



Gerenciamento de Sistemas de Distribuição de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo

Joana Lopes Borges

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, Eng.

Julho de 2007

GERENCIAMENTO DE SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

Joana Lopes Borges

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Prof. Alexandre Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Dilri Scardini Alves Batista, M.Sc.

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, Eng.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2007

Borges, Joana Lopes.

Gerenciamento de sistemas de distribuição de hidrogênio em refinarias de petróleo / Joana Lopes Borges. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.
xiii, 130 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Reinaldo Coelho Mirre.

1. Hidrogênio 2. Gerenciamento 3. Refinaria 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Reinaldo Coelho Mirre. I. Gerenciamento de sistemas de distribuição de hidrogênio em refinarias de petróleo.

“Um amigo fiel é uma poderosa proteção:
quem o achou, descobriu um tesouro.” Eclo 6,14

Dedico este projeto aos bons amigos que conheci ao longo de minha vida.

“Na vida, o que aprendemos mesmo é a sempre fazer maiores perguntas.”

Galileu Galilei

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, ao Senhor, meu Deus, pelas graças recebidas durante toda a minha vida e, especialmente ao longo desses anos de faculdade.

Agradeço também à minha família, sobretudo a meus pais, Osvaldo e Jane, pela paciência e amor a mim dedicados; e a minhas irmãs pelo apoio dado durante as longas horas de estudo e pelos conselhos que ajudaram na elaboração deste trabalho.

Agradeço a meus amigos, por sempre acreditarem em mim e não permitirem que eu esquecesse o futuro que me espera, possibilitando que conseguisse chegar até aqui.

Aos amigos da Escola de Química, os únicos capazes de realmente entender as dificuldades vividas ao longo desses anos de faculdade e ajudar-me a superá-las; por todo as lágrimas que secaram, por todo o cansaço que partilharam, por todo incentivo que me deram, serei eternamente grata.

Agradeço o carinho e acolhida de todo o GIPQ, pela ajuda durante a elaboração deste trabalho, pelos risos, pelas conversas e pela amizade.

Agradeço, ainda, a meus professores, que muito contribuíram em minha formação, a alguns especialmente devo agradecer por conversas tão produtivas e pela atenção e disposição a ensinar que sempre demonstraram.

Agradecimentos especiais são dedicados aos meus orientadores, pela amizade, alegria e carinho. Ao Prof. Fernando Pellegrini, por tudo que me ensinou tanto nas cadeiras que assisti quanto na pesquisa por ele orientada; e ao Reinaldo, que tanta disponibilidade e dedicação teve comigo ao longo deste trabalho. Por fim, agradeço à paciência de José Paixão que gentilmente auxiliou-me na realização dos estudos de caso, disponibilizando e aperfeiçoando um programa computacional que me poupou significativo esforço e tempo.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

GERENCIAMENTO DE SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

Joana Lopes Borges

Julho, 2007

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, Eng.

Atualmente, a preservação do meio ambiente é essencial nas preocupações do setor produtivo. Novas legislações têm forçado as refinarias a realizar grandes investimentos, principalmente na busca de combustíveis com menores teores de enxofre e queima mais limpa. As tendências de desenvolvimento da indústria de petróleo apontam para um aumento da demanda de hidrogênio como utilidade nos processos de refino. No entanto, a produção *in situ* de hidrogênio, além de acarretar alta emissão de compostos nocivos ao meio ambiente, vem sendo reduzida devido a novas orientações de produção. Tais considerações prescrevem a necessidade por uma melhoria efetiva do gerenciamento do hidrogênio, de forma que sejam possíveis a minimização de futura necessidade do gás, redução de despesas para alcançar a especificação dos produtos ou exigência ambiental, e redução do custo de utilidades. Apesar disso, não existem propostas sistematizadas para tal finalidade. O objetivo deste trabalho é apresentar um procedimento sistemático para o gerenciamento de sistemas de distribuição de hidrogênio em uma planta de refino de petróleo, permitindo identificar gargalos tecnológicos e propor a melhor opção para a otimização da planta, através de ações que visem à maximização de seu reuso. Através de estudos de caso constata-se a importância da alocação de purificadores em uma rede próxima da otimização na redução de impactos ambientais, sem implicar aumento de custos operacionais. Outrossim, observa-se que apenas uma avaliação econômica não é suficiente para a realização de uma proposta de investimento da refinaria, sendo necessária a inclusão parâmetros ambientais na análise.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Motivação	1
2.1 – Objetivo e apresentação dos capítulos	4
Capítulo 2 –O Hidrogênio e as Refinarias de Petróleo	5
2.1 – O sistema de refino	6
2.1.1 – O petróleo	6
2.1.2 – O processo produtivo de uma refinaria de petróleo	11
2.2 – Rede de hidrogênio nas refinarias	17
2.3 – O hidrogênio	19
2.3.1 – Segurança em relação ao uso do hidrogênio	25
Capítulo 3 – Gerenciamento de Sistemas de Distribuição de Hidrogênio	28
3.1 – Definição do objetivo	30
3.2 – Mapeamento	30
3.2.1 – Mapeamento das fontes de hidrogênio	32
3.2.1.1 – Reforma catalítica	32
3.2.1.2 – Oxidação parcial / Reforma a vapor / Reforma autotérmica	36
3.2.2 – Mapeamento dos processos consumidores de hidrogênio	39
3.2.2.1 – Hidrocraqueamento catalítico	40
3.2.2.2 – Hidrotratamento (HDT) / hidroprocessamento	42
3.2.2.3 – Isomerização	46
3.2.3 – Cenários de operação	47
3.2.4 – Condições operacionais	47
3.2.5 – Purificação e compressão	49
3.3 – Modelo global	52
3.4 – Identificação de metas	53
3.5 – Otimização individual	55
3.6 – Otimização global	58
3.6.1 – Síntese de redes	58
3.6.2 – Análise das redes	60

3.6.2.1 – Análise econômica	61
3.6.2.2 – Análise de segurança e controlabilidade	64
3.7 – Projeto conceitual	65
3.8 – Fluxograma do sistema de gerenciamento	65
Capítulo 4 – Análise de Metas -----	67
4.1 – A Integração de Processos	67
4.2 – A Integração de Processos na análise de redes de distribuição de hidrogênio	72
4.2.1 – Método de Alves e Towler (2002)	76
4.2.2 – Método de el-Halwagi <i>et al.</i> (2003)	81
4.2.3 – Método de Bandyopadhyay (2006)	82
4.2.4 – Método de Zhao <i>et al.</i> (2006)	83
4.2.5 – Método de Manan e Foo (2003)	85
4.3 – Metodologia para os estudos de caso	87
Capítulo 5 – Estudos de Caso -----	89
5.1 – Estudo de Caso 1	89
5.1.1 – Definição do objetivo	89
5.1.2 – Mapeamento	90
5.1.3 – Modelo global	91
5.1.4 – Identificação de metas	92
5.1.5 – Otimização individual	95
5.1.6 – Otimização global	95
5.2 – Estudo de Caso 2	97
5.2.1 – Definição do objetivo	97
5.2.2 – Mapeamento	97
5.2.3 – Modelo global	98
5.2.4 – Identificação de metas	99
5.2.5 – Otimização individual	103
5.2.6 – Otimização global	104
5.2.6.1 – Síntese de redes	104
3.2.6.2 – Análise econômica	108
5.2.7 – Projeto conceitual	110
5.3 – Estudo de Caso 3	112
5.3.1 – Definição do objetivo	112

5.3.2 – Mapeamento	112
5.3.3 – Modelo global	112
5.3.4 – Identificação de metas	113
5.3.5 – Otimização individual	115
5.3.6 – Otimização global	115
5.3.7 – Projeto conceitual	116
Capítulo 6 – Conclusão e Sugestões -----	118
6.1 – Conclusões	118
6.2 – Sugestões	119
Referências Bibliográficas -----	121
Apêndice -----	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Etapas do gerenciamento da rede de hidrogênio.....	29
Figura 3.2: Esquema da etapa de mapeamento.....	31
Figura 3.3: Diagrama esquemático da reforma catalítica.....	33
Figura 3.4: Diagrama esquemático do processo de hidrocraqueamento em dois estágios.....	41
Figura 3.5: Processo H-BIO em um esquema típico de refinaria.....	46
Figura 3.6: Fluxograma simplificado de uma refinaria hipotética.....	52
Figura 3.7: Esquema da otimização global	58
Figura 3.8: Fluxograma geral do sistema de gerenciamento.....	66
Figura 4.1: Representação das fontes e dos consumidores de hidrogênio nos processos que consomem hidrogênio	76
Figura 4.2: Perfil de pureza das correntes.....	78
Figura 4.3: (a) Diagrama do perfil de pureza e (b) diagrama de excesso de hidrogênio correspondente.....	80
Figura 4.4: Método gráfico proposto por El-Halwagi <i>et al</i>	81
Figura 4.5: Método gráfico proposto por Bandyopadhyay.....	82
Figura 4.6: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento – Caso 1.....	84
Figura 4.7: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento - Caso 2.....	85
Figura 4.8: Algoritmo de cálculo do programa HYDROMIN.....	88
Figura 5.1: Rede de hidrogênio da refinaria hipotética	92
Figura 5.2: Modelo global do caso base do Estudo de caso 2	99
Figura 5.3: Proposta de fluxograma para Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95%.....	105
Figura 5.4: Proposta de fluxograma para Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 90%.....	106
Figura 5.5: Proposta de fluxograma para Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 77%.....	107
Figura 5.6: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 2.....	111
Figura 5.7: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 3.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Análise elementar do cru típico (% em peso)	7
Tabela 2.2: Classes de petróleos (características aproximadas, ou médias)	9
Tabela 2.3: Operações de refino.....	12
Tabela 2.4: Derivados de petróleo e faixas de corte típicas	14
Tabela 2.5: Alternativas de produção de hidrogênio	20
Tabela 2.6: Formas para distribuição de hidrogênio: armazenamento e transporte	23
Tabela 2.7: Comparação de propriedades físicas relativas ao perigo de incêndio dos combustíveis.....	25
Tabela 3.1: Comparações entre as tecnologias de geração de hidrogênio	39
Tabela 3.2: Processos indicados para remoção de contaminantes.....	43
Tabela 3.3: Processos combinados para remoção de enxofre de correntes de gasolina.....	45
Tabela 3.4: Dados operacionais limites.....	48
Tabela 3.5: Permeabilidade relativa em membranas poliméricas.....	50
Tabela 3.6: Considerações sobre as tecnologias de purificação de hidrogênio.....	51
Tabela 3.7: Economias típicas – Análise <i>Pinch</i>	54
Tabela 4.1: Principais aplicações da Integração de Processos.....	70
Tabela 4.2: Intervalos de balanço de hidrogênio.....	86
Tabela 4.3: Cascata de hidrogênio	86
Tabela 5.1: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio	90
Tabela 5.2: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio	91
Tabela 5.3: Correntes de entrada e saída dos processos consumidores de hidrogênio.....	93
Tabela 5.4: Intervalos de balanço de hidrogênio.....	93
Tabela 5.5: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 1	94
Tabela 5.6: Custos das redes	96
Tabela 5.7: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio	98
Tabela 5.8: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio	98
Tabela 5.9: Correntes de entrada e saída dos processos consumidores de hidrogênio.....	100
Tabela 5.10: Cascata de hidrogênio do segundo estudo de caso - suprimento com pureza de hidrogênio de 95% molar.	101
Tabela 5.11: Cascata de hidrogênio do segundo estudo de caso - suprimento com pureza de hidrogênio de 90% molar	102

Tabela 5.12: Cascata de hidrogênio do segundo estudo de caso - suprimento com pureza de hidrogênio de 77% molar	103
Tabela 5.13: Dados para cálculo de custos	108
Tabela 5.14: Custos operacionais das redes sintetizadas.....	109
Tabela 5.15: Cascata de hidrogênio – Purificação na corrente do pinch	113
Tabela 5.16: Cascata de hidrogênio – Purificação em corrente abaixo do pinch.....	114
Tabela 5.17: Dados de custos	116
Tabela 5.18: Custos operacionais das redes acrescido da aquisição de purificador – Estudo de caso 3.....	116

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 – Motivação

Desde a Revolução Industrial a sociedade participa de significativas transformações cada vez mais intensas e rápidas. Inicialmente pensava-se que o meio ambiente seria capaz de neutralizar a carga poluidora nele lançada. As sociedades estavam voltadas para a garantia de direitos e liberdades individuais e o progresso baseado em uma supremacia quase absoluta da livre iniciativa sobre direitos humanos e sobre o meio ambiente.

Esse relacionamento desgovernado com a natureza acarretou contaminação de solos e corpos hídricos, degradação progressiva da atmosfera terrestre e escassez de recursos naturais. A partir da observação destes efeitos as sociedades conscientizaram-se e passaram a buscar novas formas de interação com o meio ambiente. Atualmente, os problemas ambientais são discutidos tanto no meio científico e acadêmico, quanto no industrial.

As primeiras pesquisas desenvolvidas visando à conservação dos recursos naturais e preocupadas com a degradação da biosfera foram realizadas durante o século XIX e início do século XX. Entretanto, foi somente a partir da segunda metade do século XX que estes temas tornaram-se alvos de preocupações da comunidade científica mundial. Na década de 1960, lembrada pela conscientização mundial,

surgiram os primeiros movimentos ambientalistas. Os Anos 70 foram um período marcado pela regulamentação e pelo controle ambiental, que teve como ponto alto a Conferência de Estocolmo da Organização das Nações Unidas em 1972. Na década seguinte, dentre outros acontecimentos, foi publicado o relatório *Nosso Futuro Comum* (Relatório Brundtland) da Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento¹, o qual disseminou o conceito de desenvolvimento sustentável. Abandonou-se, a partir daí, a visão de que existiria uma dicotomia entre o meio ambiente e o desenvolvimento econômico das sociedades, sendo adotada a análise de todos os impactos sócio-ambientais das atividades produtivas no meio que as rodeia.

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

Atualmente, a preservação do meio ambiente é um item quase obrigatório dentro das empresas, acarretando em modificações das estratégias industriais, com a incorporação de práticas de prevenção de poluição em seus processos produtivos, através do uso de tecnologias limpas, minimização de resíduos, combate ao desperdício e melhoria de qualidade dos produtos (Mendonça, 2002). O controle ambiental não tende mais a uma realidade fim-de-tubo (*end of pipe*), onde os resíduos e emissões geradas são tratados no final da linha do processo produtivo. Ao contrário, busca-se a minimização (ou mesmo a eliminação) dos custos de adequação às legislações ambientais através de inovações (Porter e Van der Linde, 1995).

Uma ferramenta de gestão bastante discutida e difundida hoje pela maioria das entidades ambientais é a Produção Limpa. Tal ferramenta baseia-se em uma visão holística do produto e do processo (análise do ciclo de vida), buscando a sustentabilidade requerida pela sociedade. Ela demanda compromisso empresarial na

¹ Instituída pela Assembléia Geral das Nações Unidas em 1983.

reorientação de processos e produtos com a redução na fonte, através da purificação ou substituição de insumos, da mudança na tecnologia, da implementação de boas práticas operacionais e da própria alteração da composição do produto (Del Grande, 2004). Adicionalmente, há ênfase na reciclagem interna e externa de resíduos cuja geração não pode ser evitada. A Produção Limpa pode ser aplicada a todos os setores industriais e vem sendo utilizada, ainda que muitas vezes de forma segmentada, por muitas empresas.

A indústria de petróleo, em especial o refino, tem grande potencial para afetar negativamente os meios aquáticos, atmosféricos e os solos. A atividade consome grande quantidade de energia e significativo volume de água, produz muitos despejos líquidos, libera diversos gases nocivos para a atmosfera e gera resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição. Em decorrência de tais fatos e do panorama apresentado, o sistema de gestão desse setor é, hoje, voltado para a busca das tecnologias supracitadas. A redução da geração de resíduo e a adequação dos produtos às novas especificações ambientais são prioridade no cenário atual.

Devido a estes aspectos, o hidrogênio começou a ser amplamente empregado em processos que visam à redução do teor de enxofre, à melhoria da qualidade dos produtos e ao refino de cargas mais difíceis de serem processadas. Entretanto, a produção *in situ* de hidrogênio, além de acarretar alta emissão de compostos nocivos ao meio ambiente, vem sendo reduzida devido a novas orientações de produção. Assim, é consenso entre as indústrias e a comunidade científica a necessidade de efetiva otimização e gerenciamento do hidrogênio, de forma que seja possível a minimização de sua necessidade requerida pela planta. No entanto, não existem propostas sistematizadas para tal finalidade.

Tendo em vista a necessidade de um desenvolvimento sustentável, propõe-se, neste trabalho, uma metodologia para o gerenciamento do uso de hidrogênio em refinarias de petróleo, uma vez que a eficiente utilização deste composto vai ao encontro dos mecanismos de Produção Limpa. Com a metodologia visa-se obter redução do capital requerido para futura necessidade de hidrogênio, redução de despesas a fim de se alcançar à especificação dos produtos ou a exigência ambiental, redução do custo de utilidades e emissão de poluentes pela refinaria.

O hidrogênio também é utilizado na manufatura de produtos químicos, produção de amônia e metanol, no tratamento de metais, na indústria alimentícia e em aplicações eletrônicas, além de potencialmente como combustível automotivo. Embora

figure como uma das promessas tecnológicas de energia, apenas uma pequena fração da produção total é utilizada para esse fim, especialmente pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration*). Diversas rotas tecnológicas de produção, armazenamento e distribuição vêm sendo desenvolvidas para viabilizar este emprego em larga escala. Sendo assim, acredita-se que, futuramente, o gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio em refinarias possa ser facilmente adaptado e amplamente empregado em plantas de produção de hidrogênio para fins energéticos e demais utilizações.

1.2 – Objetivo e apresentação dos capítulos

Esse projeto tem, portanto, como objetivo apresentar uma metodologia para o gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio em refinarias de petróleo, de modo que se possa recomendar uma reestruturação e otimização da rede a fim de diminuir o desperdício, a demanda de importação e a emissão de poluentes, possibilitando uma melhoria nos resultados financeiros da unidade produtiva. Para isso é indicado um procedimento que utiliza ferramentas facilmente aplicáveis.

O presente trabalho é dividido em seis capítulos, incluindo este introdutório. No segundo capítulo é apresentado um panorama da utilização do hidrogênio em refinarias de petróleo baseado em um estudo das tecnologias disponíveis, a fim de estabelecer as bases da proposta apresentada, os desafios e as melhorias pretendidas com o desenvolvimento da metodologia. O capítulo três expõe o procedimento de gerenciamento proposto, enquanto no quarto capítulo é enfocada uma etapa fundamental para um gerenciamento eficiente: a análise de metas. Com esta ferramenta são estabelecidas as metas que se deseja atingir com as propostas de novos desenhos da rede ou de otimização de processos. O capítulo seguinte apresenta estudos de casos onde é demonstrada a aplicação da metodologia desenvolvida como forma de justificar e validar o procedimento, amparado em aspectos técnicos e econômicos. Finalmente, o último capítulo traz as conclusões obtidas e sugestões para a realização de futuros trabalhos nessa área.

