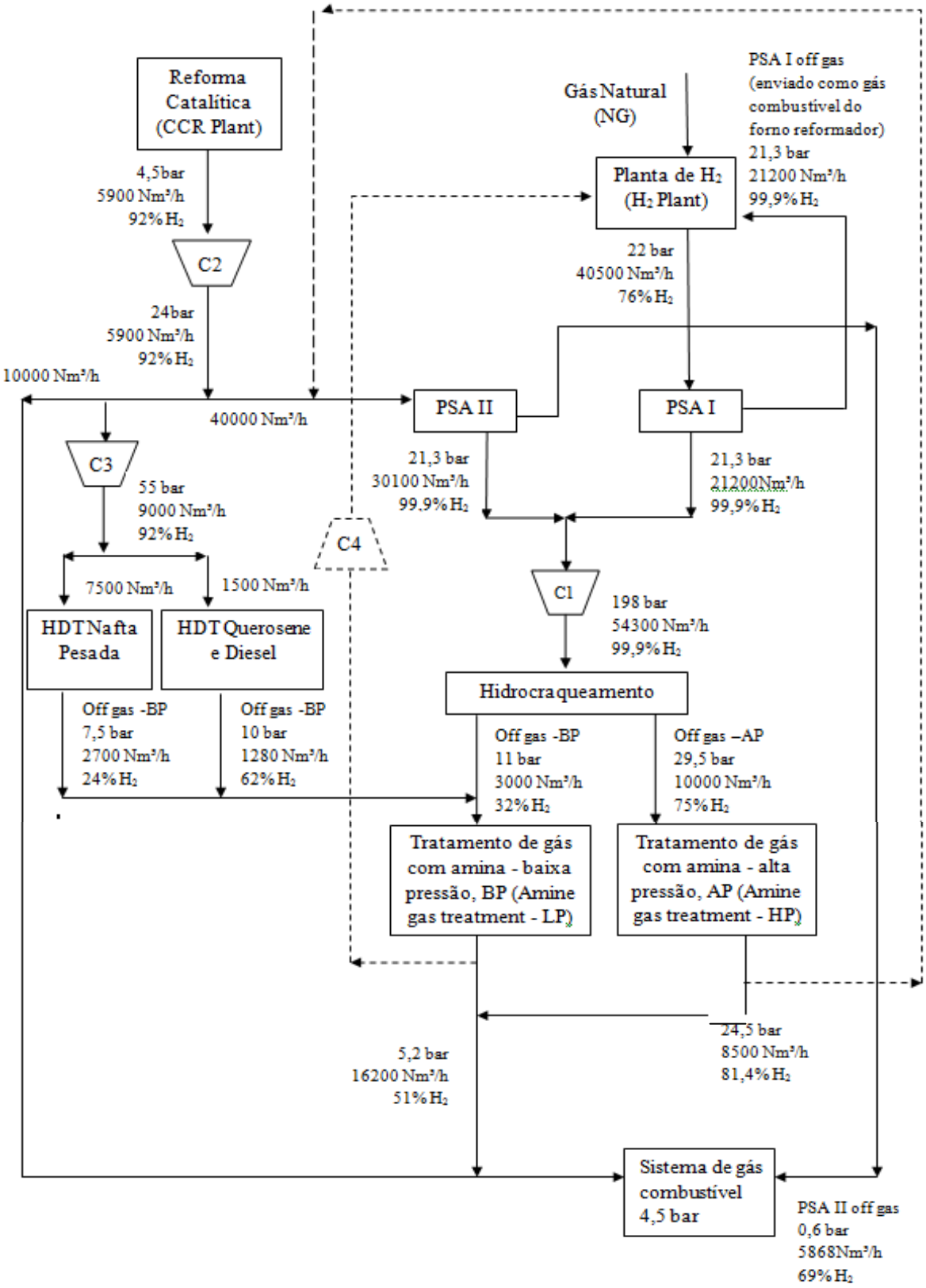



Figura 6.21 – Rede de hidrogênio original (terceiro estudo de caso)

Fonte: Shahraki e Sardashti (2011)

Nesta rede, é possível observar duas unidades de tratamento com amina dos gases de saída das três unidades de processo. Estas unidades possuem correntes de saída com diferentes pressões, sendo uma denominada de LP - *off gas* (gás de purga de baixa pressão) e a outra de HP - *off gas* (gás de purga de alta pressão). Os parâmetros destas unidades estão expressos na Tabela 6.64.

Tabela 6.64 – Parâmetros da unidades de tratamento de offgas (terceiro estudo de caso)

| **Consumidores de hidrogênio** | **Vazão Normal ($Nm^3/h$)** | **Composição (%mol $H_2$)** | **Pressão (bar)** |
|---|---|---|---|
| ***Amine* HP - *off gas*** | 8600 | 81,4 | 24,5 |
| ***Amine* LP - *off gas*** | 7600 | 51,0 | 5,2 |

Em relação aos compressores da rede original tem-se o *status* apresentado na Tabela 6.65. Para o compressor 4, a informação disponível é de que ele não deveria ser levado em consideração por estar fora de operação.

Tabela 6.65 – Compressores da rede original (terceiro estudo de caso)

| **Compressores** | **F Min ($Nm^3/h$)** | **F Max ($Nm^3/h$)** | **Pressão Entrada (bar)** | **Pressão Saída (bar)** |
|---|---|---|---|---|
| **c1** | 54300 | 76000 | 21,3 | 198 |
| **c2** | 59000 | 63000 | 4,5 | 24,5 |
| **c3** | 9000 | 10000 | 24,5 | 55 |
| **c4** | 0 | 16400 | 4,8 | 30 |

Em relação às purificadoras, estão disponíveis na Tabela 6.66 as informações de capacidade e porcentagem de recuperação máxima de cada uma das unidades.

Tabela 6.66 – Parâmetros das unidades de purificação, PSA I e PSA II (terceiro estudo de caso)

| **Purificadora** | **Carga Max ($Nm^3/h$)** | **α (recuperação%)** | **% mol $H_2$ mínima requerida na entrada** |
|---|---|---|---|
| PSA I | 80000 | 80-90 | 73 |
| PSA II | 50000 | 80-90 | 80 |

Este estudo também sinalizou para a limitação de uma pureza mínima para as correntes de entrada das purificadoras, com o intuito de evitar a queda de desempenho destas unidades pela injeção de gases com baixa pureza. No Capítulo 3, especialmente no item 3.4, essa questão foi abordada entre outros temas relevantes com relação ao aproveitamento dos gases de purga para alimentação da UGH.

As restrições de purezas adotadas definem que as correntes de entrada devem ter concentrações superiores a 73 e 80% mol $H_2$, respectivamente, para a PSA I e PSA II. Outra restrição adotada no problema original e estendida para este estudo foi a de que a alimentação da PSA I deve ser suprida apenas com a corrente originada da planta de $H_2$ (essa PSA é exclusiva da planta de hidrogênio). A corrente de purga da PSA I é utilizada como combustível de queima no forno da reforma a vapor da planta de $H_2$.

O aspecto diferenciado deste estudo está apresentado na Tabela 6.67. Trata-se da análise da carga da planta de $H_2$. O artigo de Shahraki e Sardashti (2011) define dois parâmetros β e α, ao quais são específicos de cada tipo de matéria prima utilizada na UGH (no caso gás natural e LP *off gas*). O parâmetro β relacionado à vazão de gás reformado total produzido (composto por $H_2$, $CO_2$ em maior parte, além de Vapor d'água e CO), que será ponderado pelo parâmetro α de forma a se obter a vazão de $H_2$ conforme pode ser observado nas equações 23 e 24. Nessas equações, são consideradas as parcelas de duas possíveis matérias primas, mas as equações são passíveis de serem aplicadas isoladamente para cada uma das duas opções. Cabe ressaltar, que segundo Shahraki e Sardashti (2011), os fatores α e β foram obtidos por meio da análise de dados de operação da refinaria, sendo, portanto, específicos.

Tabela 6.67 – Parâmetros relacionados às matérias primas da unidade geradora de hidrogênio(terceiro estudo de caso)

| **Matéria prima** | **Pureza do $H_2$ (%)** | **$\alpha_1$** | **$\alpha_2$** | **$\beta_1$** | **$\beta_2$** |
|---|---|---|---|---|---|
| Gás Natural | 0 | 0,76 | - | 4,5 | - |
| LP *off gas* | 51 | - | 0,73 | - | 5,5 |

$$F_{produto\ da\ reforma\ a\ vapor} = \beta_1 * F_{gás\ natural\ (NG)} + \beta_2 * F_{gás\ de\ purga\ (off\ gas)} \quad (23)$$

$$F_{H_{2_{produto}}} = a_1 * F_{produto\ \ reforma\ a\ vapor\ \ NG} + a_2 * F_{produto\ \ reforma\ a\ vapor\ do\ off\ gas} \quad (24)$$

Para finalizar esta análise, é necessário apresentar o modelo de avaliação econômica. Shahraki e Sardashti (2011) utilizam um modelo muito semelhante ao adotado por Hallale e Liu (2001), que foi apresentado em detalhes no estudo de caso 2 e por isso, não será novamente descrito. Na medida em que for efetuada a análise econômica de algum cenário avaliado, os aspectos mais pertinentes serão retomados.