CAPÍTULO 2

O Hidrogênio e as Refinarias de Petróleo

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

Enquanto não se pode prescindir do petróleo, todavia, resta-nos o aprimoramento de técnicas que reduzam seu impacto no meio ambiente. Nesse sentido, um dos grandes desafios encontrados na indústria de hidrocarbonetos ao almejar-se o desenvolvimento sustentável e a Produção Limpa é o segmento do refino. Este é o cerne da indústria petrolífera e, por conseguinte, do funcionamento do mundo como o conhecemos hoje.

A importância do refino dentro da cadeia produtiva do petróleo não é apenas técnica, mas também ambiental e econômica, uma vez que uma parcela significativa da poluição gerada por essa indústria provém desta etapa e nela é aplicada grande parte dos recursos. Dessa forma, é preciso ter uma visão global do esquema de refino², considerando as variáveis custo, mercado consumidor, variáveis ambientais e

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

de Integração de Processos³, a fim de tornar a atividade mais econômica, limpa e eficiente.

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

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

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

2.1 – O sistema de refino

2.1.1 – O petróleo

Como bem difundido, não só no meio científico, mas também pela imprensa mundial, o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e pequena quantidade de outros compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. A formação de hidrocarbonetos líquidos leva milhões de anos e se dá através da

³ O conceito de Integração de Processos é explicado no Capítulo 4.

decomposição de matéria orgânica, normalmente proveniente de fitoplâncton (microorganismos e algas marinhas) (Thomas, 2001), por ação de bactérias sob determinadas condições de temperatura e pressão.

O processo supracitado ocorre em formações minerais com características particulares, denominadas rochas geradoras. Uma vez formado, o petróleo migra da rocha geradora através de rochas porosas e permeáveis em direção a áreas com menor pressão, até encontrar uma camada impermeável que bloqueia o escapamento para a superfície (rochas selantes e trapas), acumulando-se em reservatórios. Estima-se que as jazidas petrolíferas mais novas têm menos de dois milhões de anos, enquanto as mais antigas estão em reservatórios com cerca de 500 milhões de anos (PETROBRAS, 2007).

O tipo de solo de onde é extraído e a natureza da matéria orgânica que lhe origina são fatores determinantes em suas características físico-químicas e conseqüentemente, na escolha das técnicas que serão adotadas no refino e na determinação dos produtos que podem ser mais bem obtidos a partir de um dado petróleo. Apesar de tais diferenças, todos os óleos produzem análises elementares semelhantes às encontradas na Tabela 2.1, apresentada a seguir. De fato, todos os petróleos possuem substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, sendo a variação na proporção entre os grupos de compostos presentes o que afeta as propriedades físico-químicas da mistura.

Tabela 2.1: Análise elementar do cru típico (% em peso)

H	11-14
C	83-87
S	0,06-8
N	0,11-1,7
O	0,1-2
Metais	<0,3

Fonte: Thomas (2001)

Os principais grupos presentes são: hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, metais e sais orgânicos. Raramente encontram-se

hidrocarbonetos insaturados, uma vez que, sendo muito reativos, dificilmente se preservam.

Dentro do grupo dos hidrocarbonetos saturados há compostos cíclicos (usualmente chamados de naftênicos), isoparafinas e as parafinas com 1 a 45 átomos de carbono. Estas representam, em média, 15% a 20% do petróleo podendo variar, entretanto, entre 3% e 35% (Thomas, 2001).

Já as resinas e os asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e representam 6,9% a 7,3% em peso do petróleo (Thomas, 2001). A diferença (entre eles) encontra-se na dispersão desses compostos; enquanto as resinas estão dissolvidas, os asfaltenos estão dispersos em colóides.

Os compostos organometálicos estão dissolvidos na água emulsionada ao petróleo e são removidos por processo de dessalgação. Eles concentram-se nas frações mais pesadas e podem contaminar os catalisadores utilizados no refino. Os metais de maior incidência encontrados são níquel e vanádio. Em particular, o vanádio ataca também os tubos de exaustão de queimadores e catalisa a formação de ácido sulfúrico em meio aquoso, gerando problemas de corrosão (Szklo, 2005).

O enxofre é encontrado em diversas formas: sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, ácido sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro). Esses compostos aumentam a estabilidade das emulsões, provocam corrosão, contaminam catalisadores, influenciam a cor e o odor de produtos finais, além de afetar a sua qualidade ambiental (Thomas, 2001). Em geral, influenciam também a densidade do óleo, sendo esta diretamente proporcional ao teor de enxofre. Representam exceções a esse comportamento o petróleo brasileiro Marlim e alguns óleos do Mar do Norte.

Os compostos nitrogenados (piridinas, quinolinas, pirróis e compostos policíclicos com oxigênio, enxofre e metais) são normalmente encontrados em intermediários pesados. Assim como os compostos de enxofre, estabilizam as emulsões, envenenam catalisadores e instabilizam produtos finais (por formação de gomas e alteração de coloração).

Por sua vez, os compostos oxigenados (ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas, benzofuranos) se concentram, em geral, nas

frações pesadas do petróleo, afetando a acidez, o odor, a formação de gomas e a corrosividade destas frações (Thomas, 2001).

Encontram-se ainda, no petróleo, impurezas oleofóbicas como água, argila, areia, sedimentos e sais. Podem causar depósitos nos dutos e equipamentos, gerando perdas energéticas e problemas corrosivos.

Baseado em sua composição e características, o petróleo pode ser classificado de diferentes formas (leves / pesados / ultrapesados; doces / azedos / ácidos; naftênicos / aromáticos / parafínicos; etc). Essas classificações variam de acordo com o órgão regulamentador e com a capacidade mundial de absorção de diferentes cargas a serem processadas, além dos custos monetários e energéticos envolvidos no refino.⁴ É usual, ainda, serem feitas comparações conforme um padrão de referência (Cesta OPEP, Árabe Leve, Dubai etc) (Szklo, 2005).

Algumas características de diferentes classes de petróleo são apresentadas na Tabela 2.2, com fim ilustrativo.

Tabela 2.2: Classes de petróleos (características aproximadas, ou médias)

Classe	Composição	Produção	Teor de Enxofre	Outras características
Parafínica (óleos leves)	>75% em parafinas	Querosene de Aviação (QAV), diesel e lubrificantes (boa qualidade), gasolina (má qualidade)	Baixo	Densidade abaixo de 0,85 Teor de resinas e asfaltenos abaixo de 10% Viscosidade baixa (exceto para elevado teor de n-parafinas de alto peso molecular)

Fonte: Szklo (2005)

⁴ Até 1992 o Brasil seguia a classificação do American Petroleum Institute (API) para o teor de enxofre onde acima de 1,0% considerava-se alto teor e abaixo de 1,0%, baixo teor. Atualmente chamam-se petróleos azedos os com teor acima de 2,5%, petróleos doces os com teor inferior a 0,5% e semidoces ou semi-ácidos os compreendidos na faixa intermediária (Szklo, 2005).

Tabela 2.2: Continuação

Classe	Composição	Produção	Teor de Enxofre	Outras características
Parafínica-naftênica	50-70% parafinas, >20% naftênicos		Menos de 1%	Teor de resinas e asfaltenos: 5% a 15% Teor de naftênicos: 20% a 40%
Naftênica	>70% naftênicos	Lubrificantes, gasolina, asfalto (boa qualidade), QAV, diesel (má qualidade)	Baixo	Originam-se da alteração bioquímica de óleos parafínicos e naftênicos
Aromática intermediária (pesados)	>50% aromáticos	Gasolina, solventes (excelente qualidade), QAV, diesel, lubrificantes (péssima qualidade)	Alto (acima de 1%)	Alta densidade (acima de 0,85) Teor de resinas e asfaltenos: 10% a 30%
Aromática-naftênica	>35% naftênicos		Entre 0,4% e 1,0%	Remoção de parafinas ocorrida no processo inicial de biodegradação Teor de resinas e asfaltenos acinam de 25%
Aromática-asfáltica	>35% asfaltenos e resinas		1% a 9% (alto)	Oriundos de processo de biodegradação avançada, em que ocorre a reunião de monocicloalcenos e aromáticos não degradados. Alta viscosidade

Fonte: Szklo (2005)

O petróleo bruto tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Seu valor comercial se baseia, portanto, nos derivados energéticos produzidos (GLP, gasolina, diesel, querosene, óleo combustível etc). Secundariamente produzem-se lubrificantes, parafinas e matérias-primas para a indústria petroquímica, que, tendo valor agregado superior ao dos produtos energéticos em si, proporcionam elevada rentabilidade à refinaria. No Brasil, não há nenhuma refinaria dedicada exclusivamente à produção destes últimos compostos,

existindo, entretanto, conjuntos em duas refinarias (REDUC e RLAM) com esse objetivo (Abadie, 2001).

2.1.2 – O processo produtivo de uma refinaria de petróleo

É denominado processo de refino o conjunto de operações unitárias que são realizadas com o objetivo de separar o óleo bruto em frações de derivados, processando-as em unidades de conversão e tratamento, a fim de aproveitar plenamente seu potencial energético.

As porcentagens de cada fração obtida dependem das características do óleo que está sendo processado e da complexidade estrutural da refinaria, esta bastante influenciada pelo mercado onde atua. Um determinado derivado pode ser produzido por diferentes unidades, ainda que tenha qualidade distinta, e uma unidade específica produz diversos produtos. Por isso, a fim de processar diferentes cargas e manter o nível de produção desejado, podem existir desde plantas com apenas a unidade de destilação atmosférica a plantas com muitas unidades de processamento.

As operações possíveis em uma refinaria de petróleo encontram-se listadas na Tabela 2.3. É importante ressaltar que um sistema de gerenciamento da refinaria engloba uma análise de Integração de Processos feita para cada unidade, avaliando os processos nela existentes e seu encadeamento. É fundamental, portanto, o conhecimento tecnológico das operações envolvidas.

Tabela 2.3: Operações de refino

Grupo	Características	Operação
Separação	<p>Natureza física</p> <p>Agentes de energia (temperatura e/ou pressão) ou de massa (solubilidade a solventes)</p> <p>Processos normalmente de alto investimento</p> <p>Nem sempre baixo tempo de retorno sobre o capital investido</p>	Destilação Atmosférica
		Destilação a vácuo
		Estabilização de naftas
		Desasfaltação a propano
		Desaromatização a furfural
		Desparafinação a solvente
		Desoleificação a solvente
		Extração de aromáticos
		Adsorção de N-parafinas
		Hidrodesparafinação (HDW)
Hidroisodesparafinação (HIDW)		
Conversão	<p>Natureza química</p> <p>Reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular</p> <p>Normalmente requerem alto investimento</p> <p>Normalmente baixo tempo de retorno sobre o capital investido</p>	Visco-redução
		Craqueamento Térmico
		Coqueamento retardado
		Craqueamento catalítico
		Hidrocraqueamento (severo, brando)
		Reformação catalítica
		Isomerização catalítica
		Alquilação catalítica
		Polimerização catalítica

Fonte: Elaboração própria com base em Szklo (2005) e Abadie (2001)

Tabela 2.3: Continuação

Grupo	Características	Operação
Tratamento	<p>Natureza química</p> <p>Processos normalmente de baixíssimos investimentos (quando operados em baixa severidade)</p> <p>Os investimentos em processos de hidrotreatamento são mais elevados que os processos convencionais, porém bem abaixo dos processos de separação e conversão</p>	<p>Dessalgação eletrostática</p> <p>Tratamento cáustico</p> <p>Tratamento Merox</p> <p>Tratamento Bender</p> <p>Tratamento DEA/MEA</p> <p>Hidrotreatamento</p>
Processos auxiliares	O objetivo é fornecer insumos à operação dos outros processos ou tratar rejeitos	<p>Geração de hidrogênio</p> <p>Recuperação de enxofre</p> <p>Utilidades</p>

Fonte: Elaboração própria com base em Szklo (2005) e Abadie (2001)

Como mencionado anteriormente, cada refinaria, dependendo da carga processada e do mercado atendido, possui um esquema de refino. De acordo com Szklo (2005), excluindo os processos de tratamento, estima-se que existam cerca de vinte e cinco grupos de esquemas de refino típicos em operação. A refinaria mais simples possui um mínimo de cinco unidades de processamento, enquanto refinarias mais complexas incluem mais de quinze unidades. Além dos distintos esquemas, são diferentes a capacidade de conversão, seletividade e carga processada, de forma que cada refinaria seja única. As constantes evoluções tecnológicas dos processos e a variação dos esquemas de refino fazem com que o sistema seja bastante dinâmico.

A unidade presente em todas as refinarias é a destilação atmosférica, cujas condições operacionais dependem das propriedades do óleo processado e dos produtos desejados. Nela, grande parte da carga é vaporizada e separada em diferentes cortes, através de 30 a 50 estágios. Ocorrem, ao menos, quatro retiradas laterais na coluna, resultando na separação de gás liquefeito (GLP), nafta, uma

mistura de querosene e diesel e óleo combustível (Abadie, 2001). A Tabela 2.4, apresentada a seguir, mostra as faixas de temperatura típicas de cada derivado, bem como sua composição estimada. Durante o processamento de diferentes óleos o que varia é a proporção de cada produto obtido nas faixas de temperatura predeterminadas, sendo esses produtos a carga das operações subseqüentes.

Tabela 2.4: Derivados de petróleo e faixas de corte típicas

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição	Usos
Gás residual	<40	C ₁ -C ₂	Gás combustível
GLP		C ₃ -C ₄	Gás combustível, uso doméstico e industrial. Matéria prima para petroquímica, obtenção de gasolina de aviação, veículo propelente para aerossóis
Nafta, gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₂	Gasolina automotiva e de aviação, matéria-prima para petroquímica (principal), produção de solventes
Querosene	175-235	C ₈ -C ₁₇	QAV, QI, produção de detergentes
Gasóleo Leve	235-305	C ₈ -C ₂₅	Diesel, fornos
Gasóleo Pesado	305-360	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Gasóleo de vácuo	360-570	C ₂₂ -C ₃₈	Carga para craqueamento (gasolina e GLP), produção de lubrificantes (subproduto parafinas), matéria-prima da petroquímica
Resíduo de vácuo	>570	C ₃₈₊	Óleo combustível, asfalto, lubrificantes de alta viscosidade, coque de petróleo

Fonte: Szklo (2005)

Usualmente antes da unidade de destilação atmosférica são empregadas torres de pré-flash, onde são utilizadas pressões acima da atmosférica, separando gás combustível, GLP e nafta leve, possibilitando que o sistema de destilação atmosférica não seja de grande porte (Azevedo *et al.*, 1999; Abadie, 2001).

Agregando à destilação atmosférica uma unidade de destilação a vácuo do resíduo atmosférico, consegue-se separar as frações pesadas em temperaturas menores do que aquelas que seriam necessárias caso fosse utilizada a pressão

atmosférica. Evita-se, assim, através do uso de pressões reduzidas (0,2 a 0,7 psia) a decomposição dos hidrocarbonetos e formação de coque (Szklo, 2005). Os produtos de vácuo podem seguir para unidades de visco-redução, coqueamento e/ou craqueamento.

O craqueamento térmico é o mais antigo dos processos de conversão, mas é atualmente considerado tecnologia obsoleta, operando apenas em uma refinaria brasileira. Recentemente vem sendo estudado o emprego de craqueamento térmico brando (CTB) visando a maximização da produção de diesel, ao invés de gasolina e GLP, que tradicionalmente são obtidos no processo (Abadie, 2001).

A viscorredução é uma operação semelhante à anterior que emprega, entretanto, calor e pressão sob condições mais brandas. Sua finalidade é a diminuição da viscosidade de derivados pesados e o aumento da quantidade de gásóleo destinado à produção de gasolina. É hoje, também, um processo considerado obsoleto devido ao alto custo operacional e à baixa rentabilidade (Abadie, 2001).

Do mesmo modo, o coqueamento retardado é um processo térmico de craqueamento. É empregado para conversão de resíduo de vácuo em derivados nobres como GLP, gasolina, nafta e óleo diesel (os dois últimos após estabilização) operando em condições bastante severas.

Já o craqueamento catalítico ocorre em menor severidade de temperatura e pressão, em função da presença de catalisador, que torna as reações mais seletivas. Esse processo apresenta como produtos gás combustível, gás liquefeito, gásóleo leve (diesel de craqueamento), gásóleo pesado de craqueamento, gasolina (de qualidade intrínseca superior à obtida na destilação direta) e resíduo asfáltico (que pode compor um óleo base para a produção de asfaltos ou óleo combustível).

A vantagem da incorporação do craqueamento catalítico na planta de refino é o ganho de flexibilidade em relação à carga de alimentação, uma vez que permite maior adaptação a petróleos pesados. De fato, devido à sua elevada versatilidade e rentabilidade, há unidades de FCC instaladas em todas as refinarias brasileiras (Abadie, 2001). Entretanto, a refinaria com esta configuração ainda apresenta dificuldades para enquadramento de produtos em especificações rigorosas.

Plantas modernas possuem também unidade de hidrocraqueamento catalítico (HCC – *Hydrocatalytic Cracking*), capaz de converter desde gásóleos a resíduos em

produtos leves e de alto valor agregado (a fração desejada de produto pode ser maximizada em função da carga), sendo também empregado na produção de lubrificantes de alta qualidade. Nesse processo aliam-se altas pressões parciais de hidrogênio a catalisadores, facilitando a hidrogenação e o fracionamento de hidrocarbonetos. Normalmente são processados cortes cuja quebra em FCC é complicada (por exemplo, resíduo de destilação a vácuo derivado de cru com alto teor de aromático) ou o resíduo não craqueado no FCC, o que torna as unidades complementares, e não competitivas (Szklo, 2005).

Por ser um processo versátil, é bastante adequado para as refinarias brasileiras, uma vez que o petróleo nacional que vem sendo extraído é pesado e difícil de ser craqueado. Abadie (2001) pondera, entretanto, que devido ao elevado investimento e tempo de retorno, alto custo operacional e escassez de hidrogênio, o processo perde atratividade para o refinador nacional.

Por fim, ainda no grupo de operações de conversão, estão as unidades de alquilação, isomerização, polimerização e reforma catalítica, que alteram a qualidade das correntes. Além de gerarem produtos de maior valor agregado, são alternativas para atingir a especificação de qualidade de combustíveis, por exemplo, em relação à emissão de aromáticos.

Os esquemas de produção englobam, também, unidades de tratamento, uma vez que os derivados ou as cargas nem sempre estão enquadrados nas especificações requeridas. Adicionalmente a essa função, o hidrotratamento, em particular, aumenta a qualidade das frações ao converter olefinas e di-olefinas em parafinas, reduzindo a formação de goma nos combustíveis e possibilitando, no caso de unidades de hidrotratamento de frações médias geradas no coqueamento, aumento da produção de óleo diesel de boa qualidade (equilibrando a oferta de gasolina e de óleo diesel).

As unidades de hidrotratamento de frações médias geradas no coqueamento possibilitam aumento da produção de óleo diesel de boa qualidade. Permite, com isso, um maior equilíbrio na oferta de gasolina e de óleo diesel.

Por fim, cabe ressaltar o emprego das unidades de hidrodessparafinação (HDW) e hidroisodessparafinação (HIDW) em plantas de produção de lubrificantes e nas pesquisas que envolvem a tecnologia GTL (*gas-to-liquid*). Ainda que sejam tecnologias empregadas usualmente na produção de óleos bases para lubrificantes, podem ser

utilizadas para processamento de uma larga gama de produtos, produzindo querosene de aviação e diesel de alta qualidade. Não será dado, entretanto, enfoque a estes processos, por ainda não se encontrarem em operação na maior parte das refinarias.

2.2 – Rede de hidrogênio nas refinarias

O hidrogênio vem sendo usado nas refinarias em etapas de craqueamento, para a supressão da formação de materiais residuais pesados, aumentando o rendimento dos processos, e no tratamento de correntes (tanto de alimentação quanto de produtos), a fim de preservar o catalisador e melhorar as características dos produtos (redução da quantidade de enxofre, por exemplo). É também utilizado como combustível, uma vez que limitações nas emissões gasosas implicaram que as refinarias não pudessem mais queimar o óleo combustível que produziam, forçando-as a buscar combustíveis alternativos com menores teores de carbono (dentre eles gases contendo grande porcentagem de hidrogênio). Além disso, a quantidade de energia, em base mássica, produzida durante a combustão do hidrogênio é superior à liberada pelos combustíveis convencionais.

Apesar das vantagens apresentadas com a utilização do hidrogênio no Esquema de Refino, fora o sistema de utilidades, a produção de hidrogênio, junto com a unidade de FCC, é o processo que mais impacta a emissão de CO₂ da refinaria (Moore, 2005). Ainda que o Brasil não esteja atualmente entre os países com metas específicas de redução de gases do efeito estufa, é preciso estar atento a este aspecto ao se almejar o desenvolvimento sustentável e para prever a necessidade a futuras especificações de emissões das refinarias.

O atendimento a imperativos regulatórios, no entanto, não é a única razão pela qual as refinarias têm se interessado mais significativamente na otimização da utilização deste composto. Como visto na análise das unidades de processamento, o gás tem sido amplamente estudado para modificações de processos convencionais e no desenvolvimento de novas tecnologias de refino, visando melhorar a conversão de hidrocarbonetos (em especial aqueles contidos em cargas pesadas, devido à atual escassez de reservas de petróleo leve).

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

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

- i. Subproduto de processos;
- ii. Correntes de saídas de processos consumidores de hidrogênio em menor pureza;
- iii. Produção de hidrogênio a partir de gás natural ou nafta;
- iv. Importação de plantas de produção de hidrogênio.

Segundo Hallale *et al.* (2003) o que se encontra hoje são basicamente três tipos de situações. Na primeira, caso a refinaria possua excesso de hidrogênio, ele é usado como gás combustível, não havendo preocupação com seu balanço de massa. A reforma catalítica tende a ser a única fonte de hidrogênio cujo preço é baseado em seu valor como combustível (em torno de U\$350/ton). No segundo caso, existe déficit de hidrogênio, de modo que a operação e o lucro da refinaria estão limitados por seu balanço. O preço do gás é, então, baseado na redução de lucros da refinaria (subprodução de derivados) e gira em torno de U\$1000/ton. No terceiro caso importa-se hidrogênio ou produz-se via reforma a vapor. Nesta situação o preço está baseado na produção marginal de hidrogênio ou no valor de importação e gira em torno de U\$900/ton.

Uma vez que o mundo vive um momento em que grande parte das refinarias já não se encontra mais na primeira situação, é fundamental a busca de soluções que as conduzam da segunda para a terceira condição, sem que isso signifique um elevado investimento com otimização de processos que, em diversos casos, não é justificado economicamente.

Tendo em vista a importância do hidrogênio no atual esquema de refino de petróleo, será feita, em seguida, uma análise das tecnologias de produção deste

composto, bem como as formas de distribuição e os cuidados de segurança necessários relacionados a seu emprego.

2.3 – O hidrogênio

São produzidas anualmente cerca de 0,1 Gton de hidrogênio (Marbán e Valdés-Solís, 2007) das quais, aproximadamente, 50% é usada na manufatura de amônia e 45% é consumido em refinarias de petróleo (Stubinitzky e Reijerkerk, 2006). Sabe-se, ainda, que a maior parte da produção (93%) é proveniente de correntes de subprodutos e captação de outros processos (USDE, 2002).

Pode-se produzir este composto através de ampla gama de tecnologias. A Tabela 2.5, apresentada nesta seção, sintetiza as principais tecnologias de produção de hidrogênio hoje disponíveis, tanto dentre aquelas que envolvem processos industriais bem estabelecidos, quanto outras que estão em fase de pesquisa laboratorial.

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

Tabela 2.5: Alternativas de produção de hidrogênio

Fonte			Vantagens	Desvantagens
	Processo	Matéria-prima		
Fontes não-renováveis	Reforma a vapor	Gás-natural ou outros hidrocarbonetos leves	<p>Processo comercializável mais eficiente energeticamente¹</p> <p>Quando aplicável a cargas constantes e grandes é o processo que apresenta melhor relação custo-benefício¹</p>	<p>Alto custo de capital caso seja empregado oxigênio puro para minimização da quantidade do gás que precisa ser posteriormente tratado²</p>
	Oxidação parcial	Hidrocarbonetos pesados / Carvão	<p>Grande variedade de cargas podem ser utilizadas, incluindo hidrocarbonetos leves</p> <p>Cargas de menor custo podem ser utilizadas</p>	<p>Custo de produção a partir de carvão em plantas grandes é cerca de 20% maior que produção por reforma a vapor de gás natural³</p> <p>Só é competitivo com a Reforma a vapor onde o custo do gás natural é elevado⁴</p> <p>A produção a partir de carvão é um processo complexo comparado com a oxidação parcial de hidrocarbonetos líquidos¹</p> <p>Impactos ambientais relacionados ao uso de carvão</p> <p>Liberação de 5 kg de carbono por kg de H₂ produzido³</p>

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

Tabela 2.5: Continuação

Fonte			Vantagens	Desvantagens
	Processo	Matéria-prima		
Fontes não-renováveis	Oxidação parcial	Hidrocarbonetos pesados / Carvão		<p>Necessidade de oxigênio puro⁴</p> <p>Menor eficiência (50%) que a reforma a vapor (65%-75%)⁴</p>
	Projeção de água através de ciclos termoquímicos	Água	Potencial para produção em larga escala, com baixo custo e baixas emissões de gases do efeito estufa ¹	<p>Ainda não comercial</p> <p>Necessidade de reator nuclear de alta temperatura (HTR) ou concentrador de energia solar</p> <p>Eficiência de 40%⁵</p>
	Eletrólise	Água	<p>Inexistência de emissões quando a fonte de energia elétrica é a hidroeletricidade</p> <p>Produz hidrogênio com alta pureza para o uso na indústria eletrônica, farmacêutica e alimentícia²</p>	<p>Alto custo de equipamentos²</p> <p>Alto custo energético²</p> <p>Competição com uso direto da água para eletricidade</p> <p>Eficiência de 40-50%⁵</p>
Fontes renováveis	Produção Biológica	Algas ou bactérias	Grande fonte potencial ¹	<p>Taxas de produção lentas¹</p> <p>Grande área requerida¹</p> <p>Em fase de pesquisa</p>
	Reforma a vapor	Etanol / biogás	Matéria-prima renovável	Competição com outras indústrias

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

Tabela 2.5: Continuação

Fonte			Vantagens	Desvantagens
	Processo	Matéria-prima		
Fontes renováveis	Gaseificação	Biomassa	Pode ser usada para sólidos ou líquidos	<p>Necessário alto grau de purificação posterior²</p> <p>Ainda não está disponível comercialmente</p> <p>Implicações de uso da terra</p> <p>Competição com combustíveis produzidos a partir de biomassa</p> <p>A produção com biomassa residual é cerca de 10% mais cara que a produção a partir de carvão³</p>

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

São especialmente importantes para o presente trabalho os dois primeiros processos apresentados na tabela acima, qual sejam, a reforma a vapor e a oxidação parcial, visto a larga utilização destes. O processo de reforma a vapor é um processo térmico / catalítico, no qual o hidrocarboneto reage com vapor d'água. Ocorre em três etapas, resultando uma mistura de hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e água, separados posteriormente por adsorção. Já a oxidação parcial envolve a reação do hidrocarboneto com um suprimento limitado de oxigênio, gerando uma mistura que contém hidrogênio, o qual é, em seguida, purificado. Ambos os processos serão descritos com mais detalhes no Capítulo 3.

O hidrogênio pode ser armazenado em uma grande variedade de modos, cada qual com vantagens e desvantagens específicas. Os diferentes métodos de armazenamento disponíveis são relacionados na Tabela 2.6, que traz também

algumas técnicas que ainda estão em fase de pesquisa e desenvolvimento, muitas das quais desenvolvidas para permitir seu uso como combustível veicular.

Tabela 2.6: Formas para distribuição de hidrogênio: armazenamento e transporte

Tecnologia	Descrição	Usos / Observações
Hidreto metálico	<p>Combinações específicas de ligas metálicas absorvedoras de hidrogênio</p> <p>Um aumento na temperatura libera o hidrogênio</p>	<p>Tecnologia segura de armazenamento¹</p> <p>A capacidade para armazenar hidrogênio é reduzida com o acúmulo de impurezas²</p> <p>Emprego quando há necessidade de hidrogênio a pressão constante e altíssima pureza</p> <p>Custo bastante elevado (cerca de 35 vezes maior que hidrogênio liquefeito)¹</p>
Hidrogênio comprimido	<p>Compactação do hidrogênio em tanques de alta pressão ou em espaços subsolo</p>	<p>Menor dispositivo de entrega disponível (cilindros de gás comprimido)²</p> <p>Usado principalmente em laboratórios e futuramente em veículos</p> <p>A armazenagem subsolo pode se dar em cavernas de sal, de minas ou em estruturas aquíferas¹</p>
Hidrogênio Liquefeito	<p>Hidrogênio é comprimido, resfriado e expandido em seqüências variadas para formar líquido</p> <p>O gás liquefeito é transportado e armazenado em tanques pressurizados com isolamento térmico</p> <p>A temperatura de armazenamento usual é de -253°C</p>	<p>Distância acima de 1000 milhas da unidade de produção para o ponto de consumo²</p> <p>Alta pureza</p> <p>O processo de resfriamento e compactação requer grande quantidade de energia</p> <p>A evaporação é uma preocupação constante. Pode ser de 2%-3% para vasos pequenos ou até 0,1% por dia para grandes esferas²</p>
Hidrogênio Quimicamente Armazenado	<p>O hidrogênio é combinado em uma reação química que cria um composto estável contendo hidrogênio. Uma segunda reação acontece, libertando o hidrogênio que é coletado e utilizado</p>	<p>Eliminam a necessidade de uma unidade para armazenamento do hidrogênio produzido</p> <p>Não está disponível industrialmente</p>
Nanotubos de Carbono	<p>O hidrogênio aloja-se em poros nos tubos e dentro de suas</p>	<p>Alta capacidade de armazenamento³</p>

	construções	Não está disponível comercialmente
--	--------------------	-------------------------------------------

Fonte: Elaboração própria a partir de ¹Padró e Putsche (1999), ²Stubinitzky e Reijerkerk (2006) e ³USDE (2002)

Tabela 2.6: Continuação

Tecnologia	Descrição	Usos / Observações
Micro esferas de vidro	Hidrogênio é preso dentro das esferas de vidro através de processo de aquecimento seguido de resfriamento Um aumento subsequente de temperatura libera o hidrogênio preso nas esferas	Bom potencial de segurança² Boa resistência à contaminação² Não está disponível industrialmente
Tubulação	Problemas com queda de pressão devem ser considerados Dificuldade na escolha de material para tubulação	Necessidade constante de grande quantidade de hidrogênio, justificando o investimento inicial de instalação de um sistema de tubulação Baixíssima flexibilidade de suprimento

Fonte: Elaboração própria a partir de ¹Padró e Putsche (1999), ²Stubinitzky e Reijerkerk (2006) e ³USDE (2002)

Os critérios globais para escolha dos métodos de transporte e armazenamento deveriam ser segurança e facilidade de uso, porém hoje se baseiam, principalmente, em quantidade, pureza requerida e distância envolvida (Stubinitzky e Reijerkerk, 2006). Efetivamente, devido às características de demanda de hidrogênio na refinaria (constante necessidade de grandes quantidades), o transporte se dá unicamente via tubulações. Existem, entretanto, preocupações relacionadas com o enfraquecimento das tubulações de aço-carbono devido à fragilidade ao hidrogênio⁵. Sob condições de temperatura elevada pode haver descarbonização, fissuramento e fratura dos aços-carbono quando o hidrogênio reage formando metano. Para contornar este problema, sugere-se o uso de ligas que formam carbeto estáveis, como as ligas de baixo cromo (Perry e Chilton, 1980).

Além da fragilidade das tubulações, o emprego de hidrogênio pela refinaria implica diversos perigos, portanto é necessário deter-se na análise de alguns aspectos ao vislumbrar um sistema de gerenciamento. Cabe ressaltar, contudo, que as misturas gasosas podem ter as propriedades de risco misturadas e perigos adicionais e

⁵ Perda de ductilidade de um metal provocada pela absorção de hidrogênio.

inesperados podem surgir; assim, as informações que serão apresentadas precisam ser avaliadas também sob esta perspectiva.

2.3.1 – Segurança em relação ao uso do hidrogênio

O hidrogênio é um gás altamente explosivo, com tendência a vazamento e de difícil detecção. Por tratar-se de um gás incolor, inodoro e insípido, com larga faixa de inflamabilidade (4 a 75% v/v em ar seco a pressão ambiente), alta taxa de queima, baixa energia de ignição⁶, alto coeficiente de difusão e chama invisível, os perigos relacionados a sua utilização em processos químicos são acentuados. Devido a estas características, devem ser tomados cuidados especiais durante o desenho de sistemas e de equipamentos que contenham esse composto, sobretudo pelo aumento dos riscos de acidentes ocasionado pelas condições operacionais das reações que o envolvem.

Na Tabela 2.7 são apresentados dados relativos a algumas propriedades físicas do hidrogênio comparadas com as propriedades físicas de outros dois combustíveis usuais: gasolina e metano.

Tabela 2.7: Comparação de propriedades físicas relativas ao perigo de incêndio dos combustíveis

Propriedade	Hidrogênio	Gasolina	Metano
Densidade (kg/m ³) *	0,089	4,40	0,65
Coeficiente de difusão no ar (cm ² /s)	0,610	0,05	0,16
Limite de ignição no ar (vol %)	4,0-75,0	1.4-7.6	5,3-15,0
Energia mínima de ignição no ar (mJ)	0,018	0,24	0,280
Temperatura de ignição (°C)	572	228-471	632
Energia de explosão (kJ/mol)	-273,4	-	-818,7

*25°C e 1 atm

Fonte: Crowl e Louvar (2002)

⁶ Devido à baixa energia de ignição, mesmo pequenas fontes de energia, como fricção ou carga estática, podem resultar em ignição quando o hidrogênio é liberado a alta pressão (Hachoosee, 2006).

Em geral, as reações tendem a ser exotérmicas e são conduzidas a alta temperatura e pressão, acarretando estresse nos sistemas de tubulações e equipamentos; portanto, realizar projetos com baixíssimo risco de vazamento não é simples. Além disso, o hidrogênio possui a menor massa molecular entre os gases industriais e alta tendência a vazamento e permeação por diversos materiais (Hachoose, 2006). Tendo em vista estas propriedades, diversas normas e regulamentações internacionais foram realizadas para cobrir o manuseio de hidrogênio líquido e comprimido (Stubinitzky e Reijerkerk, 2006).

No Brasil, a legislação ainda não atende a este composto. Não obstante, os profissionais envolvidos em operações com presença de hidrogênio devem estar atentos aos perigos relacionados a seu emprego, alguns dos quais são (Hachoose, 2006; Crowl e Louvar, 2002):

- *Incêndio*: o tamanho e o tipo da chama dependem da taxa de liberação de hidrogênio. A chama irradia muito pouco calor. Métodos confiáveis de detecção de incêndio devem ser providenciados.

- *Explosão confinada*: ocorre dentro de válvulas, dutos, tubulações ou edificações sem ventilação. Eleva a pressão e acelera a velocidade da chama. A deflagração pode tornar-se uma detonação se a velocidade exceder a velocidade do som.

- *Deflagração*: explosão onde a chama se propaga com velocidade menor que a do som em um meio não-reativo. A taxa de inflamabilidade é a mesma do incêndio.

- *Detonação*: explosão onde a chama se propaga com velocidade maior que a do som em um meio não-reativo. Requer uma mistura rica em hidrogênio-oxigênio e uma fonte de ignição mais energética do que na deflagração para ocorrer. Altíssimas pressões podem ser geradas na detonação quando uma onda de pressão é refletida de uma parede a outra dentro de um prédio.

- *BLEVE (boiling-liquid expanding-vapor explosion)*: Ocorre apenas em *containers* criogênicos de hidrogênio líquido.

A seleção de materiais a serem utilizados deve levar em conta a temperatura e a pressão de projeto, a permeabilidade e a porosidade do material, a compatibilidade entre metais dissimilares e a fragilidade ao hidrogênio. Do ponto de vista da segurança de processos, a localização ideal de uma unidade de hidrogenação ou hidrotreatamento

deve ser externa, possibilitando rápida dispersão de vazamentos e minimizando o potencial de explosão. A segunda melhor opção é em um prédio separado das outras instalações, observando a distância de separação recomendada, visto a quantidade de hidrogênio utilizada e as características do prédio. Todos os espaços confinados devem ser adequadamente ventilados para prevenção de acúmulo de misturas inflamáveis, além de possuírem sensores para detecção do gás e de chama (Hachoose, 2006). Em ambientes confinados, esse gás é perigoso; porém é seguro em ambientes abertos, visto que se difunde rapidamente na atmosfera.

Segundo Hachoose (2006), os sistemas de hidrogenação precisam ser projetados com quatro níveis de segurança, devido a sua localização interna às instalações. São eles:

- i. Alto grau de automatização, com operações remotas, dispositivos de intertravamento e alarmes para monitoramento dos processos e das condições ambientais;
- ii. Dispositivos de escape certificados para o equipamento de processo e tubulação, com ventilação de descarga direto para locais seguros;
- iii. Espaço de ventilação adequado para prevenção de acúmulo de hidrogênio;
- iv. Construções com limites de danos para proteção de pessoal e propriedade.

Os problemas listados nesta seção relacionados à segurança da utilização de hidrogênio e os relacionados ao enquadramento às novas especificações ambientais e às novas tendências mundiais de refino, são contemplados na metodologia de gerenciamento proposta no próximo capítulo.

CAPÍTULO 3

Gerenciamento de Sistemas de Distribuição de Hidrogênio

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

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

As principais etapas do gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio estão sumarizadas na Figura 3.1 e serão discutidas no decorrer do capítulo.