### 6.3.3. Descrição do Estudo

O estudo encontra-se dividido na análise de alguns cenários. A diferença entre cada um dos cenários será em uma etapa posterior à construção do DFH, no momento de definição da alimentação das PSA's e da UGH, a partir da distribuição das correntes de saída da reforma catalítica e das unidades de tratamento com aminas, Como não existem heurísticas de antemão para esta etapa, foram avaliadas algumas formas de se fazer esta distribuição, de modo a buscar a melhor solução, usando critérios técnico-econômicos. Ao longo da apresentação dos cenários, ficarão claras as premissas adotadas em cada cenário e as justificativas. É importante salientar que o DFH básico é o mesmo para todos os cenários estudados.

#### a) Cenário 1

Este cenário servirá como base da análise. A tabela de oportunidades baseada nas informações apresentadas nos dados do estudo pode ser vista na Tabela 6.68. Pode-se perceber que existem dados de pressão das correntes, parâmetro que será levado em consideração na construção dos DFH's. Existem algumas considerações que serão aplicadas para todos os cenários, mas também serão adotadas premissas especificas. Neste primeiro cenário, adotou-se:

i. Utilizar o máximo possível de corrente da reforma para alimentar a PSA II, que deve operar também na sua máxima capacidade;
ii. Priorizar na alimentação da planta de $H_2$ o uso de corrente de gases originados do tratamento de aminas em detrimento de gás natural.

Tabela 6.68 – Tabela de oportunidades com as unidades consumidoras (terceiro estudo de caso)

| **Unidades Consumidoras** | **F *make up* (Nm³/h)** | **y (% mol $H_2$)** | **P (bar)** | **F purga (Nm³/h)** | **y (% mol $H_2$)** | **P (bar)** | **F *recycle* (Nm³/h)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **HC (1)** | 54300 | 99 | 198 | 3000 | 32 | 11 | 0 |
| | - | - | | 10000 | 75 | 29,5 | - |
| **NHT (2)** | 1500 | 90 | 55 | 1280 | 62 | 10 | 0 |
| **DHT (3)** | 7500 | 90 | 55 | 2400 | 24 | 7,5 | 0 |

É importante notar que como não foram fornecidas informações referentes ao reciclo das unidades, as respectivas vazões de reciclo foram consideradas com valor nulo. Para o processo 1, existem duas vazões de saída (3000 e 10000 Nm³/h) com pressões (11 e 29,5 bar) distintas.

Nesta rede, é importante também notar que há o direcionamento das correntes de processo para duas unidades de tratamento de aminas, por isso serão consideradas como correntes fontes (disponíveis para reuso direto ou após regeneração em purificadoras) as correntes advindas das unidades de tratamento com aminas (*Amine-LP* e *Amine-HP*) e não as correntes de saída de cada processo individualmente. Adicionalmente como fontes, existem as correntes de saída da reforma catalítica e das purificadoras, PSAI e PSA II.

A Tabela 6.69 apresenta os dados de operação com os respectivos dados de consumo de hidrogênio, seguindo a metodologia de construção já apresentada. Estes dados foram subsídios fundamentais para a construção do DFH, o qual está apresentado na Figura 6.22.

Tabela 6.69 – Tabela de operações (terceiro estudo de caso)

| **Vazão total de entrada nas operações** | **Operações** | F (Nm³/h) | y entrada (% mol $H_2$) | y saída (% mol $H_2$) | Delta massa $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 57000 | 1 | 3000 | 99,00 | 32 | 2010,00 |
| | 1.1 | 10000 | 99,00 | 75 | 2400,00 |
| | 1' | 44300 | 99,00 | 0 | 43560,00 |
| 7500 | 2 | 2400 | 90,00 | 24 | 1584,00 |
| | 2' | 5100 | 90,00 | 0 | 4590,00 |
| 1500 | 3 | 1280 | 90,00 | 62 | 358,40 |
| | 3' | 220 | 90,00 | 0 | 198,00 |

Neste momento, é oportuno explicar as decisões de alocação das correntes fontes para cada intervalo de concentração presente nas operações representadas no DFH.

Operação 1

[99:92] – Em função da concentração requerida, a única corrente possível foi a das purificadoras (99,9% mol $H_2$ ), sendo utilizados 2658,23 Nm³/h.
[92:90] – Neste intervalo, havia duas opções em termos de concentração: PSA ou CCR. A análise da pressão não definiu uma corrente mais vantajosa tendo em vista que a diferença de pressão era pequena entre as correntes e ambas precisariam ser comprimidas para atender à pressão de entrada do hidrocraqueamento (P= 198 bar). Com isso, optou-se pela corrente da CCR (341,77 Nm³/h).

A vazão de saída definida para esta operação (3000 Nm³/h) foi alcançada após estes dois intervalos.

Operação 1.1

[99,9:92] – Somente uma opção devido à restrição de pressão: PSA, vazão de 8860,76 Nm³/h.
[92:90] – Situação semelhante à observada para o mesmo intervalo da operação 1, com vazão da CCR igual a 1139,24 Nm³/h.

A vazão de saída definida para esta operação (10000 Nm³/h) foi alcançada após estes dois intervalos.

Operação 1'

[99,9:92] – Explicação idêntica à registrada para este intervalo nas duas operações anteriores. Corrente da PSA com vazão de 38987,34 Nm³/h.
[92:90] – Mesma justificativa dada para este intervalo nas duas opções anteriores. Corrente da CCR, vazão de 5012,66 Nm³/h.

A vazão de saída definida para esta operação (44000 Nm³/h) foi alcançada após estes dois intervalos.

Operação 2

[90:81,4] – A escolha foi a vazão da corrente de reforma (1947,17 $Nm^3/h$), tendo em vista que esta tinha concentração inferior à da PSA e em relação à pressão, ambas precisariam ser comprimidas para atender aos requisitos de pressão desta operação.

[81,4:75]: Neste intervalo, a corrente de saída do tratamento com amina de alta pressão (*Amine*-HP) surge como mais uma opção que atende ao requisito de concentração. Por esta ser a corrente interna de menor concentração nesta condição de atender ao requisito, e tendo em vista que todas as opções (CCR, PSA e *Amine*-HP) necessitariam ser comprimidas, o critério da concentração foi determinante para a escolha da corrente *Amine*-HP, vazão de 452,83 $Nm^3/h$.

Operação 2'

Nesta operação, não existe nenhum mecanismo de escolha diferente dos explicados nos intervalos das operações anteriores.

[90:81,4] – 4137,74 $Nm^3/h$, corrente CCR.

[81,4:75] – 962,26 $Nm^3/h$, corrente *Amine*-HP.

Operações 3 e 3'

A alocação das correntes das operações 3 e 3' seguiu de forma bastante semelhante à indicada para as operações 2 e 2'.

A próxima etapa, após a construção do DFH, será definir a alimentação das PSA's e da planta de hidrogênio, a partir da distribuição das correntes da reforma e das unidades de tratamento com aminas, conforme a disponibilidade apresentada na Tabela 6.70.

| Vazão (Nm³/h) | Composição (%mol H₂) | 99,9 | | 99,0 | | | 92,0 | | | 90,0 | | | 81,4 | | | 75,0 | | | 62,0 | 51,0 | 32,0 | 24,0 | 0,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3000 | | | | | 0,00 | 210,00 | | 53,16 | 6,84 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | 2658,23 | | | 341,77 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 2658,23 | 1 | | | **0,00** | 210,00 | | 2658,23 | 60,00 | | 3000,00 | | | | | | | | | | | | |
| | 341,77 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10000 | | | | | 0,00 | 700,00 | | 177,22 | 22,78 | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | 8860,76 | | | 1139,24 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 8860,76 | 1.1 | | | **0,00** | 700,00 | | 8860,76 | 200,00 | | 10000,00 | | | | | | | | | | | | |
| | 1139,24 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 44000 | | | | | 0,00 | 3080,00 | | 779,75 | 100,25 | | 3784,00 | 0,00 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | 38987,34 | | | 5012,66 | | | 0,00 | | | | | | | | | | | | |
| | 38987,34 | 1' | | | **0,00** | 3080,00 | | 38987,34 | 880,00 | | **44000,00** | 3784,00 | | | | | | | | | | | |
| | 5012,66 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2400 | 452,83 | | | | | | | | | | 0,00 | 206,40 | | 124,62 | 28,98 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 1947,17 | | | 452,83 | | | | | | | | | |
| | 0,00 | 2 | | | | | | | | | 0,00 | 206,40 | | 1947,17 | 153,60 | | 2400,00 | | | | | | |
| | 1947,17 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5100 | 962,26 | | | | | | | | | | 0,00 | 438,60 | | 264,82 | 61,58 | | 663,00 | 0,00 | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 4137,74 | | | 962,26 | | | 0,00 | | | | | | |
| | 0,00 | 2' | | | | | | | | | **0,00** | 438,60 | | **4137,74** | 326,40 | | 5100,00 | 663,00 | | | | | |
| | 4137,74 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1280 | 241,51 | | | | | | | | | | 0,00 | 110,08 | | 66,46 | 15,46 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 1038,49 | | | 241,51 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | **0,00** | 110,08 | | 1038,49 | 81,92 | | 1280,00 | | | | | | |
| | 1038,49 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 220 | 41,51 | | | | | | | | | | 0,00 | 18,92 | | 11,42 | 2,66 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | 178,49 | | | 41,51 | | | | | | | | | |
| | | 2' | | | | | | | | | 0,00 | 18,92 | | 178,49 | 14,08 | | 220,00 | | | | | | |
| | 178,49 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

**Resumo geral**

| Corrente | Vazão (Nm³/h) | Composição (%mol H₂) |
|---|---|---|
| Amine_HP | 1698,11 | 51 |
| Amine_LP | 0,00 | 81,4 |
| PSA I | **50506,33** | 99,9 |
| ccr | **13795,56** | 92 |

Figura 6.22 – Diagrama de fontes de hidrogênio do cenário 1 (terceiro estudo de caso)

Tabela 6.70 – Disponblidade de correntes CCR e de tratamento de off gas cenário 1 (terceiro estudo de caso)

| Correntes | F (Nm³/h) | y (% mol $H_2$) | P (bar) |
|---|---|---|---|
| **CCR** | 59000 | 92,0 | 4,5 |
| ***Amine*-HP** | 8600 | 81,4 | 24,5 |
| ***Amine*-LP** | 7600 | 51,0 | 5,2 |

Para esta distribuição não há, a princípio, uma forma pré-definida ou orientações claras, ou seja, não existem heurísticas para a distribuição. Sendo assim, decidiu-se avaliar algumas diferentes formas de se fazer essa distribuição e analisá-las comparativamente, a partir de uma perspectiva, principalmente, econômica. Cada uma das formas analisada constituiu um respectivo cenário.

O primeiro passo desta distribuição foi analisar a alimentação da purificadora PSA II, definida como apresentada na Tabela 6.71. O modelo adotado para modelar a unidade foi o mesmo utilizado, e devidamente descrito, nos estudos de caso anteriores. Esta purificadora tem carga máxima de 50000 Nm³/h. A premissa neste primeiro cenário foi a de utilizar o máximo possível de corrente da reforma para alimentar esta purificadora, a qual deve operar também na sua máxima capacidade.

Tabela 6.71 – Parâmetros da PSA II no cenário 1 (terceiro estudo de caso)

| **PSA II** | α=0,90 | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F | 50000,00 | Nm³/s |
| | Cf | 90,98 | % mol $H_2$ |
| **Saída** | P | 40983,49 | Nm³/s |
| | Cp | 99,9 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 9016,51 | Nm³/s |
| | Cr | 50,45 | % mol $H_2$ |
| **Correntes Entrada** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** | |
| CCR | 46204,44 | 92,0 | |
| LP | 0,00 | 51,0 | |
| HP | 4795,56 | 81,4 | |

A vazão da CCR disponibilizada para a rede foi de 59000 Nm³/h, porém 13795,55 m³/h foram utilizados diretamente nas três unidades de processo (como pode ser observado no DFH), restando, portanto, 46204,66 Nm³/h, que foram direcionados para a PSA II. Foi necessária a complementação da alimentação da PSA II, sendo que a única opção possível

para tanto era a corrente de *Amine*-HP tendo em vista que esta purificadora possui uma restrição de composição mínima de corrente de entrada, de 80% mol $H_2$ como já citado anteriormente.

O próximo passo será definir como será a alimentação da PSA I. A restrição que se impõe será a do atendimento da necessidade de correntes da PSA's (99,9% mol $H_2$ de pureza) definida pelo DFH (50506,33 Nm³/h, conforme apresentado anteriormente). Estando esta vazão definida e já tendo a parcela de contribuição da PSA II (40983,49 Nm³/h), a vazão de entrada da PSA I estará definida, pois ela terá que ser suficiente para produzir 9522,84 Nm³/h de produto purificado com 99,9 % mol $H_2$.

A corrente de alimentação da PSA I, atendendo às restrições do problema, deve ser exclusivamente originada da planta de $H_2$. Retomando um ponto que foi aborda no capítulo 3, toda a UGH tem um sistema de purificação do gás reformado ($H_2$ e $CO_2$ são os principais componentes desse gás na entrada dessa etapa de purificação). As unidades de tecnologia mais antigas utilizam uma absorvedora de $CO_2$ que tem como resultado um gás final purificado com um teor na faixa 94-97% $H_2$, enquanto as unidades mais modernas utilizam a purificação por meio da PSA, que tem como vantagem a obtenção de um gás de pureza superior (>99% $H_2$). Nesse estudo de caso, a PSA I é dedicada aos gases que saem do forno reformador.

Neste momento, é importante considerar a segunda premissa deste cenário, que é utilizar o máximo de corrente de gases originados do tratamento de aminas em detrimento de gás natural. Desta forma, foi utilizada a função "*Atingir Meta*" do *Excel* para calcular qual seria a vazão de gás de purga de alimentação da planta de $H_2$ capaz de produzir uma corrente de reformado que ao ser purificada produziria uma vazão de 9522,84 Nm³/h (99,9% mol $H_2$) na PSA I.

Os valores de vazão e composição da corrente de saída da planta de $H_2$ foram calculados a partir das Equações 23 e 24. As Tabelas 6.72 e 6.73 apresentam respectivamente o *status* da PSA I e da planta de $H_2$.

Tabela 6.72 – Parâmetros da PSA I no cenário 1 (terceiro estudo de caso)

| **PSA I** | **α=0,90** | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F | 14479,94 | Nm³/s |
| | Cf | 73 | % mol $H_2$ |
| **Saída** | P | 9522,84 | Nm³/s |
| | Cp | 99,9 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 4957,10 | Nm³/s |
| | Cr | 21,32 | % mol $H_2$ |

Tabela 6.73 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 1 (terceiro estudo de caso)

| **Planta de $H_2$** | **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F *off* | 2632,72 | 51,00 |
| | F NG | 0,00 | 0,00 |
| | R PSA I | 0,00 | 21,32 |
| | R PSA II | 0,00 | 50,45 |
| **Saída** | F saída | 14479,94 | 73,00 |

Pode ser visto que a corrente de purga (*off gases* com teor de enxofre reduzido pelo tratamento com aminas) foi suficiente para atender à demanda da planta de $H_2$.

A Tabela 6.74 apresenta a composição da linha de gás combustível para esta rede. A Tabela 6.75 apresenta o *status* dos compressores da rede. Como última observação, a avaliação econômica será apresentada ao final da apresentação de todos os cenários.

Tabela 6.74 – *Status* do sitema de gás combustível cenário 1 (terceiro estudo de caso)

| **Gás combustível (GC)** | **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | CCR | 0,00 | 92,00 |
| | F off HP | 2106,33 | 81,40 |
| | F off LP | 4967,28 | 51,00 |
| | R PSA I | 4957,10 | 21,32 |
| | R PSA II | 9016,51 | 50,45 |
| **Saída** | GC | 21047,22 | 46,82 |

Tabela 6.75 – *Status* final da rede de compressores cenário 1 (terceiro estudo de caso)

| Compressores | F Min ($Nm^3/h$) | F Max ($Nm^3/h$) | Processo alimentado | Capacidade Utilizada ($Nm^3/h$) |
|---|---|---|---|---|
| **c1** | 54300 | 76000 | HC | 58698,11 |
| **c2** | 59000 | 63000 | Ccr | 59000 |
| **c3** | 9000 | 10000 | HDT | 9000 |
| **c4** | 0 | 0 | - | 0 |

É importante destacar que, seguindo a descrição da planta apresentada por Shahraki e Sardashti (2011), a corrente saturada em impurezas da PSA I (corrente R) deve ser direcionada para queima no forno da UGH, não sendo envolvida no cálculo do custo operacional.

**b) Cenário 2**

Neste cenário, serão adotadas as seguintes premissas:

i- Na alimentação da PSA II, a prioridade será o uso da totalidade de corrente de *Amine*-HP disponível, a qual deve ser complementada pela corrente da reforma catalítica.

ii- A planta de hidrogênio deve ser alimentada preferencialmente pela corrente da *Amine*-LP (da mesma forma como ocorreu no primeiro cenário).

O procedimento adotado foi muito semelhante, sendo as restrições consideradas as mesmas do primeiro cenário, alterando-se apenas as premissas. A análise da PSA II está apresentada na Tabela 6.76, enquanto a da PSA I na Tabela 6.77.

Tabela 6.76 – Parâmetros da PSA II no cenário 2 (terceiro estudo de caso)

| **PSA II** | α=0,90 | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F | 50000,00 | $Nm^3/s$ |
| | Cf | 90,54 | % mol $H_2$ |
| **Saída** | P | 40782,34 | $Nm^3/s$ |
| | Cp | 99,9 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 9217,66 | $Nm^3/s$ |
| | Cr | 49,11 | % mol $H_2$ |
| **Correntes Entrada PSAII** | **Vazão ($Nm^3/h$)** | **Composição (% mol $H_2$)** | |
| CCR | 43098,11 | 92 | |
| LP | 0,00 | 51 | |
| HP | 6901,89 | 81,4 | |

Tabela 6.77 – Parâmetros da PSA I no cenário 2 (terceiro estudo de caso)

| **PSA I** | α=0,90 | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F | 14785,79 | Nm³/s |
| | Cf | 73 | % mol $H_2$ |
| **Saída** | P | 9723,98 | Nm³/s |
| | Cp | 99,9 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 5061,80 | Nm³/s |
| | Cr | 21,32 | % mol $H_2$ |

Os *status* da planta de $H_2$, do sistema de gás combustível e dos compressores da rede estão apresentados respectivamente nas Tabelas 6.78, 6.79 e 6.80.