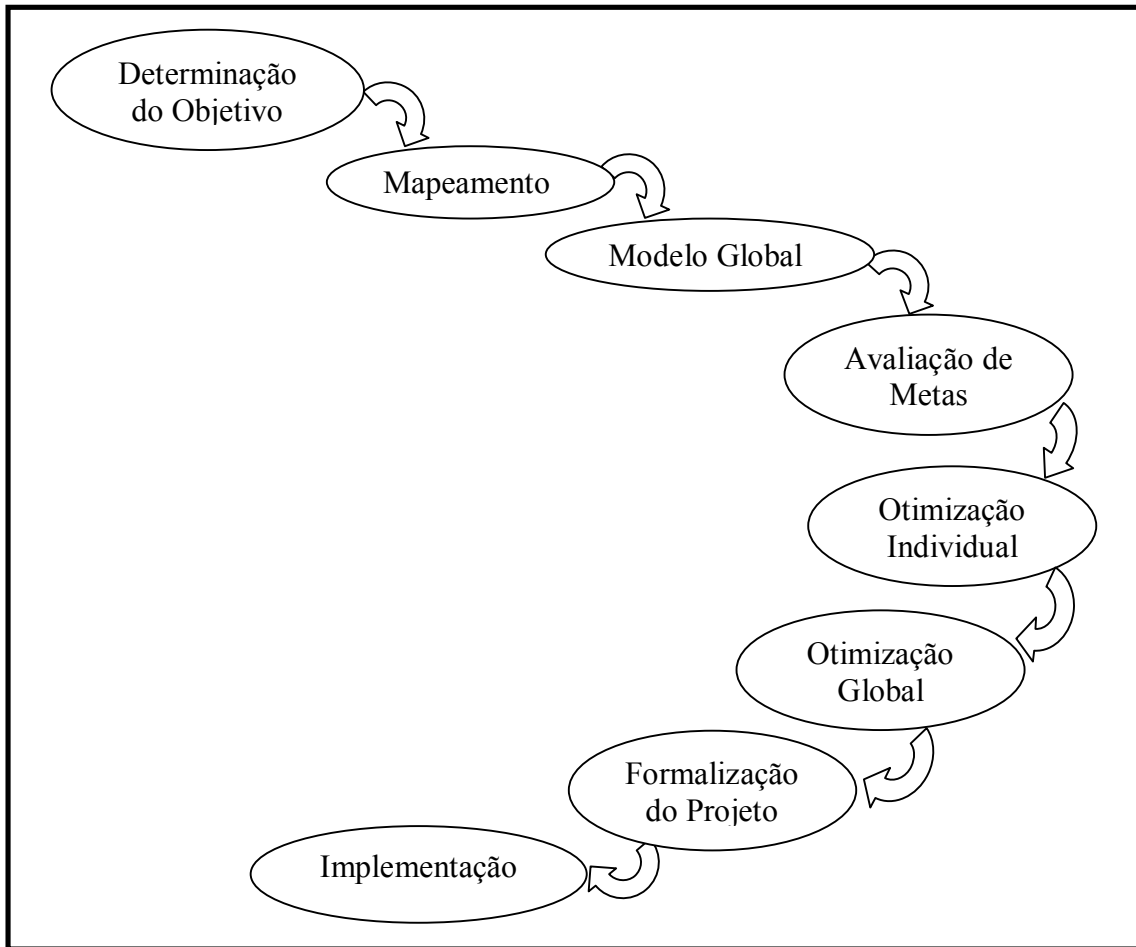


Figura 3.1: Etapas do gerenciamento da rede de hidrogênio

A primeira seção deste capítulo aborda, portanto, a etapa de determinação do objetivo da análise. Em seguida, será tratada de forma cuidadosa a questão do mapeamento dos processos, com identificação dos principais processos produtores e consumidores de hidrogênio em uma planta de refino. O próximo passo da análise, identificado na Figura 3.1, é o desenvolvimento do Modelo Global de gerenciamento (que usa como insumos as informações obtidas na etapa anterior, de mapeamento), essencial para a correta avaliação das metas a serem alcançadas, tema da etapa da metodologia. Uma vez avaliadas e definidas as metas a serem alcançadas, as etapas seguintes são de otimização individual dos processos e global (do conjunto de processos). A sétima etapa é a elaboração de um projeto conceitual das alterações propostas a partir das etapas de otimização, para posterior formalização e implementação. Ao final do capítulo, por fim, é apresentado um quadro com o procedimento de gerenciamento exposto estruturado.

3.1 – Determinação do objetivo

A primeira etapa do gerenciamento é a definição do objetivo que se deseja alcançar com a análise. Este pode ser a maximização do uso do gás através de recuperação; a dissociação da operação da reforma catalítica à necessidade de produção de H₂; a redução de custos de uma planta de geração de hidrogênio interna à refinaria ou expansão desta planta; o aproveitamento da pureza de uma corrente para consumos específicos; a melhoria na confiança da produção de H₂; a integração com plantas de exportação do composto; a identificação de processos chaves e potenciais modificações em processos; ou, ainda, outros objetivos não citados.

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

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

3.2 – Mapeamento

Após a definição dos objetivos do projeto deve-se desenvolver um mapa da rede. Os pontos-chave desta etapa, representados na Figura 3.2, envolvem:

- i. Mapeamento das fontes de hidrogênio utilizadas pela refinaria;
- ii. Mapeamento de todos os processos que empregam hidrogênio;
- iii. Estabelecimento dos cenários de operação (tipos de petróleo processados, verão / inverno, futura projeção de consumo, situações de paradas etc);
- iv. Estabelecimento das vazões mínimas requeridas, as concentrações máximas e mínimas de contaminantes e as pressões máxima e mínima na entrada e na saída de cada processo relevante;

v. Mapeamento da disponibilidade de purificação e compressão.

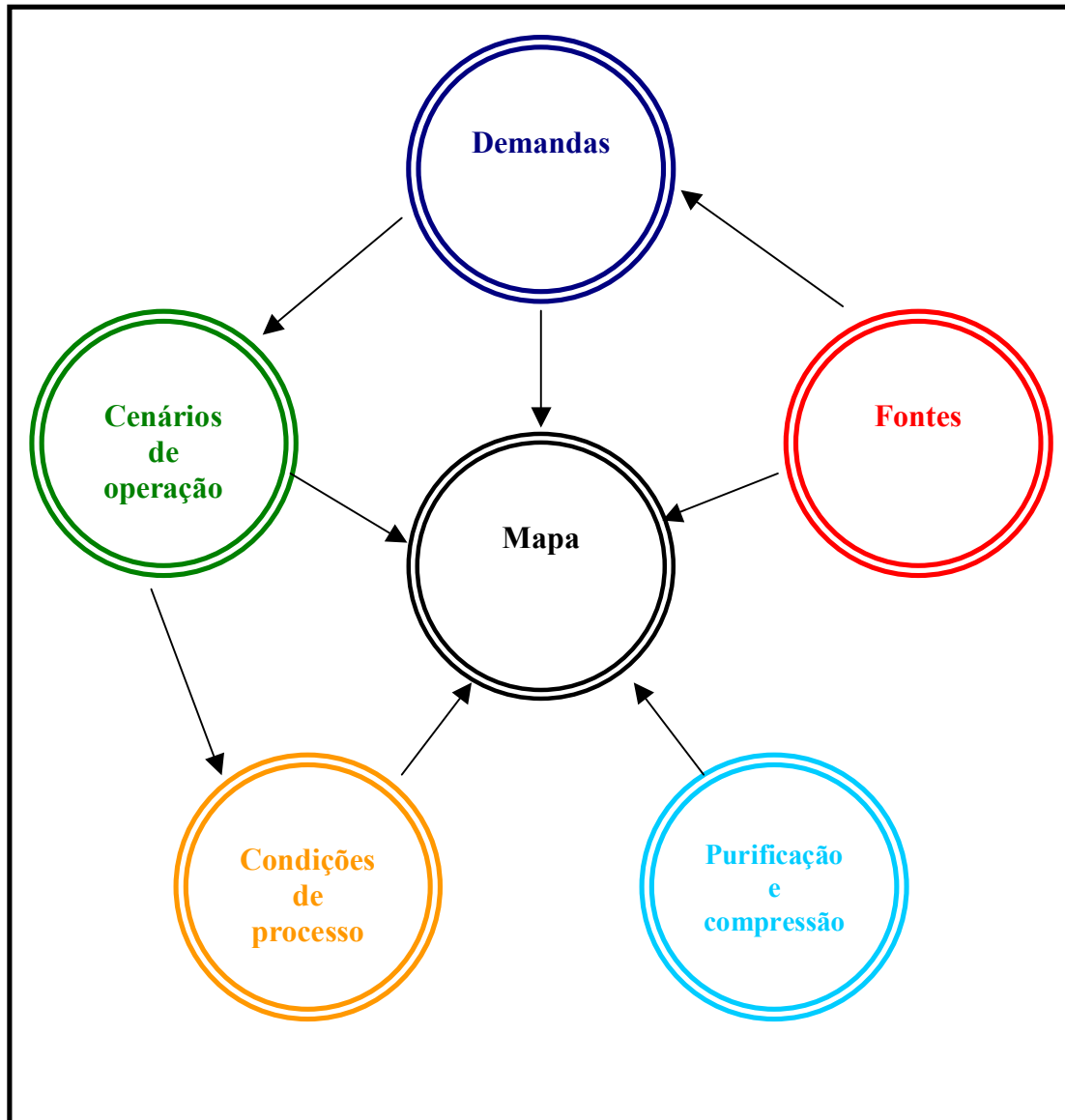


Figura 3.2: Esquema da etapa de mapeamento

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

Cada item envolvido nesta etapa de mapeamento será explicado nas subseções que se seguem.

3.2.1– Mapeamento das fontes de hidrogênio

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

A produção de hidrogênio como subproduto de processo (reforma catalítica) e resultante de produção específica (em unidades de reforma a vapor ou oxidação parcial), será o foco da análise nessa subseção, apresentada nos dois itens subseqüentes. Os processos consumidores de hidrogênio serão analisados no item 3.2.2.

3.2.1.1 - Reforma catalítica

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

Uma mistura de hidrocarbonetos (normalmente nafta pesada) reage com hidrogênio a 470-530⁰C em pressão de 10 a 40 kg/cm², com emprego de catalisadores de platina associada a um ou dois outros elementos de transição (rênio, ródio ou germânio) suportados em alumina (Abadie, 2001). Assim, um conjunto complexo de reações de ciclização e desidrogenação produz uma corrente rica em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos, produtos leves, hidrogênio e coque.

O processo é composto de três etapas: pré-tratamento, reformação e estabilização. A Figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático de uma unidade de reforma catalítica.

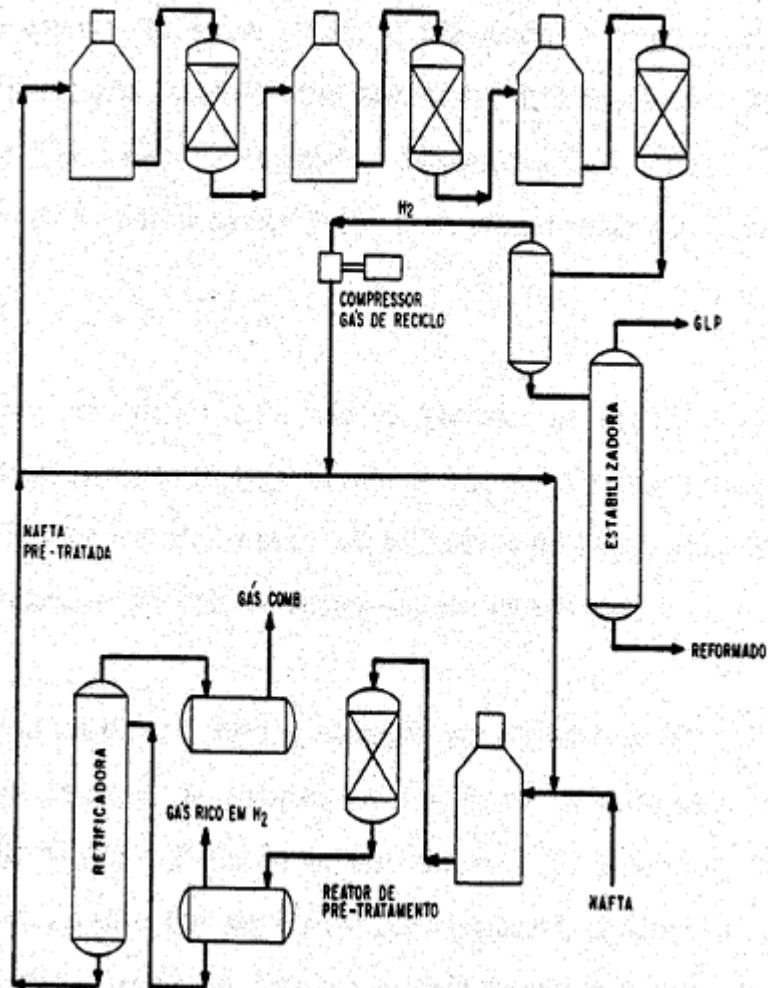


Figura 3.3: Diagrama esquemático da reforma catalítica

Fonte: Abadie (2001)

Inicialmente, a carga alimentada misturada ao hidrogênio reciclado é tratada para retirada de contaminantes a fim de proteger o catalisador de reforma. Para isso utilizam-se óxidos de cobalto e molibidênio suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas que variam de 260 a 340°C e pressões variando de 300 a 500 psig (Abadie, 2001). O Quadro 3.1 esquematiza as reações que ocorrem nesta etapa de pré-tratamento.

Quadro 3.1: Reações do pré-tratamento

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

Na etapa seguinte ocorrem as reações de desidrogenação, isomerização, desidrociclicização e hidrocraqueamento (sintetizadas no Quadro 3.2).

Quadro 3.2: Reações da seção de reformação

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

Fonte: Adaptado de Abadie (2001)

Quadro 3.2: Continuação

<p align="center">Desidrociclicização de hidrocarbonetos parafínicos</p> <p align="center">Reação lenta e fortemente exotérmica</p> <p align="center">Ocorre principalmente no segundo reator, podendo passar-se também no último</p> <p align="center">Gera hidrogênio</p>
<p align="center">Isomerização de hidrocarbonetos parafínicos</p> <p align="center">Reação rápida e levemente exotérmica</p> <p align="center">Ocorre normalmente nos dois primeiros reatores</p>
<p align="center">Hidrocraqueamento de naftênicos</p> <p align="center">Reação muito lenta e fortemente exotérmica</p> <p align="center">Ocorre principalmente no terceiro reator</p> <p align="center">Consome hidrogênio</p>
<p align="center">Hidrocraqueamento de parafinas</p> <p align="center">Reação muito lenta e fortemente exotérmica</p> <p align="center">Ocorre principalmente no terceiro reator</p> <p align="center">Consome hidrogênio</p>
<p align="center">Reações que levam à formação de coque</p> <p>Favorecidas pela presença de olefinas, policíclicos e diminuição da pressão parcial de H₂</p>

Fonte: Adaptado de Abadie (2001)

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

Apesar dos benefícios deste processo, atualmente a reforma catalítica não é uma opção econômica para a produção de derivados de alta octanagem, devido ao elevado preço da nafta decorrente do crescimento da indústria petroquímica, sendo

usualmente substituída pela unidade de craqueamento catalítico (Abadie, 2001). Além disso, existem restrições crescentes ao teor máximo de aromáticos em gasolinas, o que diminui o interesse na utilização da nafta reformada para compor a mistura final deste produto. O processo é, então, direcionado à produção de aromáticos leves, que possuem maior valor agregado e cujo mercado possui menor elasticidade-preço.

Como resultado, têm sido, gradualmente, produzidas menores quantidades de hidrogênio em plantas de refino. Neste contexto, é importante que a rede de distribuição de hidrogênio não seja demasiadamente dependente desta unidade, e imprescindível a atenção às variações do mercado e às futuras exigências ambientais, de forma que seja possível prever a quantidade de hidrogênio a ser produzida posteriormente.

Em 2003 havia cinco unidades de Reforma Catalítica instaladas no Brasil. Destas, três estão em refinarias (Refinaria Duque de Caxias - REDUC, Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão – RPBC, e Refinaria de Manguinhos) e as demais em centrais petroquímicas (Petroquímica União e BRASKEM), sendo que a unidade da RPBC está direcionada para a produção de aromáticos (Uller *et al.*, 2003).

3.2.1.2 – Oxidação parcial / Reforma a vapor / Reforma autotérmica

As plantas de produção de hidrogênio (internas ou externas à refinaria) baseiam-se na oxidação parcial de frações pesadas de hidrocarbonetos, ou na reforma a vapor de frações leves e gás natural. Existe, também, a possibilidade de integração de processos de gaseificação de hidrocarbonetos não derivados de petróleo, como carvão ou biomassa, para geração de eletricidade em ciclo combinado (*Integrates Gasification Combined Cycle - IGCC*) e produção de hidrogênio (Abadie, 2001). A integração dessas unidades com as demais, no esquema de refino, ocorre através do consumo dos resíduos de diversos processos, da produção do hidrogênio necessário para outras unidades e da geração de parte da eletricidade demandada pela refinaria.

De forma sumarizada, os processos consistem na geração inicial de gás de síntese⁷. Em seguida, a corrente produzida é convertida em um reator de *shift* a CO₂ e H₂, com o auxílio de catalisadores à base de cobalto. Em uma terceira etapa, ocorre a purificação da corrente gerada através da remoção de traços de monóxido e dióxido de carbono por absorção, com o auxílio de membranas e por metanação⁸.

Na oxidação parcial, a carga reage com oxigênio de alta pureza em uma proporção de cerca de 30 a 40% da relação estequiométrica ideal, produzindo monóxido de carbono e hidrogênio a 1300-1500°C (Abadie, 2001). Como as reações não atingem o equilíbrio, devido ao baixo tempo de contato entre os reagentes, permanece uma quantidade residual destes no gás produzido, que posteriormente precisa ser separada. O reator opera a pressões entre 400 e 110 psig (conforme o tipo de gaseificador e os produtos desejados), produzindo cinzas que contêm carbono e traços de metais e são recirculadas para aumentar a eficiência do processo (Szklo, 2005). O gás gerado é purificado através de processos de hidrólise e absorção para remoção de H₂S, COS, NH₃ e HCN.

A reforma a vapor envolve a conversão endotérmica de hidrocarbonetos e vapor d'água em hidrogênio e monóxido de carbono através do emprego de catalisadores à base de níquel (usualmente). Ela ocorre a uma temperatura de 700-850°C (mantida através de maçaricos laterais que queimam combustível) e pressão que varia de 3 a 25 bar (Riis *et al.*, 2006). Os gases formados reagem com excesso de água, em presença de outros catalisadores, produzindo mais hidrogênio. A reforma a vapor de gás natural produz gás de síntese com razões molares de H₂/CO aproximadamente 3:1. É importante, por fim, ressaltar que os catalisadores da reforma são sensíveis à presença de contaminantes, sendo envenenados, principalmente, por enxofre; desse modo, é necessária a realização de um pré-tratamento da corrente de alimentação.