Tabela 6.78 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 1 (terceiro estudo de caso)

| **Planta de $H_2$** | **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **y (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F *off gas* | 2688,32 | 51,00 |
| | F NG | 0,00 | 0,00 |
| | R PSA I | 0,00 | 21,32 |
| | R PSA II | 0,00 | 50,45 |
| **Saída** | F saída | 14785,78 | 73,00 |

Tabela 6.79 – *Status* do sitema de gás combustível cenário 2 (terceiro estudo de caso)

| **Gás combustível (GC)** | **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **y (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| Entrada | CCR | 2106,33 | 92,00 |
| | F off HP | 0,00 | 81,40 |
| | F off LP | 4911,67 | 51,00 |
| | R PSA I | 5061,80 | 21,32 |
| | R PSA II | 9217,66 | 50,45 |
| Saída | GC | 21297,46 | 47,18 |

Tabela 6.80 – *Status* final da rede de compressores cenário 2 (terceiro estudo de caso)

| **Compressores** | **F Min (Nm³/h)** | **F Máx (Nm³/h)** | **Processo alimentado** | **Capacidade Utilizada (Nm³/h)** |
|---|---|---|---|---|
| **c1** | 54300,00 | 76000,00 | HC | 58698,11 |
| **c2** | 59000,00 | 63000,00 | ccr | 59000,00 |
| **c3** | 9000,00 | 10000,00 | HDT | 9000,00 |
| **c4** | 0,00 | 0,00 | - | 0,00 |

### c) Cenário 3

Neste terceiro cenário, a premissa adotada foi a de utilizar na planta de $H_2$ uma vazão correspondente a totalidade disponível do tratamento de amina de baixa pressão (7600 Nm³/h), sem utilizar gás natural. Nesse estudo, o ponto de partida passa a ser, portanto, a planta de $H_2$ e não a PSA II, como ocorreu nos estudos anteriores. O *status* da planta de $H_2$, PSA I e PSA II estão apresentados nas Tabelas 6.81, 6.82 e 6.83.

Tabela 6.81 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 3 (terceiro estudo de caso)

| **Planta de $H_2$** | **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F *off* | 7600 | 51,00 |
| | F NG | 0 | 0 |
| | R PSA I | 0 | 21,32 |
| | R PSA II | 0 | 50,45 |
| **Saída** | Fsaída | 41800 | 73,00 |

Tabela 6.82 – Parâmetros da PSA I no cenário 3 (terceiro estudo de caso)

| **PSA I** | α=0,90 | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F | 41800 | Nm³/s |
| | Cf | 73 | % mol $H_2$ |
| **Saída** | P | 27490,09 | Nm³/s |
| | Cp | 99,9 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 14309,90991 | Nm³/s |
| | Cr | 21,32368421 | % mol $H_2$ |

Tabela 6.83 – Parâmetros da PSA II no cenário 3 (terceiro estudo de caso)

| **PSA II** | α=0,90 | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F | 28564,81 | Nm³/s |
| | Cf | 89,44 | % mol $H_2$ |
| **Saída** | P | 23016,24 | Nm³/s |
| | Cp | 99,90 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 5548,57 | Nm³/s |
| | Cr | 46,04 | % mol $H_2$ |
| **Correntes de entrada PSA II** | | | |
| **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** | |
| CCR | 21662,92 | 92,00 | |
| LP | 0,00 | 51,00 | |
| HP | 6901,89 | 81,40 | |

Pode-se perceber, em relação aos dois cenários anteriores, uma redução na corrente de reforma destinada para a PSA II (e consequentemente de capacidade da purificadora) tendo em vista a maior produção de hidrogênio na planta de $H_2$ e consequentemente o aumento da parcela de contribuição da PSA I na direção de atingir a vazão requerida de 50506,33 Nm³/h de corrente com 99,9% de pureza, conforme indicado pelo DFH.

Os *status* da linha de gás combustível e dos compressores da rede estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 6.84 e 6.85.

Tabela 6.84 – *Status* do sitema de gás combustível cenário 3 (terceiro estudo de caso)

| **Gás combustível (GC)** | **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | CCR | 23541,52 | 92,00 |
| | F *off* HP | 0,00 | 81,40 |
| | F *off* LP | 0,00 | 51,00 |
| | r PSA I | 0,00 | 21,32 |
| | r PSA II | 5548,57 | 50,45 |
| **Saída** | GC | 29090,09 | 83,23 |

Pode-se perceber um aumento muito considerável da vazão corrente de reforma indo para a corrente de gás combustível, o que será considerado na avaliação econômica, uma vez que é atribuído um valor a ser descontado dos custos operacionais, em função da vazão e concentração em $H_2$ da corrente de gás combustível.

Tabela 6.85 – *Status* final da rede de compressores cenário 3 (terceiro estudo de caso)

| **Compressores** | **F Min (Nm³/h)** | **F Máx (Nm³/h)** | **Processo alimentado** | **Capacidade Utilizada (Nm³/h)** |
|---|---|---|---|---|
| **c1** | 54300 | 76000 | HC | 58698,11 |
| **c2** | 59000 | 63000 | CCR | 59000 |
| **c3** | 9000 | 10000 | HDT | 9000 |
| **c4** | 0 | 0 | - | 0 |

### d) Cenário 4

Neste cenário, serão levadas em consideração as seguintes premissas:

i- Será levada em consideração uma questão técnica. O uso de corrente de tratamento de amina, na alimentação da planta de $H_2$ foi limitado a 50% da vazão total de entrada, que será composta, portanto, de 50% de gás natural. Apesar de ser feito o tratamento com aminas, que reduz o teor de enxofre da corrente do gás de purga, e por conseguinte, melhora a questão da viabilidade técnica do uso de gás de purga no forno da reforma a vapor (planta de $H_2$), outras modificações ainda seriam necessárias para adaptar a UGH para recebimento de ua carga composta de 100% de off gas, decidiu-se, portanto,levar em consideração um cenário com esta premissa.

ii- Neste cenário, será considerada uma vazão de alimentação da planta de $H_2$ no valor de 4000 $Nm^3/h$ (escolha livre baseada apenas nos valores observados nos casos anteriores), e também o uso da totalidade da corrente do tratamento de amina de alta pressão na PSA II (6901,86 $Nm^3/h$).

As Tabelas 6.86, 6.87 e 6.88 apresentam respectivamente os *status* da planta de $H_2$, PSA I e PSA II.

Tabela 6.86 – *Status* da planta de $H_2$ cenário 4 (terceiro estudo de caso)

| **Planta de $H_2$** | **Correntes** | **Vazão ($Nm^3/h$)** | **Composição (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F off | 2000,00 | 51,00 |
| | F NG | 2000,00 | 0,00 |
| | R PSA I | 0,00 | 21,32 |
| | R PSA II | 0,00 | 50,45 |
| **Saída** | Fsaída | 20000,00 | 74,35 |

Tabela 6.87 – Parâmetros da PSA I no cenário 4 (terceiro estudo de caso)

| **PSA I** | α=0,90 | | |
|---|---|---|---|
| Entrada | F | 20000 | $Nm^3/s$ |
| | Cf | 74,35 | % mol $H_2$ |
| Saída | P | 13396,40 | $Nm^3/s$ |
| | Cp | 99,9 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 6603,60 | $Nm^3/s$ |
| | Cr | 22,52 | % mol $H_2$ |

Tabela 6.88 – Parâmetros da PSA II no cenário 4 (terceiro estudo de caso)

| **PSA II** | α=0,90 | | |
|---|---|---|---|
| **Entrada** | F | 45569,16 | Nm³/s |
| | Cf | 90,39 | % mol $H_2$ |
| **Saída** | P | 37109,94 | Nm³/s |
| | Cp | 99,90 | % mol $H_2$ (fixa) |
| | R | 8459,23 | Nm³/s |
| | Cr | 48,69 | % mol $H_2$ |
| **Correntes de entrada PSA II** | | | |
| **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** | |
| CCR | 38667,27 | 92,00 | |
| LP | 0,00 | 51,00 | |
| HP | 6901,89 | 81,40 | |

O *status* da produção gás combustível está apresentado na Tabela 6.89. Em relação aos compressores da rede, não houve alteração em relação às respectivas tabelas das operações anteriores.

Tabela 6.89 – Status do sitema de gás combustível cenário 4 (terceiro estudo de caso)

| **Gás combustível (GC)** | **Correntes** | **Vazão (Nm³/h)** | **Composição (% mol $H_2$)** |
|---|---|---|---|
| Entrada | CCR | 6537,17 | 92,00 |
| | F *off* HP | 0,00 | 81,40 |
| | F *off* LP | 5600 | 51,00 |
| | R PSA I | 0,00 | 21,32 |
| | R PSA II | 8459,23 | 50,45 |
| Saída | GC | 20596,40 | 66,07 |

### 6.3.4. Análise Econômica dos Cenários

Este item será destinado à análise econômica conjunta dos cenários avaliados ao longo deste estudo de caso. O parâmetro de comparação será o TAC (*Total Anual Cost*, ou custo total anual).

A equação que define o TAC está apresentada a seguir. Nesta equação, está presente o termo de novos equipamentos que englobam equipamentos e tubulações, porém os custos de tubulações foram desconsiderados na análise desta Dissertação, e não há a inserção de novos equipamentos em nenhuma das redes propostas ao logo dos cenários e nem no trabalho de Shahraki e Sardashti (2011).

$$\mathbf{TAC} = \left(\mathbf{C_{H_2}} + \mathbf{C_{energia}} - \mathbf{C_{GC}}\right)\mathbf{t} + \mathbf{A_f}\left(\sum_{\mathbf{i \epsilon I_{new}}} \mathbf{C_{novo\ equipamento}}\right)$$

(25)

Onde:

$t$ = tempo de operação anual = 8200 horas

$A_f$ = taxa percentual de juros anual

$C_{H_2}$ = custo do hidrogênio consumido, calculado pela equação:

$$C_{H_2} = \left(\delta_1 \beta_1 F_{NG} + \delta_2 \beta_2 F_{off\ gas}\right) \quad (26)$$

Onde:

$\beta_1$ = fator de rendimento de produto da reforma a vapor a partir de gás natural

$\beta_2$ = fator de rendimento de produto da reforma a vapor a partir de gás de purga

$\delta_1$ = custo do hidrogênio produzido a partir de gás natural = US$0,08/nm³ (valor adotado por Shahraki e Sardashti , 2011).

$\delta_2$ = custo do hidrogênio produzido a partir de gás de purga (amina) = US$0,06/Nm³ (valor adotado por Shahraki e Sardashti, 2011).

$F_{NG}$ = vazão de gás natural entrante no forno da planta de $H_2$

$F_{off\ gas}$ = vazão de gás de purga entrante no forno da planta de $H_2$

Em relação à valoração do gás combustível o critério adotado foi o mesmo apresentado no segundo estudo de caso, sendo que a Equação 16 é utilizada no cálculo. A diferença ficou por conta do valor adotado para o custo por unidade de poder calorífico do gás combustível ($e_{GC}$), para o qual foi utilizado o valor apresentado por Shahraki e Sardashti (2011).

$e_{GC}$ = 0,004 US$/MJ

Em relação ao custo de energia ($C_{\mathbf{energia}}$), o cálculo se deu da mesma forma como foi mostrado no segundo estudo de caso, com a aplicação das Equações 17 e 18. A diferença ficou por conta do custo do kWh consumido ($e_{energia}$), que foi adotado como sendo igual ao utilizado por Shahraki e Sardashti (2011).

$e_{energia}$= 0,08 US$/kWh

## 6.4. Análise dos Resultados – Estudo de Casos 3

A primeira intenção era comparar os resultados calculados para cada cenário com os da rede original e das redes otimizadas apresentadas por Shahraki e Sardashti (2011), no entanto, houve uma dificuldade devido ao fato de alguns parâmetros relacionados ao calculo do custo da energia não terem sido apresentados. Foi possível observar, ainda, que na composição do TAC apresentada por Shahraki e Sardashti (2011), a parcela referente ao gás combustível foi somada ao custo ao invés de ser descontada como previa o modelo econômico adotado pelo autor , o qual foi utilizado nesta Dissertação (Equação 25).

Adicionalmente, percebeu-se que apesar da corrente da reforma ter sido apresentada como uma corrente de vazão normal de 59000 $Nm^3/h$ com um pico máximo de 65000 $Nm^3/h$ (Tabela 6.63), nas redes otimizadas apresentadas no artigo houve a redução da sua vazão para valores abaixo de 59000 $Nm^3/h$, mas sem considerar a diferença como uma fonte para a linha de gás combustível. Considerando que a reforma catalítica é independente da rede de hidrogênio, pois tem a corrente rica em hidrogênio apenas como subproduto (sua operação não é função da demanda de hidrogênio e sim de nafta reformada), acredita-se que o excedente da corrente deve ser considerado como gás combustível, como ocorreu nos diversos cenários analisados e foi mostrado no esquema da rede original, no início da análise.

Tendo em vista estas ponderações que dificultaram uma comparação entre os resultados da análise econômica das duas metodologias, partiu-se para fazer uma comparação apenas entre os cenários e também com a rede original, uma vez que o artigo forneceu dados suficientes para a realização de uma análise econômica idêntica à realizada para os diversos cenários. Perde-se com isso a comparação entre as metodologias, em contrapartida, haverá uma indicação, utilizando o DFH, da rede com o melhor resultado econômico e a comparação com a rede original.

Os parâmetros para cálculo da energia consumida em cada compressor estão apresentados na Tabela 6.90. As parcelas que compõem o custo operacional em cada cenário estudado podem ser observadas na Tabela 6.91.

Tabela 6.90 – Parâmetros para o calculo do consumo de energia da rede (terceiro estudo de caso)

| Parâmetros | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pref | 1 | atm | ρo /ρ | 1 | |
| Tref | 298,15 | K | $\gamma$ | 1,4 | |
| R | 8,21E-05 | atm*m³/(K*mol) | $\Delta H_{c,H_2}$ | 285,8 | kJ/mol |
| Cp | 28,40 | J/(mol*°C) | $\Delta H_{c,CH_4}$ | 890,3 | kJ/mol |
| $\eta$ | 0,85 | | | | |

Tabela 6.91 – Custo total de operação anual (TAC) para todos os cenários estudados (terceiro estudo de caso)

| Redes | $c_{H_2}$ (MMUS$/ano) | $C_{energia}$ (MMUS$/ano) | $C_{gás\ combustível}$ (MMUS$/ano) | $C_{novos\ equipamentos}$ (MMUS$/ano) | TAC (MMUS$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Original** | 26,27 | 6,49 | 20,84 | 0,00 | 11,22 |
| **Primeiro cenário** | 7,12 | 6,78 | 12,08 | 0,00 | 1,83 |
| **Segundo cenário** | 7,27 | 6,78 | 12,11 | 0,00 | 1,95 |
| **Terceiro cenário** | 20,57 | 6,78 | 15,10 | 0,00 | 12,25 |
| **Quarto cenário** | 11,32 | 6,78 | 14,06 | 0,00 | 4,04 |

Os resultados apontam para uma redução acentuada dos custos anuais no primeiro e segundo cenários. No terceiro, houve um aumento do TAC em relação à rede original, enquanto no quarto, houve uma redução menos acentuada quando comparados com os dois primeiros cenários.

Uma análise mais específica demonstra a importância de utilizar ao máximo a capacidade da PSA II, preferencialmente com o uso de toda a corrente da CCR disponível, o que teve impacto positivo na planta de $H_2$ com a redução do consumo de *off gas*/NG, que foi a estratégia adotada no primeiro cenário. O segundo cenário foi uma variação razoavelmente sutil do primeiro tentando priorizar a corrente de purga na PSA em detrimento da corrente de reforma, o que aumentou o consumo de hidrogênio, como era esperado, mas sem surtir uma melhora no ganho com gás combustível que o compensasse.

A direção de focar na planta de $H_2$, com o uso de todo o gás de purga, para folgar a PSA II apresentada no terceiro cenário se mostrou bastante ineficaz. No quarto cenário, que fixou uma vazão na planta de $H_2$ intermediária entre o primeiro e o terceiro cenários

apresentou também um resultado que ficou no meio do caminho entre a melhor e a pior estratégia.

Para avaliar o impacto somente da alimentação, foi feita uma análise de sensibilidade, na qual o melhor caso sofreu duas variações: a primeira com a substituição parcial de 100% *off gas* para 50% NG / 50% *off gas* e a segunda com a substituição total por gás natural. Os resultados se encontram na Tabela 6.92.

Tabela 6.92 – Análise de sensibilidade do custo total de operação anual (TAC) do primeiro cenário (terceiro estudo de caso)

| **Redes** | $c_{H_2}$ **(MMUS$/ano)** | $C_{energia}$ **(MMUS$/ano)** | $C_{gás\ combustível}$ **(MMUS$/ano)** | $C_{novos\ equipamentos}$ **(MMUS$/ano)** | **TAC (MMUS$)** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Primeiro cenário (100% *off gas*)** | 7,12 | 6,78 | 12,08 | 0,00 | 1,83 |
| **Análise Sensibilidade Primeiro cenário (100% NG)** | 9,12 | 6,78 | 14,13 | 0,00 | 1,77 |
| **Análise Sensibilidade Primeiro cenário (50% NG/50% *off gas*)** | 8,04 | 6,78 | 13,02 | 0,00 | 1,80 |

Os resultados apontam para uma redução no custo (redução do ganho) de US$ 0,06 MM e US$ 0,03 MM anuais, respectivamente para os casos 100% NG e 50% *off gas* / 50% NG em relação ao caso base de 100% *off gas*. Na prática, não se observou diferença significativa. O ganho em termos de custo de hidrogênio obtido com o uso de uma matriz 100% *off gas* foi comprometido pela redução no desconto do custo do gás combustível. Esses resultados mostram que nem mesmo houve um ganho econômico em se utilizar o *off gas* na alimentação da planta, o qual poderia provocar uma discussão se o mesmo compensaria as questões técnicas relacionadas à mudança da alimentação do forno.