A proporção das espécies no gás de síntese, em ambos os processos, depende da forma como é conduzida a operação, da razão de reagentes (que além de deslocar o equilíbrio, ajuda na manutenção da temperatura⁹) e da carga de

⁷ Mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

⁸ A oxidação parcial produz hidrogênio com pureza de 97-98% (v/v), chegando a 99,900-99,999% (v/v) com o emprego de outras tecnologias de purificação (Alves e Towler, 2002).

⁹ A baixas temperaturas pode ocorrer formação de metano na reforma a vapor.

alimentação¹⁰. A razão molar produzida pode, ainda, ser ajustada através de uma reação de *shift* externa ou da combinação adequada entre a oxidação parcial e a reforma a vapor (reforma autotérmica).

O Quadro 3.3, apresentado a seguir, sintetiza as reações envolvidas nos processos apresentados, bem como as reações de deslocamento que convertem monóxido de carbono em dióxido de carbono após a geração do gás de síntese.

Quadro 3.3: Reações de geração de H₂

<p>Reforma a vapor de gás natural</p> $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<p>Oxidação Parcial</p> $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \frac{n}{2} \text{O}_2 \rightarrow n\text{CO} + (n+1)\text{H}_2$
<p>Reação de deslocamento (<i>shift</i>)</p> $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Conforme dito no parágrafo anterior, após a geração do gás de síntese, a conversão do monóxido de carbono em dióxido de carbono através de uma reação de deslocamento (*shift*), realizada em duas etapas: a alta temperatura (360-400°C) e a baixa temperatura (220-230°C). A primeira acarreta redução do conteúdo de CO de 11% para 2%, com o emprego de catalisador de óxidos de ferro e cromo (Fe₃O₄-Cr₂O₃). Já a segunda reduz o CO a 0,25% com o auxílio de catalisador de óxido de cobre e zinco (CuO-ZnO) (Abadie, 2001).

A Tabela 3.1 apresenta uma comparação entre os processos de geração de hidrogênio abordados nesta subseção.

¹⁰ Na oxidação parcial, esta relação é igual a 1,7 para o gás natural, 0,9 para a nafta, 0,8 para o resíduo de vácuo e 0,6 para o “coque esponja” (Abadie, 2001).

Tabela 3.1: Comparações entre as tecnologias de geração de hidrogênio

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

Fonte: Riis *et al.* (2006)

Independentemente do processo, a geração de CO₂ por m³ de hidrogênio produzido é elevada¹¹, sendo bastante importante, frente aos novos requisitos ambientais, o desenvolvimento de alternativas que levem à redução da necessidade de produção.

3.2.2– Mapeamento dos processos consumidores de hidrogênio

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

¹¹ Hallale e Liu (2001) estimam que varie de 0,8 a 2,6 Kg CO₂/m³.

3.2.2.1 - Hidrocraqueamento catalítico

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

A operação descrita acima ocorre em pressões elevadas (33 atm a 190 atm) com temperaturas variando de 280 a 475°C (Abadie, 2001). O emprego de temperaturas mais baixas que no craqueamento catalítico convencional (FCC) é possível, porque, enquanto o processo de craqueamento é endotérmico, o de hidrogenação é exotérmico.

Os catalisadores utilizados possuem simultaneamente características de craqueamento e hidrogenação. A maioria consiste em compostos de cobalto e molibdênio (NiO-MoO) ou óxidos de níquel-tungstênio (NiO-WoO₃) suportados em sílica-alumina (SiO₂-Al₂O₃). O ciclo de vida destes catalisadores é de cerca de dois a quatro anos sem regeneração, fazendo com que pouca ou nenhuma emissão atmosférica seja gerada pelos processos de regeneração, ao contrário do processo de craqueamento catalítico convencional. Nestes, altas concentrações de monóxido de carbono são geradas durante a regeneração e elevada quantidade de particulados é produzida, devido ao constante atrito entre os grãos do catalisador nos reatores de leito fluidizado (Mariano, 2005). Entretanto, uma vez que o catalisador empregado é envenenado por compostos de enxofre e nitrogênio, além de sofrer sinterização devido à presença de grande quantidade de água associada à alta temperatura do reator, é preciso que antes do hidrocraqueamento a corrente passe por unidades de hidrotratamento e desidratação para remoção de H₂S, NH₃ e H₂O.

Dependendo dos produtos desejados, o processo pode funcionar com um ou dois estágios reacionais. A Figura 3.4 apresenta o fluxograma para um processo em dois estágios. Este é o mais empregado por permitir grande flexibilidade de cargas,

admitindo teor de impurezas mais elevados e, proporcionando ainda, flexibilidade de produção das frações.

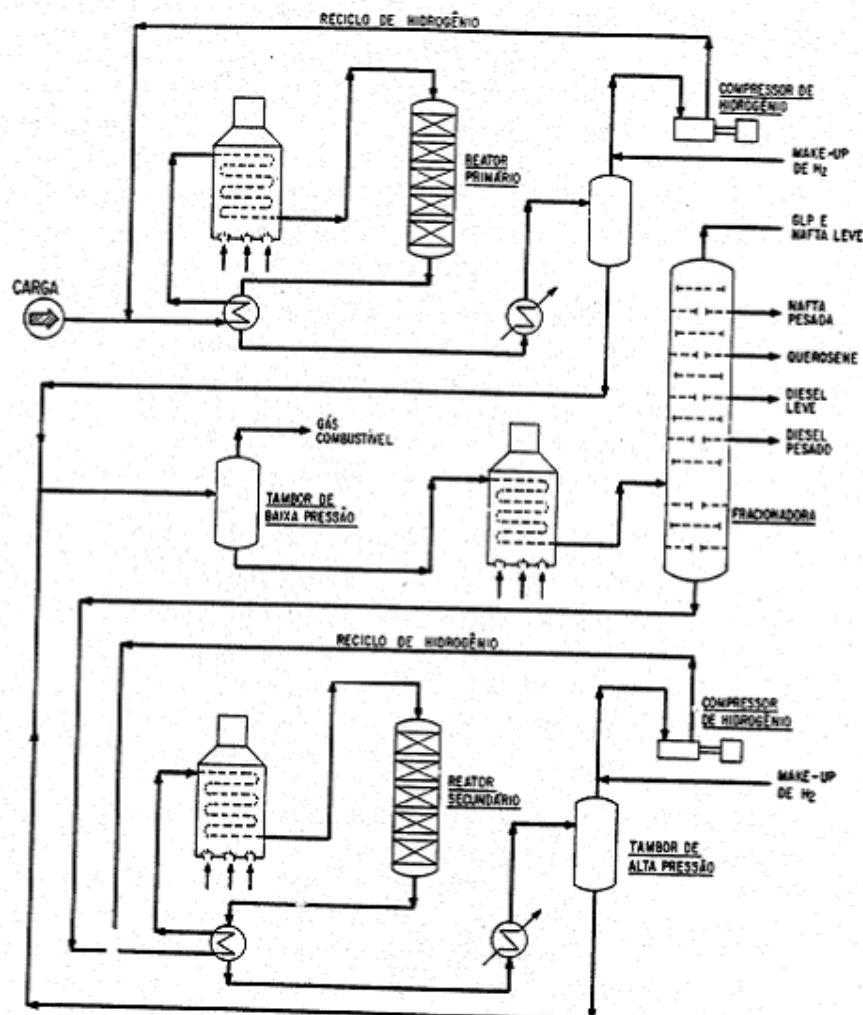


Figura 3.4: Diagrama esquemático do processo de hidrocrackeamento em dois estágios

Fonte: Abadie (2001)

Inicialmente a carga é misturada com hidrogênio e gás reciclado. A mistura passa por um trocador de calor para atingir as condições de temperatura adequadas para entrar no primeiro reator, onde ocorre conversão de até 40 a 50% do volume. Devido às características fortemente exotérmicas da reação, faz-se uso de uma corrente de hidrogênio frio (*quench*) entre as camadas de catalisador, a fim de se

estabelecer um controle da temperatura. Conforme a carga, a temperatura pode variar de 250 a 450°C e a pressão de 85 a 140 kg/cm² (Abadie, 2001).

O efluente do primeiro reator sofre separação sob alta pressão e os gases ricos em hidrogênio são reciclados, após compressão. O produto líquido entra em um tambor de baixa pressão, onde se separa gás combustível. A corrente resultante segue para destilação, onde é possível obter-se nafta, querosene e diesel. As frações pesadas seguem, então, para o segundo estágio de hidrocraqueamento, onde as condições operacionais permitem conversão por passagem de 50 a 70% em volume. Normalmente, neste estágio, trabalha-se a pressões e temperaturas superiores ao primeiro, variando entre 450 e 550°C e 180 a 250 kg/cm² (Abadie, 2001).

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

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

3.2.2.2 – Hidrotratamento (HDT) / hidroprocessamento

Outra técnica que consome hidrogênio em uma planta de refino é o hidrotratamento (HDT), empregado para eliminação de compostos indesejáveis, tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais (especialmente níquel, chumbo e vanádio), ou para estabilização de um determinado corte de petróleo através da hidrogenação de compostos reativos presentes. Ao converter mono e di-

olefinas em parafinas, o HDT auxilia a redução de formação de goma nos combustíveis.

Já o hidroprocessamento é bastante similar ao HDT, e também é utilizado para tratar correntes de alimentação e de produtos. Adicionalmente, melhora o craqueamento das cargas, auxiliando na quebra de moléculas pesadas.

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

A Tabela 3.2 fornece uma listagem de alguns contaminantes que requerem hidrotratamento para que sua remoção seja efetiva.

Tabela 3.2: Processos indicados para remoção de contaminantes

Contaminante	Processos indicados para remoção
Sulfetos e dissulfetos	Hidrodessulfurização
Ácidos alifáticos	Lavagem aquosa; lavagem cáustica; hidrodessulfurização
Aril Mercaptans	Hidrodessulfurização, ou processos de craqueamento catalítico que quebram o anel benzênico e liberam o H ₂ S
Compostos básicos de nitrogênio	Lavagem com H ₂ SO ₄ diluído ou hidrodessazotação
Compostos neutros de nitrogênio	Lavagem com H ₂ SO ₄ ou NaOH; hidrodessazotação

Fonte: Adaptado de Azevedo (1999)

A diferença principal entre os processos de hidrotratamento e o hidrocrackeamento está na seletividade do catalisador: no hidrotratamento, os

catalisadores devem ter características hidrogenantes, não podem ser contaminados por compostos de enxofre e nitrogênio e as características de craqueamento e saturação devem ser reduzidas ao mínimo.

São utilizados, normalmente, catalisadores à base de óxidos ou sulfetos de metais de transição suportados em alumina; no entanto, têm-se desenvolvido catalisadores mais seletivos, que reduzem a probabilidade de reações paralelas indesejadas. Catalisadores de cobalto-molibdênio são mais eficazes para dessulfurização, enquanto os a base de níquel-molibdênio são mais eficientes para remoção de nitrogênio (Szklo, 2005). Por fim, cumpre destacar que a regeneração ou reposição do catalisador se dá após meses ou até anos de operação, freqüentemente fora da refinaria (Mariano, 2005).

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

É preciso combinar o hidrotreatamento com outras reações de forma a garantir baixos teores de enxofre e elevada qualidade dos combustíveis, uma vez que, enquanto para o diesel a hidrodessulfurização (HDS) com hidrodesaromatização (HDA) e saturação de olefinas aumenta o teor de cetanas, em correntes de gasolinas a redução das olefinas implica redução no índice de octanagem. Alguns dos processos combinados para dessulfurização de correntes de gasolina são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Processos combinados para remoção de enxofre de correntes de gasolina

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

* Processo desenvolvido pela UOP e o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PDVSA, INTEVEP.

** Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulphur, processo desenvolvido e comercializado pela British Petroleum

Fonte: Elaboração própria a partir de Szklo (2005)

Além dos produtos tratados, os processos produzem uma corrente de hidrocarbonetos leves, gás sulfídrico e amônia, sendo o hidrogênio contido na corrente de saída separado e reciclado. O gás residual, rico em sulfeto de hidrogênio e gás combustível leve, é enviado a uma unidade de tratamento de gases ácidos e à unidade de recuperação de enxofre. Produzem-se, também, rejeitos sólidos (como $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ e NH_4Cl , no caso de hidrodessulfurização) que devem ser removidos no fundo dos reatores, e resíduos líquidos ácidos (Mariano, 2005).

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

lineares similares às existentes no diesel de petróleo. A Figura 3.5 retrata o esquema de produção deste combustível.

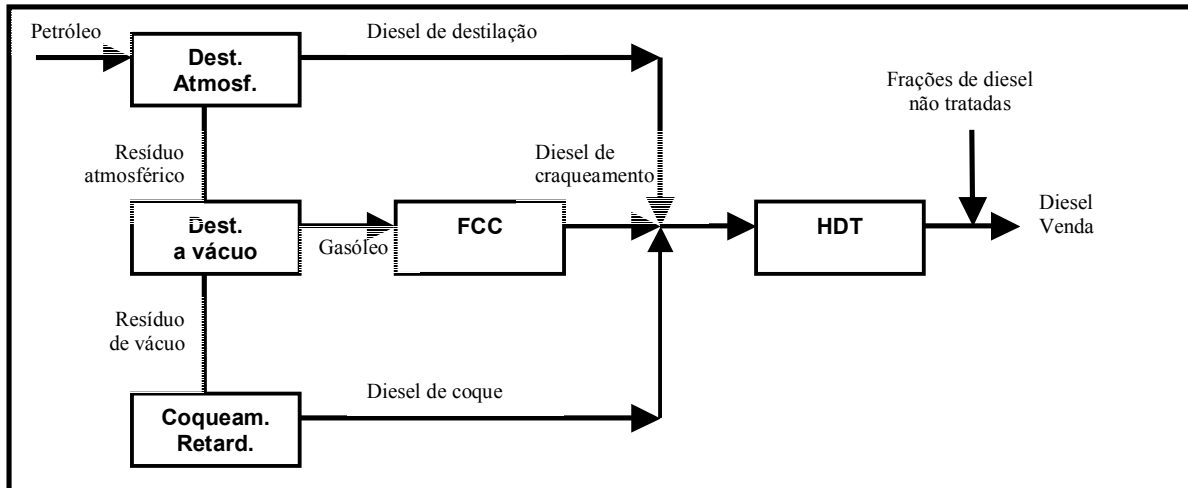


Figura 3.5: Processo H-BIO em um esquema típico de refinaria

Fonte: Petrobras, 2007

3.2.2.3 – Isomerização

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

As reações de isomerização ocorrem em temperatura entre 90°C e 200°C, na presença de um catalisador de platina (Mariano, 2005), repostado a cada dois ou três anos de uso, sendo a platina recuperada em instalações fora da refinaria.

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

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

3.2.3 – Cenários de operação

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

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

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

3.2.4 – Condições operacionais

Após a identificação do cenário de operação, desenvolve-se uma pesquisa específica das condições operacionais das unidades de processo selecionadas como operações relevantes. Devem ser buscados os limites operacionais da planta e as

condições correntes no momento do estudo, sendo então elaborada uma tabela semelhante à Tabela 3.4, apresentada a seguir.

Tabela 3.4: Dados operacionais limites

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

Este passo é bastante delicado e difícil de ser executado, visto que grande parte das refinarias não possui um balanço de massa acurado do sistema de hidrogênio (Sentjens e Kerkhof, 2003). Erros nas vazões são particularmente sensíveis às correntes ricas em hidrogênio, devido ao desproporcional impacto no peso molecular total. Tipicamente corrigem-se medidas de vazão para temperatura e pressão, mas não para composição (Phillips, 1999). Assim, é possível, que esta etapa demande tempo relativamente grande para ser efetuada no primeiro estudo. Nos demais, as medições já terão sido corrigidas, os limites operacionais da planta esclarecidos e rapidamente passa-se ao ponto seguinte.

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

Propõe-se que além da realização da conversão da vazão através do cálculo da densidade termodinâmica, sejam utilizadas técnicas de reconciliação de dados para obter os valores que não são medidos, bem como os desvios para estudo de sensibilidade.

3.2.5 – Purificação e compressão

O esquema de refino pode prever a reutilização de correntes de saída de processos consumidores de hidrogênio, além de empregar aquele produzido na reforma catalítica. No entanto, o reúso só pode ser efetuado após uma análise do grau de pureza do gás, da presença e concentração de contaminantes (enxofre, cloretos, olefinas, C₅+) e da pressão da corrente (Worrell e Galitsky, 2005). Caso a pureza da corrente seja alta o suficiente, ela pode ser utilizada diretamente como fonte de hidrogênio; caso a concentração seja muito baixa (em geral, menor que 40% molar), a corrente é enviada para o sistema de combustível da refinaria (Alves e Towler, 2002).

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

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

As membranas poliméricas costumam ser empregadas para correntes com baixas taxas de produtos. Elas fundamentam-se na diferença das taxas de permeação do hidrogênio e das impurezas. Na separação de hidrogênio, altas purezas estão associadas com baixa recuperação e menores purezas com alta recuperação. Alta recuperação requer, também, grande área de membrana disponível. A Tabela 3.5 apresenta permeabilidades relativas de alguns compostos nas membranas.

Tabela 3.5: Permeabilidade relativa em membranas poliméricas

Permeabilidade relativa	Alta	Média	Baixa
Componentes	H ₂	C ₁	C ₂₊
	H ₂ O		
	H ₂ S	O ₂	N ₂
	CO ₂		

Fonte: Miller e Stöcker (1989)

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

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

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

A Tabela 3.6 apresenta o resumo de algumas considerações sobre as três tecnologias de purificação mais usuais.

Tabela 3.6: Considerações sobre as tecnologias de purificação de hidrogênio

Fatores	PSA	Membranas	Destilação criogênica
Alimentação mínima H ₂ (%)	50	15	15
Pressão da alimentação (psig)	150-1000	200-2000	200-1200
Pureza H ₂ (%)	99,9+	98 max.	97 max.
Recuperação H ₂ (%)	Até 90	Até 97	Até 98
Remoção de CO + CO ₂	Sim	Não	Não
Pressão de H ₂ na saída	Aproximadamente a mesma da alimentação	Bastante inferior à alimentação	Aproximadamente a mesma da alimentação
Necessidade de pré-tratamento	Não	Sim	Sim
Flexibilidade	Bastante alta	Alta	Média
Confiabilidade	Alta	Alta	Média
Recuperação de subprodutos	Não	Possível	Sim

Fonte: Whysall e Piciocco (1999)

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

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

3.3 – Modelo global

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

A Figura 3.6 exemplifica um modelo global simplificado para uma refinaria contendo uma unidade de destilação atmosférica (UDA), uma de destilação a vácuo (UDV), uma unidade de craqueamento catalítico (FCC), uma de coqueamento do resíduo de vácuo (UC), uma de hidrocraqueamento (HCC), sete unidades de hidrotratamento (HDT), um reformador catalítico e unidades de tratamento.