É importante destacar, no entanto, que esta questão é fortemente conjuntural, sendo impactada diretamente pela relação de preços entre as duas matérias primas. Também vale ressaltar que se trata de uma análise para um *layout* de planta específico, a qual possui, por exemplo, parâmetros $\beta_1$ e $\alpha_1$ próprios e que, portanto, suas conclusões não devem ser generalizadas. É importante destacar que o DFH se mostrou capaz de analisar a situação, cabendo fazer as alterações nos parâmetros em cada caso.

Para complementar a análise, foi feita uma avaliação em um cenário de menor disponibilidade de gás da CCR. Simulou-se um novo cenário (primeiro cenário modificado),

com a redução da disponibilidade da vazão da reforma catalítica, que passou a ter uma vazão de saída de 49000 Nm³/h. Adicionalmente, o cenário original foi reanalisado considerando a mesma mudança. A justificativa da escolha do novo valor se deve ao fato de ter sido este o valor utilizado da corrente CCR na rede original (10000 Nm³/h foram desviados para a corrente de gás combustível), conforme pode ser visto na Figura 6.21.

Além dos cenários modificados, propôs-se fazer uma nova análise de sensibilidade para o primeiro cenário modificado, no que se refere à alimentação do forno, nos mesmos moldes da anterior: considerando que o cenário modificado previa uma alimentação 100 % *off gas*, foram feitas duas análises adicionais, uma com alimentação 50% gás natural (NG, em inglês) / 50% *off gas* e a outra com 100% de gás natural. Os dados dessa análise se encontram na tabela 6.93.

Em relação à redução da disponibilidade de corrente da CCR, percebe-se, como esperado, um impacto considerável no TAC, sendo que para o primeiro cenário a modificação teve um impacto maior, de US$ 8,35 MM, enquanto a rede original teve um incremento de US$ 5,18 MM, o que demonstra a importância da reforma catalítica enquanto fonte de $H_2$. Essa diferença no peso da redução para os dois cenários pode ser explicada pelo papel *fundamental* que a corrente de CCR exerceu no primeiro cenário permitindo o uso pleno da capacidade de tratamento da PSA II, o que não ocorria na planta original que não utilizava 10000 Nm³/h que eram desviados para a rede de gás combustível. Pode-se dizer que o uso creditado à corrente da reforma no primeiro cenário agregava mais valor à corrente em comparação com o cenário original da planta.

Em relação à análise de sensibilidade, as conclusões não se alteraram, permanecendo a discussão de uma possível troca da matriz de alimentação da UGH, ao menos na planta estudada, sem amparo econômico, tende em vista a comparação dos custos operacionais totais obtidos com a análise econômica realizada.

Tabela 6.93 – Custo total anual do primeiro cenário modificado e a análise de sensibilidade (terceiro estudo de caso)

| **Redes** | $c_{H_2}$ **(MMUS$/ano)** | $C_{energia}$ **(MMUS$/ano)** | $C_{gás\ combustível}$ **(MMUS$/ano)** | $C_{novos\ equipamentos}$ **(MMUS$/ano)** | **TAC (MMUS$)** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Primeiro cenário modificado (100% *Off Gas*)** | 12,17 | 6,78 | 8,73 | 0,00 | 10,22 |
| **Análise Sensibilidade Primeiro cenário modificado (50% NG/50%*OffGas*)** | 13,74 | 6,78 | 10,34 | 0,00 | 10,18 |
| **Análise Sensibilidade Primeiro cenário modificado (100% NG)** | 15,59 | 6,78 | 12,24 | 0,00 | 10,13 |
| **Original modificada** | 26,27 | 6,49 | 16,36 | 0,00 | 16,40 |

# Capítulo 7. Conclusões e Recomendações

Observa-se uma perspectiva, a médio e longo prazo, do uso intensivo do hidrogênio como vetor energético. Vantagens como a produção de água na queima e a capacidade de armazenar energia são os principais motivadores de estudos e investimentos para dar a base necessária para estruturar, no futuro, a economia do hidrogênio em detrimento da economia baseada em recursos fósseis.

Em um cenário bastante real e atual, foi possível verificar que hidrogênio vem ganhando destaque acentuado como insumo na indústria de refino de petróleo. Legislações ambientais gradativamente mais restritas, processamento de petróleos mais pesados, busca por maior rendimento de produtos de maior valor agregado são as principais forças motrizes deste processo de aumento da utilização do $H_2$ nas operações de refino.

Para orientar as conclusões serão utilizados como fio condutor os objetivos desta Dissertação, traçados no segundo capítulo.

i. Atualizar o panorama referente aos assuntos pertinentes à integração de processos visando à otimização de redes de hidrogênio, por meio de uma pesquisa bibliográfica de forma a cobrir os avanços e tendências nos últimos anos;

Nesse contexto, o consumo do hidrogênio passa a ser um item de impacto considerável nos custos operacionais e por consequência no lucro das refinarias. O uso racional deste insumo transpassa o consumo individual de cada unidade e atinge a rede de hidrogênio como um todo com oportunidades de se explorar possíveis sinergias, de forma semelhante com o que aconteceu com a água e energia (trocadores de calor). Diversos estudos a partir dos anos 2000 foram localizados na literatura sobre o assunto, ressaltando-se que nos últimos anos o fluxo de artigos publicados se mantém elevado.

Para tratar do tema, os estudos publicados vêm utilizando basicamente dois caminhos: técnicas baseadas em regras práticas e um instrumental matemático simplificado ou então a utilização de programação matemática.

Na revisão bibliográfica ficou claro que os métodos matemáticos ganharam bastante força com um maior número de publicações nos últimos anos. Métodos gráficos/algébricos

heurísticos também vêm sendo publicados, buscando avançar em uma direção muito parecida com o que se objetivou fazer nesta Dissertação para o DFH: aumentar a robustez da análise econômica, e sobretudo, incluir restrições físicas como a pressão das correntes (e consequentemente a rede de compressores), mas evitando perder a sua simplicidade quando comparado aos métodos de programação. Essa complexidade dos métodos matemáticos fica evidente quando se observa o artigo de Khajehpour *et al.* (2010) que buscou simplificar a superestrutura adotando algumas heurísticas.

Em seguida foi proposto o primeiro estudo de caso que teve como meta:

ii. Retomar um exemplo abordado em Borges (2009) de forma a avaliar o impacto da variação da vazão a ser purificada na rede na minimização do consumo de hidrogênio;

A intenção do primeiro estudo de caso foi fazer uma avaliação mais ampla das possibilidades da rede, em relação à regeneração de corrente. A análise desta rede foi iniciada por Borges (2009), que propôs inicialmente o DFH e mostrou a possibilidade do DFH levar em conta a presença de regeneradores, porém não avaliou variações na vazão a ser purificada e os seus possíveis impactos.

A primeira etapa desse estudo de caso visou avaliar a melhor corrente a ser purificada. Foi possível notar que a escolha da corrente de 70% foi mantida mesmo quando a vazão a ser purificada foi alterada consideravelmente (de 102,5 para 37 mol/s). A variação mostrou que a solução de mínimo custo operacional (COp) foi obtida em uma vazão inferior à estudada inicialmente por Borges (2009). Foi possível observar o comportamento das curvas de custo operacional em função da vazão purificada e do custo relativo unitário entre as diferentes fontes (CR). Essa análise em uma faixa ampla de CR's é importante, pois é uma espécie de análise de sensibilidade. Os resultados mostram que a purificação é um parâmetro sensível, pois causa impacto considerável no consumo de hidrogênio da rede.

Pode-se perceber que comparando o método proposto por Ng *et al.* (2009ª) e o DFH,. ambos apontaram a fração de 75% entre os dois custos (externo e interno) como uma espécie de *break even* (ou ponto de equilíbrio) da decisão de instalação de uma PSA. As melhores soluções de rede propostas por cada método têm perfis diferentes, no que se refere a vazão a ser purificada e o consumo mínimo de hidrogênio, no entanto apresentam uma diferença relativa de COp aceitável, em uma ampla faixa de CR's. As redes indicadas pelos dois

métodos são diferentes, não há duvida, mas considerando que foi adotado um critério objetivo para definir a melhor rede (o custo de operação, COp), pode-se dizer que as duas possuem um desempenho bastante próximo.

O DFH se mostrou capaz, não de analisar todas as possibilidades de purificação (um método heurístico não seria capaz de testar todas as vazões possíveis), mas sim de fazer uma varredura de uma faixa extensa, através da análise de algumas vazões pontuais, de forma a permitir uma indicação clara da direção da solução ótima. Isto, através do uso de um instrumental relativamente simples, e que tem variações muito pequenas entre os diferentes cenários de vazão a ser purificada, ou seja, fazer o estudo de várias vazões não implica em uma análise complexa.

Em seguida foi apresentado o segundo estudo de caso, o qual teve como meta atingir os seguintes objetivos:

iii. Avaliar e revisar as regras heurísticas que embasam a metodologia e se necessário propor mudanças pertinentes;
iv. Implementar uma avaliação econômica mais robusta de forma a permitir avaliar o desempenho das redes pelo critério do menor custo total em detrimento do consumo mínimo de hidrogênio;
v. Inserir no modelo a restrição da pressão das correntes como um dos requisitos dos processos, de forma a evitar que se desrespeite o gradiente de pressão necessário para que ocorra o escoamento na entrada das unidades. Com isso, o modelo terá maior aderência física;

Em relação à metodologia, o ponto de partida foi o arcabouço definido por Borges (2009), o que incluía um conjunto de heurísticas. Em termos de heurísticas, a mudança proposta é de que a orientação de escolha das correntes terá uma segunda condição relacionada ao gradiente de pressão entre corrente e processo, o qual deverá ser respeitado exceto nos casos onde não haja opção, o que forçosamente levará ao uso da capacidade de compressão da rede. Esta segunda condição não estava prevista no algoritmo proposto por Borges (2009).

Também foram acrescentadas duas novas etapas à metodologia. A primeira é a montagem da tabela de requisitos. Esta foi uma proposta realizada buscando primeiro

sistematizar e organizar melhor as informações, proporcionando uma rápida visualização do atendimento ou não dos requisitos de pressão e concentração de cada processo, além de facilitar ajustes pontuais em cada processo.

A tabela de requisitos é o subsídio para que seja feita a distribuição das correntes pelos compressores disponíveis e/ou a definição de aquisição de uma nova máquina, a depender da necessidade. Esta distribuição também possui algumas heurísticas que foram propostas por este trabalho.

Além da aderência física, a consideração da pressão permitiu que se avaliasse de maneira mais profunda a rede de compressores, seu consumo de energia, e o custo de capital associado a novas maquinas. Com isso a função objetivo não foi mais o consumo de hidrogênio, mas sim o custo total. E a avaliação econômica adotada no segundo estudo de caso foi a mesma adotada por diversos estudos que utilizam métodos baseados em programação matemática. A falta de uma avaliação econômica robusta era uma crítica recorrente aos métodos heurísticos. A evolução desta avaliação econômica fica muito clara ao comparar o primeiro e o segundo estudos de caso, quando se observa a inclusão do custo de capital e operacional relacionados ao conjunto de compressores definido para a rede.

O método DFH procura ter como principal aliado a simplicidade de aplicação quando comparado aos métodos de programação computacional. É inegável que o método ganhou muito em aderência física com a consideração da pressão, uma vez que se trata de uma restrição importante para a distribuição das correntes, mas também deve ser reconhecido que o método se tornou de aplicação mais complexa sem, contudo, se comparar aos métodos de programação matemática, uma vez que ganhou novas etapas como a montagem da tabela de requisitos de cada processo (os quais precisam ser atendidos, o que gera a necessidade de ajustes), a alocação das correntes pelos compressores e os ajustes pontuais de cada processo em função de uma eventual mistura de correntes de diferentes composições na entrada dos compressores.

O terceiro estudo de caso teve por objetivo:

vi. Inserir a unidade geradora de hidrogênio (UGH) no modelo de forma a modelar a sua alimentação. Discutir o uso de gases de purga dos processos para alimentar a UGH.

No terceiro estudo de caso, foi avaliada a questão da alimentação da unidade geradora de hidrogênio. Este aspecto se mostrou relevante pela possibilidade de haver uma vantagem econômica com o uso de gases de purga e/ou residuais das unidades de processo e purificadoras como carga da UGH.

A conclusão apontou que para a rede estudada e as condições de preço unitário do gás natural e do gás combustível não seria vantajoso economicamente processar gás residual na UGH. Além da questão econômica, há de se considerar a questão técnica, a qual indica que são necessárias adaptações na planta de $H_2$ para que possa processar gases residuais. No entanto, este resultado não invalida a análise até mesmo por que a intenção era justamente fazer a avaliação, e mostrar uma forma de utilização do DFH considerando este tipo de unidade. Cabe ressaltar que esta análise é bastante específica de cada planta e do cenário de preços utilizado.

Esta Dissertação não tinha a pretensão de esgotar o tema, mas sim dar prosseguimento ao trabalho iniciado por Borges (2009) aperfeiçoando o método DFH e valorizando sua aplicação a estudos de caso em refinarias de petróleo.

Alguns pontos de melhorias podem ser propostos para próximos trabalhos, como a inclusão de multicomponentes, o que aumentaria ainda mais a aderência física do método. É importante ter em mente que um método heurístico tem como vantagem principal a simplicidade e que não naturalmente o aumento das restrições tornará o método mais complexo, como já foi possível observar neste trabalho, com a pressão. Desta forma, a inclusão de restrições adicionais deve ser avaliada frente à perda de simplicidade e rapidez de aplicação que causaria. No caso da pressão, a avaliação final desta Dissertação é que o ganho de aderência física é elevado, além da melhora da robustez da análise econômica, compensado o aumento da complexidade de aplicação que ocorreu.

Permaneceu uma lacuna em relação à taxa de transferência de massa de hidrogênio. O DFH permaneceu considerando uma taxa de transferência de massa linear. Existe a consciência de que esta consideração pode não ser a mais adequada, mas ao mesmo tempo a busca por modelos específicos para cada reator (hidroprocessamento e hidrocraqueamento) se mostrou, em uma análise superficial, complexa e com poucos modelos consolidados. Além disso, a inserção de diferentes modelos cinéticos, e a variação da taxa de transferência de massa em cada intervalo de concentração, à semelhança do que foi discutido para inclusão de novas restrições, poderia comprometer demais a simplicidade do método. No entanto, alguma

evolução neste sentido pode ter uma relação custo (perda de simplicidade) x benefício (ganho de aderência física) interessante, podendo motivar novos trabalhos.

Adicionalmente, pode-se colocar que o DFH poderia ser aplicado a outros setores como o petroquímico e o de fertilizantes, ou a casos mais complexos com redes de hidrogênio integradas em complexos petroquímicos, o que também poderia ser avaliado em futuros trabalhos.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


Agrawal, V., Shenoy, U. V., Unified Conceptual Approach to Targeting and Design of Water and Hydrogen Networks, *American Institute of Chemical Engineers* (2005).

Ahmad, M. I., Zhang, N., Jobson, M., Modelling and optimisation for design of hydrogen networks for multi-period operation, *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 889-899.

Alhajri, I., Integration of Hydrogen and $CO_2$ Management within Refinery Planning. Tese de Doutorado, Chemical Engineering Waterloo, Ontario (2008).

Alves, J. J., Towler, G. P., Analysis of Refinery Hydrogen Distribution Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5759-5769.

Araújo, M. A., dos Santos, A.C. B., Lage, D. F. S., Apostila de Hidrorrefino do Curso de Formação de Engenheiro de Processamento da PETROBRAS, dezembro de 2011.

Baade, W. F., Snyder, G. D., Abrardo, J. M., Generate hydrogen for reformulated gasoline and clean diesel requirements, *Hydrocarbon Processing* (1993) 77-84.

Ball, M., Wietschelb, M., The future of hydrogen - Opportunities and challenges, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 615-627.

Borges, J. L., Diagrama de fontes de hidrogênio. Dissertação de Mestrado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química – UFRJ (2009).

Borges, J. L., Pessoa, F. L. P., QUEIROZ, E. M., Hydrogen Source Diagram: A Procedure for Minimization of Hydrogen Demand in Petroleum Refineries. *Industrial & Engineering* Chemistry Research 51 (2012) 12877-12885.

Brasil, N. I., Araújo, M.A.S., de Souza, E.C.M., Processamento de Petróleo e Gás, Editora LTC 2012 Rio de Janeiro.

Brasil, N. I., Introdução à Engenharia Química, 2ª edição, Interciência 2004 Rio de Janeiro.

Broadhurst, P., Cotton, B. J, Vasuveda, A., Catalyst - Feed for Thought - Hydrocarbon Processing 2004.

Broadhurst, P., Cotton, B. J., Taking Feedstock - Hydrocarbon Processing 2005.

Bussieck, M. R., Pruessner, A., Mixed-Integer Nonlinear Programming (2003).
Disponível em: http://www.gamsworld.eu/minlp/siagopt.pdf

Castro, P., Matos, H., Fernandes, M.C., Nunes, C. P., Improvements for mass-exchange networks design, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 1649-1665.

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). Hidrogênio energético no Brasil – Subsídios para políticas de competitividade. Série Documentos Técnicos, nº 7 (2010).

Chlapik, K., Slepm, B., Alternative Lower Cost Feedstock for Hydrogen Production, Encontro NRA 2004, Texas, USA.

Cruz, F. E. Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica –
Universidade de São Paulo (2010).

Davis, R. A., Patel, N. M., Refinery Hydrogen Management, *PTQ SPRING 2004 –Refining*.

Ding, Y., Feng, X., Khim, H., Optimization of hydrogen distribution systems with pressure constraints, *Journal of Cleaner Production* 19 (2011) 204-211.

Dragomir, R., Morrow, J., Panuccio, G., Technologies for improved refinery gas utilization. Encontro NPRA 2010, Phoenix.

El-Halwagi, M. M., Gabriel, F., Harell, D., Rigorous graphical targeting forresource conservation via material recycle/reuse networks. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 4319-4328.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Balanço Energético Nacional 2012 – Síntese do Relatório Final, ano base 2011.

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* 16 (2008) 1755-1763.

Foo, D. C. Y., Manan, Z. A., Setting the Minimum Utility Gas Flowrate Targets Using Cascade Analysis Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5986-5995.

Foster, M. G. S., Araújo, S. C. S., Silva, M. J., Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), Ministério de Minas e Energia (2005).