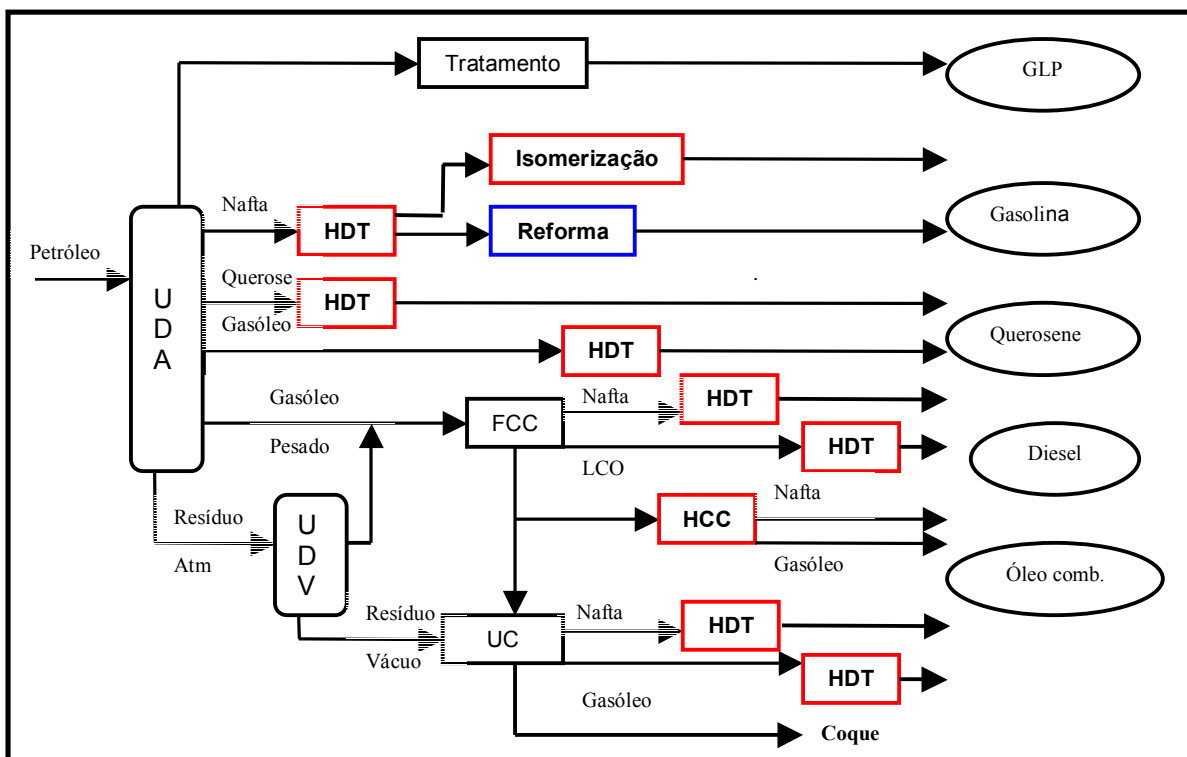


Figura 3.6: Fluxograma simplificado de uma refinaria hipotética. Em vermelho, as unidades que consomem hidrogênio e, em azul, a unidade produtora de hidrogênio.

3.4 – Identificação de metas

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

A identificação de metas de consumo de hidrogênio é realizada com o emprego de conhecimentos de Integração de Processos¹². Ela pode ser efetuada com conhecimentos adquiridos ao longo de prática de engenharia, utilizando procedimentos algorítmicos heurísticos (Tecnologia *Pinch*) ou através de otimização matemática. É preciso, nesta etapa, não apenas identificar a meta termodinamicamente possível, mas também agregar as diversas restrições impostas pela capacidade de compressão, possibilidade de controle, infra-estrutura e localização física das unidades. Caso o sistema esteja operando no suprimento mínimo ou próximo dele, a rede operará na máxima eficiência possível sem violar quaisquer das restrições impostas pelos requerimentos dos processos consumidores de hidrogênio (Mirre *et al.*, 2007).

A análise *pinch* é uma aproximação rigorosa, estruturada e sistemática que determina o consumo mínimo de hidrogênio de uma unidade de processo ou do sistema global (Ressources Naturelles Canadá, 2003). Permite, ainda, definir a melhor maneira de integrar as unidades existentes e identificar os pontos de *engargalamento* do sistema. Devido a sua simplicidade vem sendo amplamente empregada e difundida em redes de transferência de energia e de massa. A aplicação para redes gasosas tem sido desenvolvida e estudada na presente década, porém é ainda restrita. Esta metodologia será descrita no próximo capítulo, onde serão fornecidas maiores informações, e aplicada aos estudos de casos presentes no capítulo 5.

As técnicas de otimização podem ser divididas em métodos determinísticos (programação matemática baseada em superestruturas) e métodos não-determinísticos (métodos de busca estocástica, como o Algoritmo Genético) (Perlingeiro, 2005). Nos procedimentos matemáticos baseados em superestruturas é preciso estabelecer inicialmente as conexões viáveis entre fontes e sumidouros. Em seguida, define-se uma função objetivo a ser minimizada ou maximizada e especificam-se as diversas restrições do sistema. O problema é formulado

¹² O conceito de Integração de Processos é explicado no Capítulo 4.

matematicamente e a superestrutura é otimizada estruturalmente e parametricamente. A vantagem é a possibilidade de incorporação das restrições do sistema, facilidade de inclusão de novos compressores e purificadores na análise e geração simultânea da rede. O problema, entretanto, pode tornar-se demasiadamente complexo, de modo que não seja viável seu processamento computacional e o engenheiro de processos não possa interferir no andamento dos cálculos. Devido a sua alta complexidade, esta aproximação não será abordada neste texto.

As economias típicas derivadas da aplicação de conhecimentos de integração de processos à rede encontram-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Economias típicas – Análise *Pinch*

Reduções esperadas	Economia típica
Redução da demanda de hidrogênio	Até 20%
Redução de custos de exploração de sistemas de produção e distribuição de hidrogênio	Até 15%
Diminuição de despesas em capital	Até 15%
Redução de emissões de CO ₂	Até 160 kg / 1000 barris de cru

Fonte: Ressources Naturelles Canadá (2003)

Observa-se que a aplicação de conceitos da Tecnologia *Pinch* às redes de distribuição de hidrogênio em refinarias de petróleo possui potencial para redução da demanda de hidrogênio em até 20%, o que acarreta em redução de emissões de CO₂, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa. Considerando que em 2006 foram processados 622.278.633 barris de petróleo nas refinarias brasileiras (ANP, 2006), o que equivale a 1.704,87 barris/dia, as emissões de CO₂ poderiam ser reduzidas em cerca de 273 toneladas.

3.5 – Otimização individual

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

Os processos que envolvem o emprego de hidrogênio costumam ser fortemente otimizados, já que são particularmente onerosos e empregam tecnologia recente (Ressources Naturelles Canadá, 2003). Entretanto cabe destacar que nesta etapa podem ser buscados catalisadores mais eficientes na prevenção de reações paralelas que consomem hidrogênio e na utilização do hidrogênio na reação principal, reduzindo assim a necessidade deste insumo nos processos.

Desconsiderando a possibilidade de se realizar grandes modificações no processo para diminuir a demanda inerente de hidrogênio ou para aumentar sua produção, existem três formas para otimizar a utilização industrial (Wang e Smith, 1994):

- i. Reúso: o efluente é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que contenha pureza e nível de pressão adequados;
- ii. Regeneração com reúso: o efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação. Com esta opção, ocorre uma diminuição no volume consumido de hidrogênio primário, no volume de efluente gerado e na carga de contaminantes;
- iii. Regeneração com reciclo: o efluente sofre tratamento parcial para remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. O reciclo pode causar o acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

É importante ressaltar, como já mencionado anteriormente, que para reutilização das correntes, deve-se não apenas atender ao nível de pureza requerida para a entrada no processo, mas também dispor de pressão suficiente. As correntes

de reciclo ou reúso ser comprimidas, entretanto, o elevado custo destes equipamentos muitas vezes inviabiliza a ação.

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

Por fim, deve-se executar uma análise para aproveitamento das folgas existentes, a partir do mapeamento das condições operacionais dos processos. Compara-se a operação presente da refinaria com os limites teóricos permitidos coletados na segunda etapa do gerenciamento. Avalia-se também em relação aos limites reais da planta. Propõe-se neste trabalho o cálculo da margem de aproveitamento (MA) de cada processo, definida pela equação 3.1.

$$MA = 1 - \frac{X_{\text{limite}} - X_{\text{operacional}}}{X_{\text{limite}}} \quad (3.1)$$

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

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

A margem de aproveitamento fornece uma estimativa dos parâmetros que podem ser alterados a fim de se utilizar, da melhor forma possível, a capacidade da planta. Entretanto, é necessária uma análise econômica das propostas de alteração com base em coeficientes técnicos da unidade e no valor adicionado por unidade de

hidrogênio consumido (VA_H)¹³. Este valor pode ser calculado através da Equação 3.2 (Towler *et al.*, 1996).

$$VA_H Q' = \sum_i w_i p_i - \sum_j v_j f_j - \sum_k C_{0,k} - C_c \quad (3.2)$$

onde:

VA_H (\$/kmol);

Q' → vazão de hidrogênio (kmol/dia);

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

w_i → preço do produto i (\$/ m^3);

f_j → vazão da alimentação (m^3 /dia);

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

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

C_c → custo de capital (\$/dia).

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

¹³ O VA_H pode ser entendido como o lucro operacional total do processo, não incluindo o custo do hidrogênio, em uma base de unidade de hidrogênio consumida.

3.6 – Otimização global

Uma vez vencida a etapa de otimização individual dos processos, passa-se, então, para a otimização do conjunto através de ferramentas matemáticas ou desenho de novas redes, a partir das metas definidas anteriormente. A otimização global do sistema engloba dois aspectos, esquematizados na Figura 3.7: a geração de redes e a análise das redes geradas.

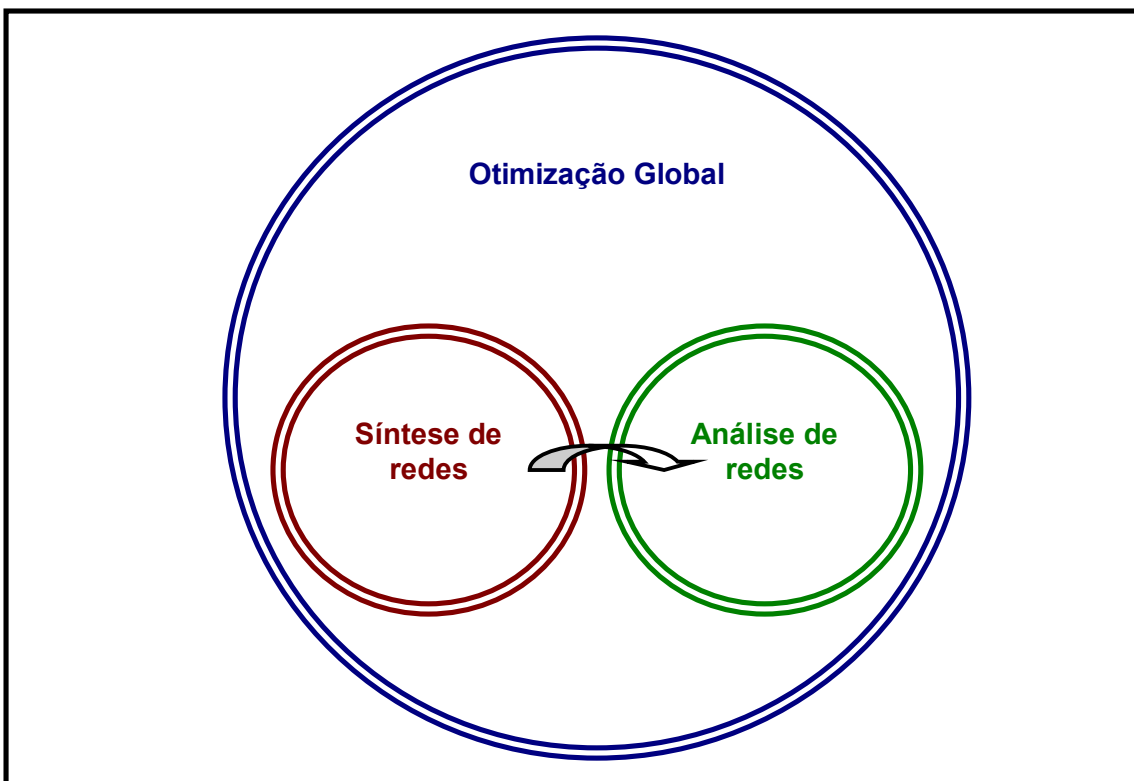


Figura 3.7: Esquema da otimização global

3.6.1 – Síntese de redes

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

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

A geração das redes pode ser realizada através do auxílio da ferramenta *Pinch* de Integração de Processos. Alternativamente, na utilização de otimização matemática a geração de redes é simultânea à análise da meta de mínimo consumo. Neste caso, pode-se, também, adicionar parâmetros econômicos a serem minimizados como função objetivo.

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

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

No desenho da rede, uma fonte acima do *pinch* (inclusive a de utilidades) não deve alimentar um sumidouro abaixo do *pinch*. Tal regra também é válida para misturas de fontes de diferentes processos de regiões termodinâmicas distintas. A corrente que passa pelo *pinch*, entretanto, é uma exceção a essa regra, já que parte dela está acima e parte abaixo do *pinch*. Devido a isso, recomenda-se que as redes sejam geradas independentemente para cada região (Foo e Manan, 2006).

Hallale e Liu (2001) e Foo *et al.* (2006) fornecem algumas equações que devem guiar o desenho das redes. Inicialmente, apresentam-se duas equações restritivas para a vazão e a carga requerida por um sumidouro (Equações 3.3 e 3.4) a fim de manter a quantidade de gás alimentada e a concentração do hidrogênio constantes (manutenção da pressão parcial).

$$\sum_i F_{i,j} = F_j \quad (3.3)$$

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

$$\sum_i \Delta m_{i,j} \leq \Delta m_j^{\max} \quad (3.4)$$

onde $\Delta m_{i,j}$ é a carga alimentada pela fonte i no sumidouro j , obtida pelo produto da vazão pela concentração.

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

$$\sum_j F_{i,j} \leq F_i \quad (3.5)$$

Um purificador pode ser colocado acima, abaixo ou sobre o ponto de estrangulamento, sendo esta última a melhor opção. O produto purificado deve atingir concentração de impurezas menor que a concentração do *pinch* limitante antes que a necessidade de hidrogênio seja reduzida (Foo e Manan, 2006). Ao lidar com a alocação de purificadores, é preciso repetir diversas vezes o cálculo das metas e realocar o *pinch*, o que pode ser complicado utilizando ferramentas gráficas. A implementação computacional das análises de metas por aproximação termodinâmica pode amenizar este problema.

3.6.2 – Análise das redes

Cada fluxograma gerado na etapa de síntese é analisado de forma que seja possível identificar aquele que apresenta o melhor desempenho e a adequação aos objetivos da refinaria com base em um índice de mérito pré-definido. Este pode ter bases econômicas, ambientais ou de segurança de processos, dentre outras. Nesta metodologia considera-se que apenas uma análise econômica não é suficiente para

caracterizar o desempenho de uma rede. É preciso considerar também parâmetros ambientais e as perspectivas futuras do refino.

3.6.2.1 – Análise econômica

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

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

O interesse nos casos localizados está na redução de custos. Estes podem ser representados como um somatório dos custos operacionais (C_o) e dos custos de capital (C_c), como apresenta a Equação 3.6.

$$C_T = C_o + C_c \quad (3.6)$$

O custo de capital é dado pelos custos de novos compressores, purificadores e tubulações. O custo relacionado aos compressores depende de seu consumo e muitos dados estão disponíveis na literatura. Uma estimativa pode ser encontrada em Hallale e Liu (2001). O custo de unidades de PSA pode ser correlacionado por uma função linear da vazão de alimentação, como descrito em Towler *et al.* (1996). As estimativas de custos de membranas são mais complexas e dependem da pureza do produto e da queda de pressão na membrana. Podem ser encontrados em Ratan (1994) e Towler *et al.* (1996). Finalmente, o custo de novas tubulações pode ser apreciável. Segundo Hallale e Liu (2001), esse custo por unidade de comprimento é uma função linear da área transversal e pode ser expresso pela Equação 3.7.

$$C_{tubo} = (a_{tubo} + b_{tubo} * D^2) * L \quad (3.7)$$

onde:

L = comprimento;

$D^2 = \frac{4 * F * \rho_0}{\Pi * u * \rho}$, onde u é a velocidade superficial do gás e F é a vazão da corrente;

a, b → consideram as condições de temperatura e pressão e os materiais. Os valores são distintos para diferentes partes da rede.

Já o custo operacional é constituído do custo da corrente de utilidade de hidrogênio (C_{util}) menos o custo de recuperação do hidrogênio (C_H) como apresentado na Equação 3.8.

$$C_o = C_{util} + C_H \quad (3.8)$$

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

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

$$C_H = C_{comb} + C_{comp} + C_{recup} \quad (3.9)$$

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

(2001) utilizam a Equação 3.10 para a estimativa do valor do combustível por unidade de vazão de gás.

$$C_{comb} = (y * \Delta H_{c,H_2}^0 + (1-y) * \Delta H_{c,CH_4}^0) * C_{aquecimento} \quad (3.10)$$

onde:

$\Delta H_c^0 \rightarrow$ calor de combustão padrão (kJ/ mol);

$C_{aquecimento} \rightarrow$ custo por unidade de energia calorífica (\$/kJ).

O custo do trabalho de compressão inclui a compressão do produto e da carga. Para plantas com PSA, o produto precisa ser comprimido somente se a pressão de entrada for maior que 800 kN/m², enquanto em plantas com membranas pode ser necessária a compressão de ambas as correntes (Towler *et al.*, 1996). O custo de compressão é calculado a partir do preço da energia elétrica consumida e da potência de compressão. Pode ser estimado com o auxílio da equação 3.11 (Hallale e Liu, 2001).

$$W_C = \frac{C_P * T}{\eta} \left(\left(\frac{P_{saída}}{P_{entrada}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) * \frac{\rho_0}{\rho} * F \quad (3.11)$$

onde:

$C_P \rightarrow$ capacidade calorífica da corrente à pressão constante (J/gmol°C) ¹⁴;

$T \rightarrow$ temperatura de entrada da corrente (°C);

$\eta \rightarrow$ eficiência isentrópica de compressão (tipicamente 0,85);

$P_{entrada}$ e $P_{saída} \rightarrow$ pressões de entrada e saída do compressor;

$\gamma \rightarrow$ razão entre capacidades caloríficas do gás (assumida como 1,4);

¹⁴ Estimativas aproximadas de C_P e γ podem ser obtidas utilizando-se as propriedades de hidrogênio puro e impurezas e ponderando-as de acordo com a composição.

$\rho \rightarrow$ densidade do gás das condições de projeto;

$\rho_0 \rightarrow$ densidade nas condições-padrão;

$F \rightarrow$ vazão comprimida (g/mol/dia).

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

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

3.6.2.2 – Análise de segurança e controlabilidade

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

A análise de controlabilidade da rede também deve ser desenvolvida utilizando os procedimentos e *softwares* já empregados em cada refinaria e também não serão discutidas as estratégias de análise neste texto.

3.7 – Projeto conceitual

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

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

3.8 – Fluxograma do sistema de gerenciamento

Após a análise de todas as etapas envolvidas no gerenciamento de um sistema de distribuição de hidrogênio realizada neste capítulo, pôde ser elaborado um quadro com o procedimento de gerenciamento estruturado para facilitar a consulta das etapas, apresentado a seguir.

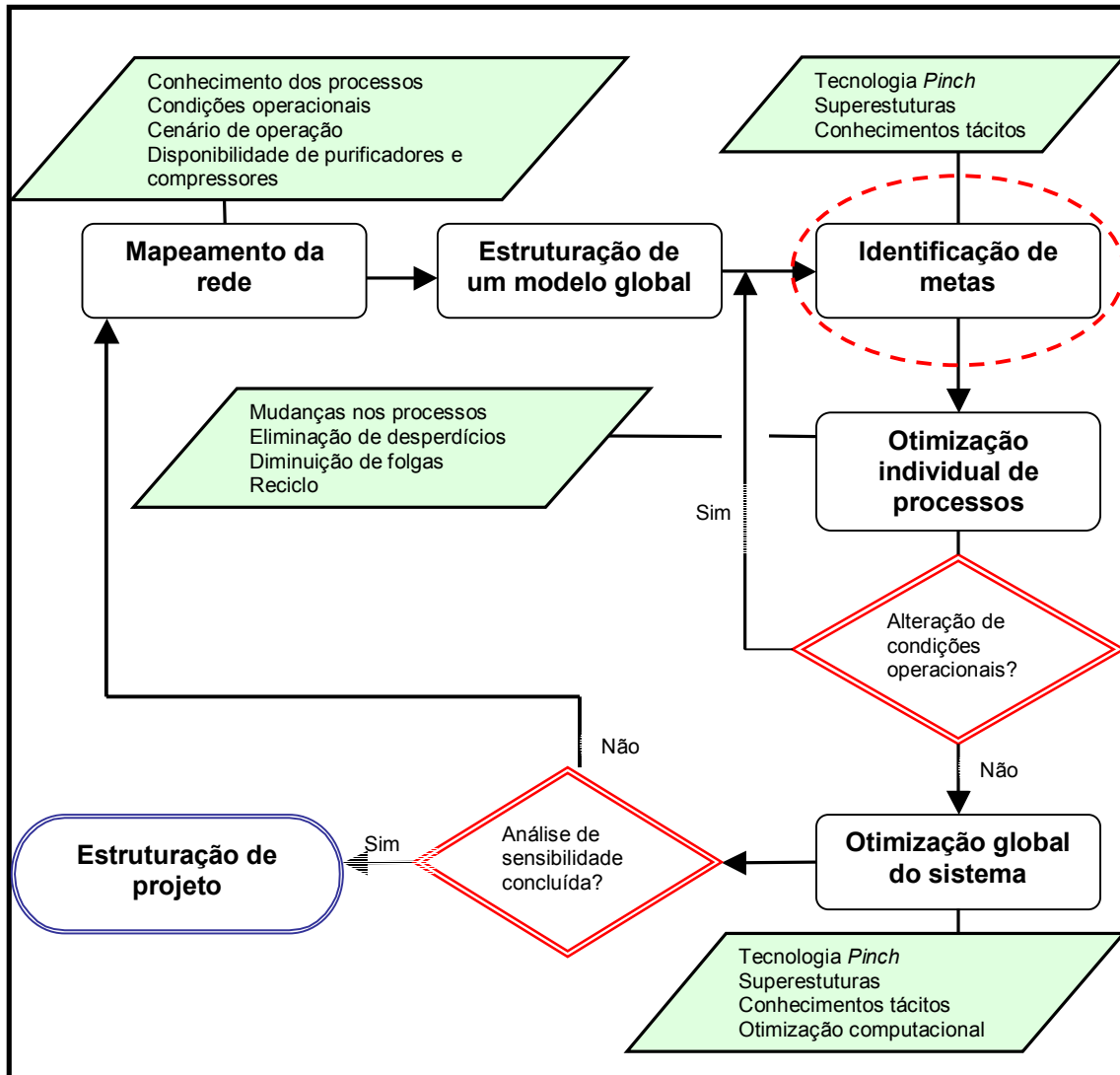


Figura 3.8: Fluxograma geral do sistema de gerenciamento

Uma das etapas do gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio fundamental para uma gestão eficiente é a análise de metas, destacada com um círculo tracejado no quadro acima. Esta ferramenta permite o estabelecimento das metas que se deseja atingir com as propostas de novos desenhos da rede ou de otimização de processos, e será abordada de forma mais aprofundada no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4

Análise de Metas

A análise de metas é a quarta etapa do sistema de gerenciamento do sistema de distribuição de hidrogênio exercendo papel fundamental ao auxiliar a identificação das possibilidades de otimização e guiar a síntese das redes. Trata-se de uma ferramenta da Integração de Processos (IP) empregada na identificação de soluções práticas e economicamente viáveis (muitas das vezes não óbvias), que implicam em pequeno ou nenhum custo de capital.

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

4.1 – A Integração de Processos

O conceito de Integração de Processos (IP) surgiu no início da década de 1980 e foi amplamente trabalhado e estudado nas décadas subseqüentes, tanto em processos individuais quanto em complexos industriais. Ele está inserido na Engenharia de Processos que vem a ser o conjunto de atividades que incluem a concepção, o dimensionamento e a avaliação de desempenho para obter o produto desejado através da sistematização do projeto de processos (Perlingeiro, 2005).

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

- i. Regras heurísticas geradas por conhecimento acumulado da prática de engenharia;
- ii. Conceitos da termodinâmica inseridos em procedimentos algorítmicos;
- iii. Técnicas de otimização matemática.

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

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

A maior parte dos trabalhos baseia-se na Tecnologia do Ponto de Estrangulamento ou Tecnologia *Pinch*, apresentada inicialmente em Linnhoff *et al.* (1982), e posteriormente reapresentada com outros exemplos em Linnhoff e Hindmarsh (1983) e em Linnhoff e Ahmad (1990). Esta tecnologia é o ponto inicial de um novo conjunto de métodos com base termodinâmica que garantem o mínimo nível de energia no desenho de redes de trocadores de calor. Nestas, o ponto de estrangulamento é definido como a fronteira entre duas regiões termicamente independentes, pois não há fluxo de calor através delas (Perlingeiro, 2005). Esse ponto define a mínima força–motriz permitida na unidade de troca e é o nível de temperatura onde ocorre a mínima diferença de temperatura permitida. É possível dessa forma estabelecer metas de referência para o consumo de utilidades, baseando-se no princípio *pinch*, que impossibilita a transferência de calor pelo ponto de estrangulamento em processos de recuperação de calor. Estabelecem-se adicionalmente metas para o número de equipamentos necessários, para a área global mínima de troca térmica na rede e regras para a síntese da rede.

A integração energética foi aperfeiçoada ao longo dos anos com a resolução de problemas anteriormente ignorados, com a inclusão de restrições e através da utilização de outras regras heurísticas as quais possibilitaram melhores resultados.

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

As vantagens dos métodos com abordagem termodinâmica-heurística referem-se à facilidade de aplicação e à possibilidade de influência do projetista ao longo da análise; porém, eles não garantem a obtenção do ótimo global. Por outro lado, a abordagem via técnicas de otimização matemática pode incorporar todos os tipos de restrições e tem a possibilidade de obtenção de ótimo global; entretanto, não permite o controle do projetista, são sensíveis ao ponto inicial e, tanto a modelagem quanto a resolução, crescem em dificuldade conforme o aumento do número de correntes de processo, de variáveis consideradas e de restrições incorporadas (Queiroz e Pessoa, 2005).

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

Durante os últimos anos da década de 1980 e ao longo dos Anos 90 o conceito de Integração de Processos e a tecnologia desenvolvida nesta área foram expandidos, de forma que hoje suas aplicações cobrem o uso eficiente de matérias-primas, a redução de emissões gasosas e efluentes líquidos, o estudo de sistema de reatores e de separação e a integração entre sistemas. A Tabela 4.1 apresenta as principais aplicações atuais da Integração de Processos.

Tabela 4.1: Principais aplicações da Integração de Processos

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

Fonte: Adaptado de Hallale (2001)

Presentemente há grande interesse nos sistemas de transferência de massa cujas idéias fundamentais foram extraídas da análise termodinâmica de redes de trocadores de calor. Assim que as pesquisas neste campo se iniciaram (com El-

Halwagi e Manousiouthakis, 1990), as redes de água foram bastante enfocadas. Em 1994, Wang e Smith propuseram uma metodologia gráfica para estabelecimento da meta de mínimo consumo e despejo de água através da utilização de conceitos da Tecnologia *Pinch*. No decorrer das décadas de 1990 e 2000, abundantes pesquisas têm sido realizadas a fim de solucionar as falhas tecnológicas precedentes. A grande diferença entre esses novos estudos e os realizados anteriormente na análise de integração energética encontra-se nas dificuldades em lidar com múltiplos contaminantes e com restrições de fluxos de correntes.

Assim como sucedeu na evolução da integração energética, muitas pesquisas realizadas na área de integração mássica utilizam programação matemática combinada com conceitos de transferência de massa, a fim de permitir que complexidades no sistema sejam incluídas no projeto da rede. Recentemente foi apresentado por Gomes (2002) e Gomes *et al.* (2007) um algoritmo (Diagrama de Fontes de Água) que efetua simultaneamente a especificação de metas de consumo e a síntese da rede de água, podendo ser utilizado em problemas com um ou com múltiplos contaminantes, para os casos de reúso, regeneração com reúso e regeneração com ciclo, em processos com restrição de vazão, com múltiplas fontes de água, e com perdas inerentes ao processo.

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

De fato, a IP evoluiu a partir da metodologia de Integração Energética, tornando-se hoje, segundo Queiroz e Pessoa (2005), a *principal estratégia para a tecnologia de planejamento e de projeto*. Ela apresenta-se como uma possibilidade eficiente para a indústria aumentar a produtividade reduzindo o consumo de utilidades e de matéria-prima bem como a geração de resíduos, emissões gasosas e efluentes industriais. A Tecnologia *Pinch* desenvolvida para integração energética, e estendida posteriormente, é hoje aplicável não somente a processos individuais, mas também sistemas completos e inclusive regiões industriais (Bealing e Hutton, 2002).

Acredita-se que a IP ainda será bastante ampliada e difundida nas décadas vindouras. As principais áreas que devem ser desenvolvidas são: separação (sistemas

de destilação complexos e sistemas envolvendo distintos tipos de separação), projeto de reatores, operações dos processos, e segurança e controlabilidade, além da continuidade dos trabalhos em eficiência energética e redução de emissões (Smith, 2000). Ainda, espera-se que a IP seja aplicada no desenvolvimento de projetos que considerem reação e separação simultaneamente.

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

4.2 – A Integração de Processos na análise de redes de distribuição de hidrogênio

Os primeiros trabalhos de Integração de Processos visando o estabelecimento do suprimento mínimo de hidrogênio em uma rede de distribuição deste composto (Alves, 1999; Alves e Towler, 2002) são uma adaptação dos métodos já desenvolvidos para redes de água. As principais diferenças entre a síntese de redes de água e as redes gasosas, que foram consideradas para o desenvolvimento da nova metodologia, são as relacionadas com a pureza da corrente importada (uma vez que na síntese de redes de água assume-se que água pura está sempre disponível, o que, em geral, não ocorre para redes de hidrogênio) e com a manutenção do estado estacionário das operações (no caso de redes gasosas, é necessário manter a uniformidade da vazão mássica de entrada e da concentração, mantendo constante a pressão parcial da entrada das operações).

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

As correntes são tratadas em termos de sua qualidade e quantidade. Comparando-se com a aplicação da análise energética, a quantidade, que era medida em termos de temperatura, passa a ser dada em termos de vazão volumétrica. Já a qualidade é função da pureza da corrente. Uma vez que as redes de hidrogênio têm múltiplos contaminantes, para simplificar o problema, Alves (1999) propõe que seja considerada apenas uma única impureza (metano), desde que o impacto dos contaminantes particulares sobre os processos não seja significativo.

O primeiro passo da metodologia de Alves (1999) é coletar os dados necessários para as unidades que representam o sistema de hidrogênio, como vazão, pureza e pressão de alimentação da unidade¹⁵. Em seguida calcula-se o excesso de hidrogênio (*hydrogen surplus*) a partir de um diagrama de pureza do hidrogênio *versus* vazão molar de gás (onde plota-se separadamente dados de correntes fontes e sumidouros de hidrogênio). Constrói-se, então, um diagrama da pureza *versus* o excesso de hidrogênio (*Hydrogen Surplus Diagram*), análogo à grande curva composta para os sistemas energéticos. Este diagrama permite ao engenheiro encontrar o ponto de estrangulamento (*pinch*) e estabelecer metas para a produção de hidrogênio na planta, sua recuperação e requerimentos de importação. A meta de mínimo suprimento é obtida mediante um procedimento gráfico iterativo, com estabelecimento aleatório de metas de consumo de gás.

Ainda que o conceito de excesso de hidrogênio proposto por Alves estabeleça a menor quantidade necessária de hidrogênio a ser adicionada à rede, e forneça valiosas noções teóricas sobre o impacto da purificação do hidrogênio na performance do sistema de distribuição, o método é trabalhoso e pouco prático, necessitando do auxílio de programação matemática na fase de projeto da rede. A fim de solucionar este problema, Hallale e Liu (2001) apresentaram um método de otimização baseado em superestruturas, que agrega diversas restrições e incorpora a possibilidade de redes com novos purificadores e compressores.

Em 2003, El-Halwagi *et al.* propuseram um procedimento gráfico não-iterativo para a determinação da meta de mínimo consumo de utilidade. Inicialmente as condições ótimas foram derivadas de uma formulação de programação dinâmica seguida de solução analítica para otimização paramétrica. Em seguida, os resultados foram empregados no desenvolvimento de uma representação gráfica de carga composta *versus* vazão, baseada na Tecnologia *Pinch*. O método consiste em colocar

¹⁵ Na sistematização de gerenciamento proposta neste projeto, estes dados são obtidos na etapa de mapeamento.

as curvas compostas das fontes abaixo das curvas dos sumidouros até a interseção em apenas um ponto (*pinch*). Quando este ponto existe, é possível identificar o mínimo consumo de suprimento de hidrogênio e a emissão mínima. Entretanto, o procedimento não considera a pureza da corrente de suprimento de hidrogênio (que afeta a localização do ponto de estrangulamento) e só pode ser utilizado para correntes puras, o que dificilmente ocorre na prática.

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

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

Recentemente, Bandyopadhyay (2006) propôs uma única representação gráfica e um procedimento algébrico uniforme para problemas de redução de resíduos (água, hidrogênio etc), introduzindo o conceito de Curva Composta da Fonte (*source composite curve*). Diferentemente do método apresentado por El-Halwagi, em 2003, este procedimento não requer curvas compostas separadas para fonte e sumidouro. Embora mais simples em relação ao método de Alves e Towler (2002), o procedimento não calcula o excesso de hidrogênio, tendo, do mesmo modo, limitações para a aplicação a sistemas com restrições de pressão ou com múltiplas impurezas.

Zhao *et al.* (2006) propuseram um método gráfico mais simples que os anteriores, com poucos cálculos, que pode ser utilizado na determinação da demanda mínima de hidrogênio em qualquer concentração; entretanto, assim como a

metodologia de Alves e Towler (2002), esta também requer um procedimento de tentativa-e-erro para localizar o ponto de estrangulamento.

Todas as metodologias que empregam os conceitos da Tecnologia *Pinch* são úteis para propostas conceituais, contudo possuem algumas limitações quando aplicadas a sistemas reais, como, por exemplo, não levar em conta as pressões das correntes, assumindo que qualquer fonte possa ser alimentada para qualquer sumidouro, mesmo se houver pressão insuficiente. Cada uma das opções tecnológicas já desenvolvidas apresenta um comportamento próprio em termos dos seus resultados e custos. É preciso, entretanto, atender e contemplar as exigências e restrições dos procedimentos e sistemas existentes e, por isso, há necessidade de aprimoramento destas metodologias. No momento, está sendo desenvolvido na Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro um procedimento que visa auxiliar o engenheiro de processos a criar de forma mais prática e eficiente os projetos para melhor aproveitamento da rede de hidrogênio na refinaria através da adaptação do Diagrama de Fontes de Água (Gomes, 2002; Gomes *et al.*, 2007), para utilização em sistemas de distribuição de hidrogênio. Dessa forma, será possível obter o desenho da rede simultaneamente ao estabelecimento da meta de mínimo consumo de hidrogênio.

Cabe ressaltar que nenhuma das metodologias apresentadas pode ser utilizada em sistemas com múltiplas impurezas. São considerados apenas o fluxo e a pureza das correntes e não são incorporadas outras restrições práticas importantes como pressão, segurança, operabilidade, *layout* e custo de capital¹⁶. Espera-se que futuramente estas variáveis também sejam consideradas, fornecendo ao engenheiro de processos não a meta termodinâmica, mas uma meta prática, para efetuar-se a otimização da rede.

Os procedimentos que se baseiam na Tecnologia *Pinch*, acima mencionados, serão apresentados, com um pouco mais de detalhes, nas subseções a seguir.

¹⁶ Hallale e Liu (2001) são os únicos a considerarem restrições de pressão, *layout* e custo de capital em seu trabalho, entretanto não consideram segurança e operabilidade.

4.2.1 –Método de Alves e Towler (2002)

A primeira etapa na metodologia de Alves e Towler (2002) é proceder a uma manipulação das informações de vazões e concentrações extraídas do mapeamento, uma vez que os dados limites para a rede de hidrogênio não podem ser obtidos diretamente do diagrama do processo. O problema encontra-se nas unidades consumidoras de hidrogênio, já que a elas está associada tanto uma corrente sumidora de hidrogênio quanto uma corrente fonte. A Figura 4.1 ilustra um diagrama de processo consumidor de hidrogênio, incluindo a vazão de reciclo (F_R), e indicando os pontos representativos da fonte e do consumidor associados a estes. A vazão e a composição da corrente de entrada do reator representam a parte consumidora de hidrogênio deste processo, que é tratada como um bloco envolvido pelo retângulo tracejado. A fonte de hidrogênio nesse caso é representada pela corrente que eflui do separador.