Gomes, J. F. S., Procedimento para a minimização de efluentes aquosos. Dissertação de Mestrado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química –
UFRJ (2002).

Gomes, W. Z., Elaboração de protocolo de testes para células à combustível portáteis. Dissertação de Mestrado, Instituto para o Desenvolvimento, LACTEC (2011).

Grover, B., Zanno, P., Study examines use of refinery fuel gas for hydrogen production *Oil & Gas Journal* 24 (2007) 50-54.

Hallale, N., Liu, F., Refinery hydrogen management for clean fuels, *Advances in Environmental Research* 6 (2001) 81-98.

Hallale, N., Moore, I., Vauk, D., Hydrogen optimisation at minimal investment, PTQ SPRING 2003, Revamps and Turnarounds.

Hughes, N., Agnolucci, P., Hydrogen Economics and Policy, *Comprehensive Renewable Energy* 4 (2012) 65-95.

Jeong, C., Han, C., Byproduct Hydrogen Network Design Using Pressure Swing Adsorption and Recycling Unit for the Petrochemical Complex, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 3304-3311.

Jia, N., Zhang, N., Multi-component optimisation for refinery hydrogen networks, *Energy* 36 (2011) 4663-4670.

Jiao, Y., Su, H., Hou, W., Improved optimization methods for refinery hydrogen network and their applications, *Control Engineering Practice* 20 (2012a) 1075-1093.

Jiao, Y., Su, H., Hou, W., Liao, W., Liao, Z., Optimization of refinery hydrogen network based on chance constrained programming, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012b) 1553-1567.

Khajehpour, M., Farhadi, F., Pishvaie, M. R., Reduced superstructure solution of MINLP problem in refinery hydrogen management, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9233-9238.

Klerk, A., Fischer–Tropsch Refining, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co*, primeira edição, 2011, capítulo 28, 581-602.

Koroneos, C., Dompros, A., Roumbas, G., Moussiopoulos, N., Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (- 2004) 1443-1450.

Kramer, K. A., Patel, N. M., Sekhri, S., Brown, M. G., Flexible hydrogen plant utilizing multiple hydrocarbon streams. *KTI Newsletter* (1996) 15-20.

Kumar, A., Gautami, G., Khanam, S., Hydrogen distribution in the refinery using mathematical modeling, *Energy* 35 (2010) 3763-3772.

Liao, Z., Wang, J., Yang, Y., Rong, G., Integrating purifiers in refinery hydrogen networks: a retrofit case study, *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 233-241.

Liao, Z-W., Rong G., Wang, J-D., Yang, Y-R., Rigorous algorithmic targeting methods for hydrogen networks - Part II: Systems with one hydrogen purification unit, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 821-833.

Liu, N., Refinery Hydrogen Management. Dissertação de Mestrado, Delft University of Technology Department of Chemical Technology Process System Engineering (2004).

Liu, G., Li, H., Feng, X., Deng, C., Novel Method for Targeting the Optimal Purification Feed Flow Rate of Hydrogen Network with Purification Reuse/Recycle, *American Institute of Chemical Engineers* (2012).

Long, R., Picioccio, K., Zagoria, A., Optimising hydrogen production and use - Knowledge of hydrogen producing and consuming process technologies, systems analyses and process controls can be leveraged to optimise hydrogen use. UOP LLC, PTQ (Petroleum Technology Quarterly) Q3, 2011 (www.eptq.com).

McDcowall, W., Eames, M., Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature. *Energy Policy* 34 (2006) 1236-1250.

Messias, A., Fórum Nacional de Gestão de Frotas 2012. Apresentação S50 e o novo diesel S10 (2012). Disponível em:
www.otmeditora.com.br/.../forum-nacional-de-gestao-de-frotas-2012--br.

Natural Resources Canada, Pinch analysis: for the efficient use of energy, water and hydrogen (2003). Disponível em: http://cetc-varennes.nrcan.gc.ca.

Neves, L., Produção de biohidrogénio por bactérias a partir de resíduos fermentescíveis. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa (2009).

Ng, D. K. S., Foo, D. C. Y., Tan, R. R., Automated Targeting Technique for Single-Impurity Resource Conservation Networks. Part 1: Direct Reuse/Recycle, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009a) 7637-7646.

Ng, D. K. S., Foo, D. C. Y., Tan, R. R., Automated Targeting Technique for Single-Impurity Resource Conservation Networks. Part 2: Single-Pass and Partitioning Waste-Interception Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009b) 7647-7661.

Oh, P., Rangaiah, G., Ray, A., Simulation and Multi-objective optimization of an industrial hydrogen plant based on refinery off-gas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2248-2261.

Patel, N., Baade, B., Fong, L.W., Creating Value Through Refinery Hydrogen Management, Paper apresentado no ARTC, Singapura, 2006.

Peramanu, S., Cox, B. G., Pruden, B. B., Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and off-gases, *Journal of Hydrogen Energy* (1999) 405-420.

Pujadoó, P. R., Catalytic Handbook of Petroleum Processing, Springer 2006.

Ratan, S., Vales, C., Improve your hydrogen potential. *Hydrocarbon Processing* (2002) 57-62.

Reddy, S., Vyasa, S., Recovery of Carbon Dioxide and Hydrogen from PSA Tail Gas, Energy Procedia 1 (2008) 149-154.

Ricci, G., Bottino, S. ENI S.p.A., Refinery & Marketing Division Rome Headquarters, Optimisation of Hydrogen Management in Refinery (2004).
Disponível em: www.aidic.it/H2www/webpapers/70%20Ricci.pdf

Salary, R. J. N., Amidpour, M. R., Meysam, K., Design of Oil Refineries Hydrogen Network Using Process Integration Principles, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 27 (2008) 49-64.

Shahraki, F., Sardashti, M. R., Birjandi, Off-Gases Optimization in a Hydrogen Network Refinery, *Chem. Eng. Technol. 34* (2011) 1974-1982.

Speight, J.G., The Refinery of the Future, Elsevier Inc. – 1ª edição, 2011.

Towler, G. P., Mann, R., Serriere, A. J-L., Gabaude, C. M. D., Refinery Hydrogen Management: Cost Analysis of Chemically-Integrated Facilities, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2378-2388.

Verne, J., The Mysterious Island. The Modern Library, New York, 2004.

Wu, S., Liu, G., Yu, Z., Feng, X., Liu, Y., Deng, C., Optimization of hydrogen networks with constraints on hydrogen concentration and pure hydrogen load considered, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 1208-1220.

Zhao, Z., Liu, G., Feng, X., The Integration of the Hydrogen Distribution System with Multiple Impurities, Chemical Engineering Research and Design Trans IChemE, Part A, 2007.

Zhou, L., Liao, Z., Wang, J., Jiang, B., Yang, Y., Hydrogen sulfide removal process embedded optimization of hydrogen network, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 18163-18174.

Sites consultados:

*Air Liquide*
Disponível em: http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp
Acesso em: 25/07/2012

Centro Nacional de Referência em Biomassa (CENBIO) – Estado da Arte da Gaseificação **(**2002).
Disponível em: http://cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/Estado_da_Arte.pdf
Acesso em: 10/02/2013.

Empresa de Planejamento Energético (EPE), Plano Nacional de Energia 2030 (2008).
Disponível em: http://www.epe.gov.br/Estudos/Paginas/Plano%20Nacional%20de%20Energia%20%E2%80%93%20PNE/Estudos_12.aspx?CategoriaID=346
Acesso em: 25/11/2012

Environmental Protection Agency (EPA)
Disponível em: http://www.epa.gov/oms/fuels/dieselfuels/.
Acesso em: 30/01/2013

CEN **(***European* Committee for Standardization)
Disponível em: https://www.cen.eu/cen/pages/default.aspx-.
Acesso em: 10/01/2013

International Energy Outlook 2011 – U.S. Energy Information Administration 2011
Disponível em: EIA Home Page (www.eia.gov/ieo)
Acesso em: 20/11/2012

International Maritime Organization (IMO)
Disponível em:http://www.imo.org/About/Conventions/listofconventions/pages/international-convention-for-the-prevention-of-pollution-from-ships-(marpol).aspx
Acesso em: 10/01/2013

Ministério do Meio Ambiente (MMA) – Proconve 2012.
Disponível em: www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf
Acesso em: 10/01/2013

Oil and Gas Journal
Disponível em: http://www.ogj.com/oil-processing.html
Acesso em: 20/11/2012

Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
Disponível em: http://www.oecd.org
Acesso em: 20/10/2012

OSHA (*Occupational Safety and Health Administration)*
Disponível em: http\\www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html.
Acesso em: 25/09/2012

Platts – Publicação da Platts – O*ilgram Price Report* (Dezembro – 2012)
Disponível em: http://www.platts.com/
Acesso em: 01/02/2013

Relatório BP Energy Outlook 2030 Britsh Petroleum, publicação de 2012.
Disponível em: http://www.bp.com/extendedsectiongenericarticle.do?categoryId=9048887&contentId=7082549
Acesso em: 25/11/2012

U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy (2010)
Disponível em: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fct_h2_delivery.pdf.
Acesso em: 20/01/2013.

Window on State Government, The Energy Report 2008, Chapter 22 (Hydrogen).
Disponível em: http://www.window.state.tx.us/specialrpt/energy/renewable/h2.php
Acesso em: 01/02/2013.