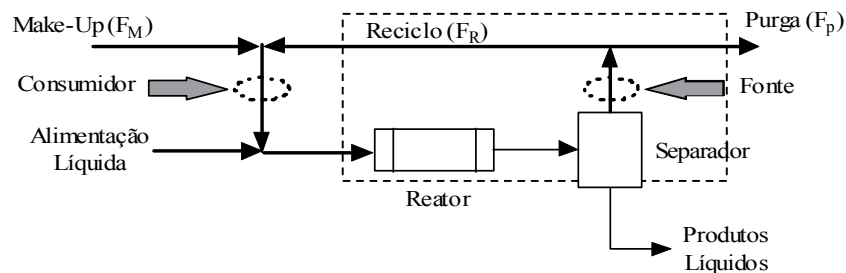


Figura 4.1: Representação das fontes e dos consumidores de hidrogênio nos processos que consomem hidrogênio

Fonte: Hallale e Liu (2001)

É preciso obter-se, portanto, os dados de vazões e pureza das correntes consumidoras e fontes de hidrogênio a partir de informações das correntes de *make-up*, purga e reciclo do balanço material da rede. Sendo assim, a corrente que representa o consumidor é definida pelo balanço material da Equação 4.1, e a pureza do hidrogênio é dada pela Equação 4.2.

$$F_c = F_M + F_R \quad (4.1)$$

$$P_c = \frac{F_M P_M + F_R P_p}{F_c} \quad (4.2)$$

Em relação à fonte, as correntes são determinadas segundo as Equações 4.3 e 4.4.

$$F_s = F_p + F_R \quad (4.3)$$

$$P_s = P_p = P_R \quad (4.4)$$

onde:

F_c → corrente de gás de entrada do reator;

F_s → corrente de gás de saída do separador;

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

P_c → pureza de hidrogênio na entrada do reator;

P_s → pureza de hidrogênio na saída do separador;

P_M , P_p e P_R → purezas de hidrogênio do *make-up*, purga e reciclo, respectivamente.

Inicialmente constroem-se perfis de pureza, a partir da vazão das fontes e dos sumidouros (Figura 4.2). Neste perfil, a projeção de ambas as curvas no eixo horizontal representa o balanço material global de hidrogênio.

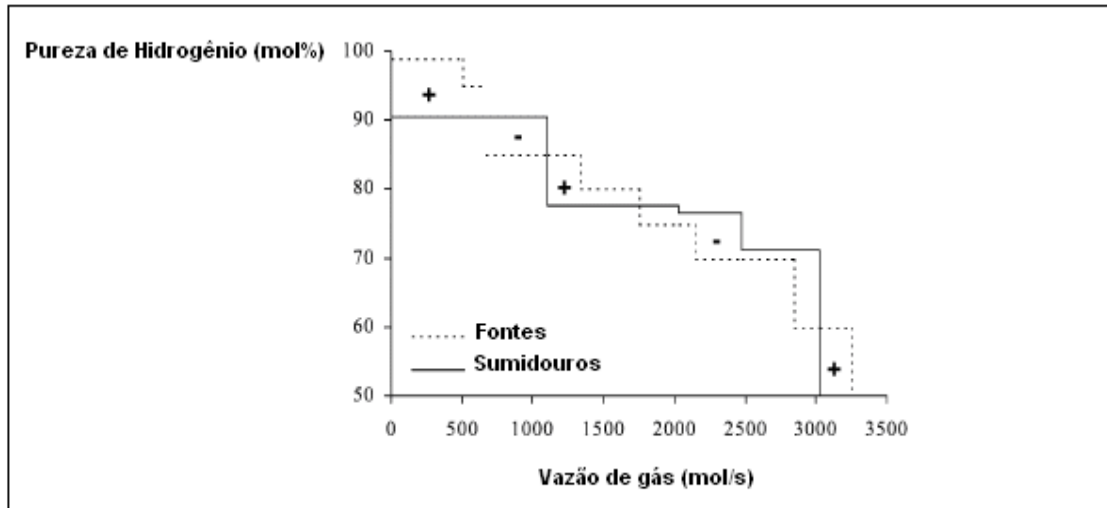


Figura 4.2: Perfil de pureza das correntes

Fonte: Alves e Towler (2002)

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

Para prosseguir a análise, é preciso, definir, a vazão molar total (hidrogênio e impurezas) do gás disponível das fontes (F_{SR}) e a vazão molar total do gás requerido pelos sumidouros (F_{SK}) através das Equações 4.5 e 4.6.

$$F_{SR} = \sum_{i=1}^{n_{SR}} F_{SR,i} \tag{4.5}$$

$$F_{SK} = \sum_{j=1}^{n_{SK}} F_{SK,j} \tag{4.6}$$

onde:

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

n_{SK} → número total de correntes sumidouro;

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

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

A partir das definições acima, estabelece-se uma equação para o excesso de hidrogênio (Equação 4.7).

$$H' = \int_0^F (y_{SR,h} - y_{SK,h}) dF \quad (4.7)$$

onde:

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

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

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

As condições do sistema são:

$$F_{SR} \geq F_{SK} \quad (4.8)$$

$$\int_0^{F_{SK}} (y_{SR,h} - y_{SK,h}) dF \geq 0 \quad (4.9)$$

Com a definição de excesso de hidrogênio apresentada acima, constrói-se um diagrama de pureza *versus* o excesso de hidrogênio (*Hydrogen Surplus Diagram*) representado na Figura 4.3. Cada área de excesso ou déficit de hidrogênio é calculada e representada como um segmento do diagrama de excesso. Os seguimentos são plotados de forma cumulativa, sendo as áreas representadas no nível de pureza mais baixo entre fonte e sumidouro.

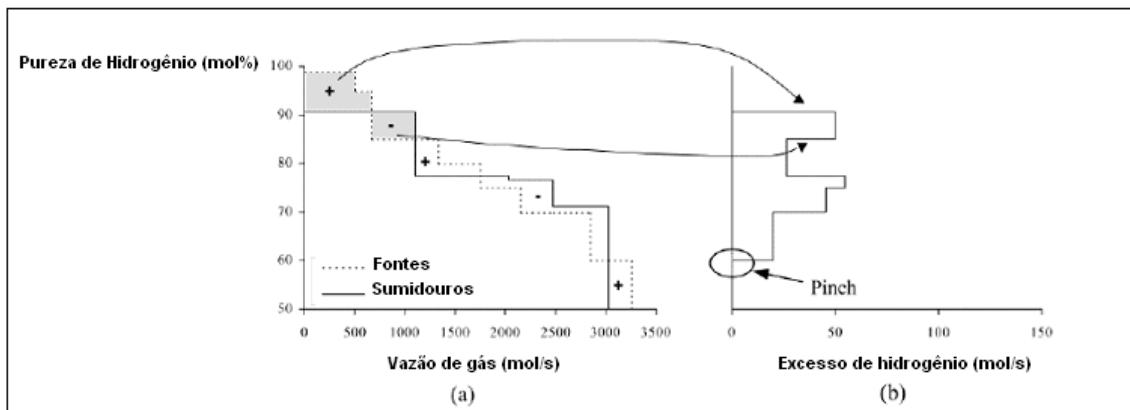


Figura 4.3: (a) Diagrama do perfil de pureza e (b) diagrama de excesso de hidrogênio correspondente

Fonte: Alves e Towler (2002)

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

Para encontrar a meta de mínimo suprimento é necessário um procedimento iterativo. Estabelecem-se metas de consumo de gás e constroem-se os diagramas de perfil de pureza e de excesso de hidrogênio até que o ponto de estrangulamento seja encontrado. Nesse ponto, a meta assumida para o consumo de hidrogênio é o valor mínimo que pode ser atingido.

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

Neste método, utiliza-se um diagrama de vazão molar total versus carga de hidrogênio para a identificação da meta de mínimo consumo. Cada corrente é representada por um seguimento reto onde a distância horizontal representa a vazão correspondente e a vertical representa a carga. O coeficiente da reta representa a concentração do hidrogênio da corrente. São construídas curvas composta das fontes e dos sumidouros com todas as correntes conectadas em ordem de concentração crescente. Posiciona-se a curva composta da fonte até que ela fique abaixo da curva composta do sumidouro e haja uma interseção entre as curvas em apenas um ponto. O ponto de interseção entre as curvas é o ponto de estrangulamento. Quando este ponto existe, o consumo de utilidade é mínimo e o descarte pode ser identificado, como apresentado na Figura 4.4.

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

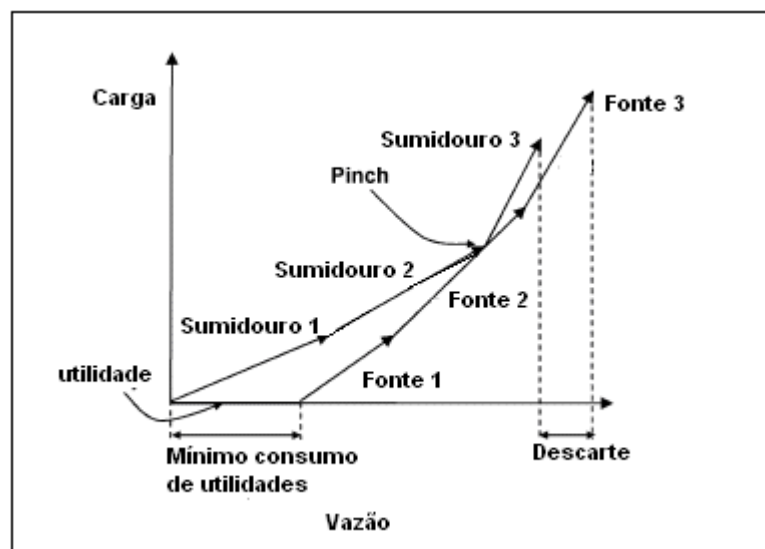


Figura 4.4: Método gráfico proposto por El-Halwagi *et al.*

Fonte: El-Halwagi *et al.* (2003)

4.2.3 – Método de Bandyopadhyay (2006)

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

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

A geração de resíduos pode ser estimada baseada na carga de qualidade cumulativa e na carga de qualidade total. Para minimizar sua geração, é realizada uma rotação na linha de resíduos a partir de um ponto pivô, até encontrar a curva composta de fonte em apenas um ponto. Como representado na Figura 4.5, a qualidade que representa o fluxo mínimo de resíduos é chamada qualidade do *pinch* e corresponde ao ponto de estrangulamento do sistema.

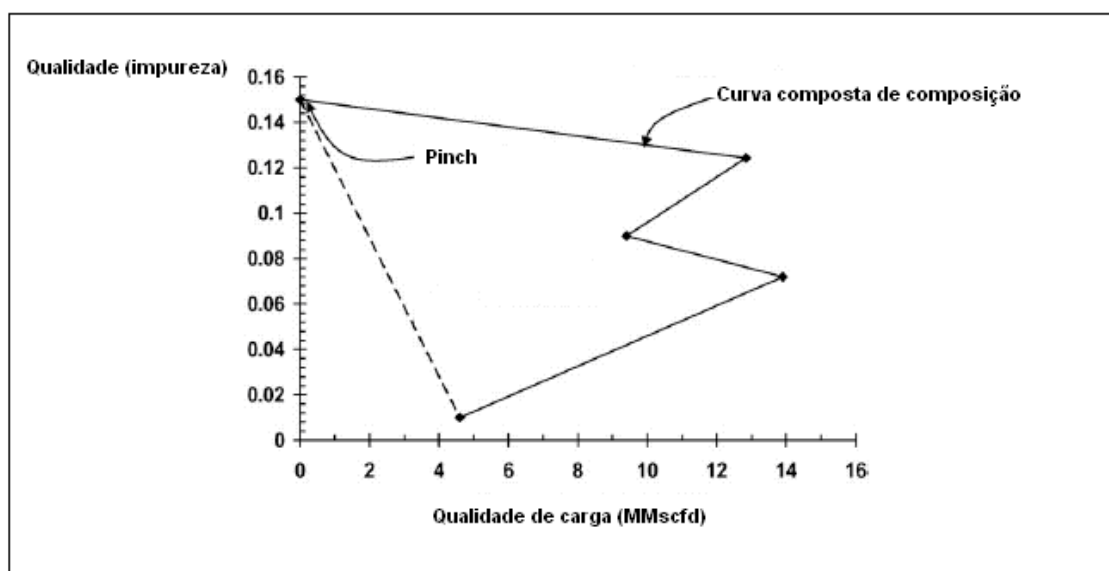


Figura 4.5: Método gráfico proposto por Bandyopadhyay

Fonte: Bandyopadhyay (2006)

4.2.4 – Método de Zhao et al. (2006)

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

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

Para o caso de correntes de suprimento com pureza de hidrogênio superior às demais (caso 1, esquematizado na Figura 4.6), a curva composta de fontes é movimentada para interceptar a curva composta de sumidouros no final de seu topo. Ela é, posteriormente, realocada em direção à vazão crescente, até que ambas as curvas se interceptem em apenas dois pontos. A vazão mínima de hidrogênio é encontrada pela diferença entre o ponto mais alto da curva de sumidouros (B) e o ponto mais baixo do segmento que representa a utilidade de hidrogênio (C). O descarte mínimo é a diferença entre os pontos mais baixos das curvas de fontes e sumidouros (D e A).

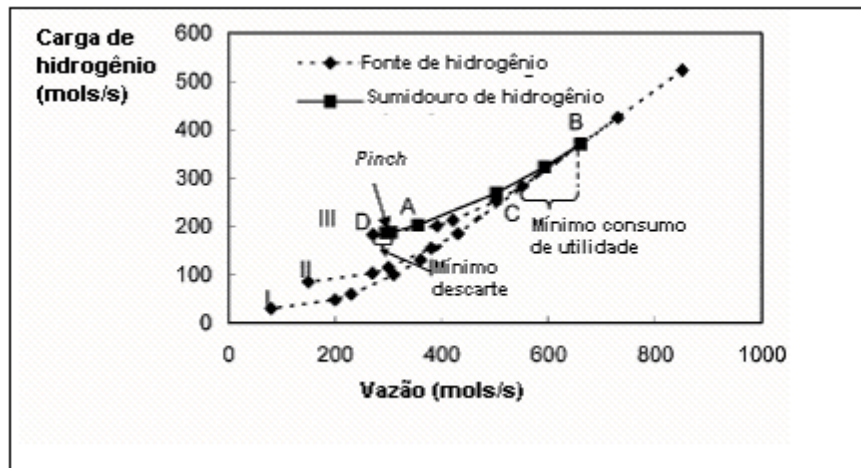


Figura 4.6: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento – Caso 1

Fonte: Zhao *et al.* (2006)

Caso a concentração do hidrogênio na corrente de utilidade não seja a maior concentração das correntes (caso 2, esquematizado na Figura 4.7), realiza-se um procedimento distinto do anterior (mas também aleatório) para identificação da meta de consumo mínimo. A corrente de suprimento e as fontes cuja pureza seja maior que a corrente de suprimento, são conectadas em ordem crescente de concentração de hidrogênio, obtendo-se, assim, a curva composta de fonte de alta concentração (*HCSCC – high concentration source composite curve*). Analogamente constrói-se a curva composta de fonte de baixa concentração (*LCSCC – low concentration source composite curve*). O ponto de estrangulamento do sistema é, em seguida, identificado através da execução dos passos descritos abaixo:

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

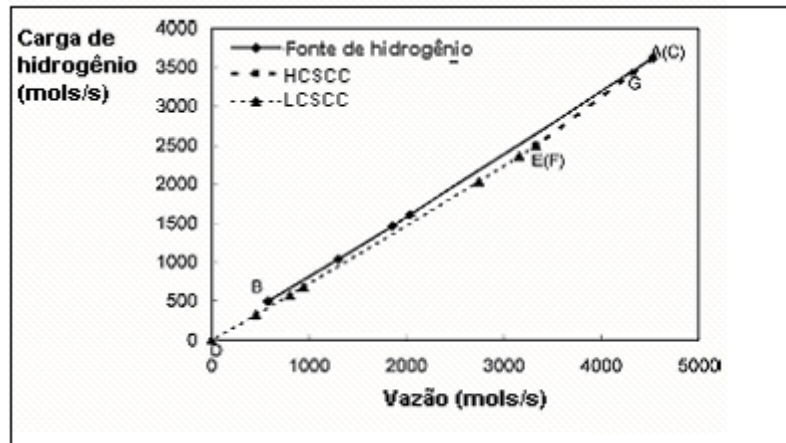


Figura 4.7: Movimentação da curva composta de fonte para encontrar o ponto de estrangulamento - Caso 2

Fonte: Zhao *et al.* (2006)

4.2.5 – Método de Manan e Foo (2003)

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

Primeiramente realiza-se um balanço intervalar do hidrogênio e determinam-se os consumidores e as fontes em cada nível de pureza (P_n), conforme a Tabela 4.2, onde, os níveis de pureza são arranjados em ordem decrescente. O número de intervalos de pureza (n) é igual ao número de consumidores de hidrogênio (N_C) acrescido do número de fontes de hidrogênio (N_F) e subtraído de qualquer pureza duplicada (N_{DP}) conforme a Equação 4.10.

$$n = N_C + N_F - N_{DP} \quad (4.10)$$

A segunda coluna da tabela apresenta a diferença de pureza entre cada nível. Nas colunas 3 e 4 colocam-se o somatório das vazões dos consumidores ($\sum F_{D,j}$) e das fontes ($\sum F_{D,i}$) em seus níveis de pureza correspondentes. A vazão de consumo de hidrogênio é assumida com valor negativo, enquanto a da fonte, com valor positivo. Essas vazões são somadas a cada nível de pureza, resultando o intervalo líquido de vazões da coluna 5. Na coluna 6 classifica-se o intervalo, de acordo com seu sinal, em fonte (+) ou sumidouro (-). Esta etapa corresponde ao perfil de pureza da Figura 4.2.

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

Tabela 4.2: Intervalos de balanço de hidrogênio

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

O passo seguinte é a construção da tabela de cascata de hidrogênio (Tabela 4.3), a qual corresponde ao Diagrama de Excesso de Hidrogênio da Figura 4.3.

Tabela 4.3: Cascata de hidrogênio

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

Nesta nova tabela, aos dados da anterior, inclui-se o intervalo líquido de vazões cumulativo (F_c). Uma vazão nula de importação de hidrogênio (F_I) é assumida inicialmente para facilitar a busca pela vazão mínima. Em seguida, realiza-se a cascata cumulativa de carga de hidrogênio ($cum\Delta m$) e, finalmente, o cálculo da vazão de suprimento de hidrogênio cumulativo ($F_{H,k}$) em cada nível de pureza. Essa vazão é obtida dividindo o excesso ou o déficit de hidrogênio cumulativo pela diferença de pureza de cada nível (Equação 4.11). Quando o valor de $F_{H,k}$ é negativo, significa que o suprimento de hidrogênio é insuficiente e, caso positivo, o suprimento está em excesso em um dado nível de pureza.

$$F_{H,k} = \frac{cum\Delta m}{P_I - P_n} \quad (4.11)$$

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

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

4.3 – Metodologia para os estudos de caso

Nos estudos de caso desenvolvidos e apresentados no Capítulo 5 deste trabalho foi empregada a metodologia desenvolvida por Manan e Foo (2003), relacionada à Análise de Cascata de Hidrogênio, para determinação da meta de mínimo consumo de hidrogênio, mínima vazão de descarte e localização do *pinch* da rede. O método foi implementado computacionalmente em linguagem FORTRAN 90/95 por Santos (2006) e o programa, denominado HYDROMIN, foi utilizado como suporte na resolução dos estudos de caso. A Figura 4.8 esquematiza a estrutura algorítmica do HYDROMIN.

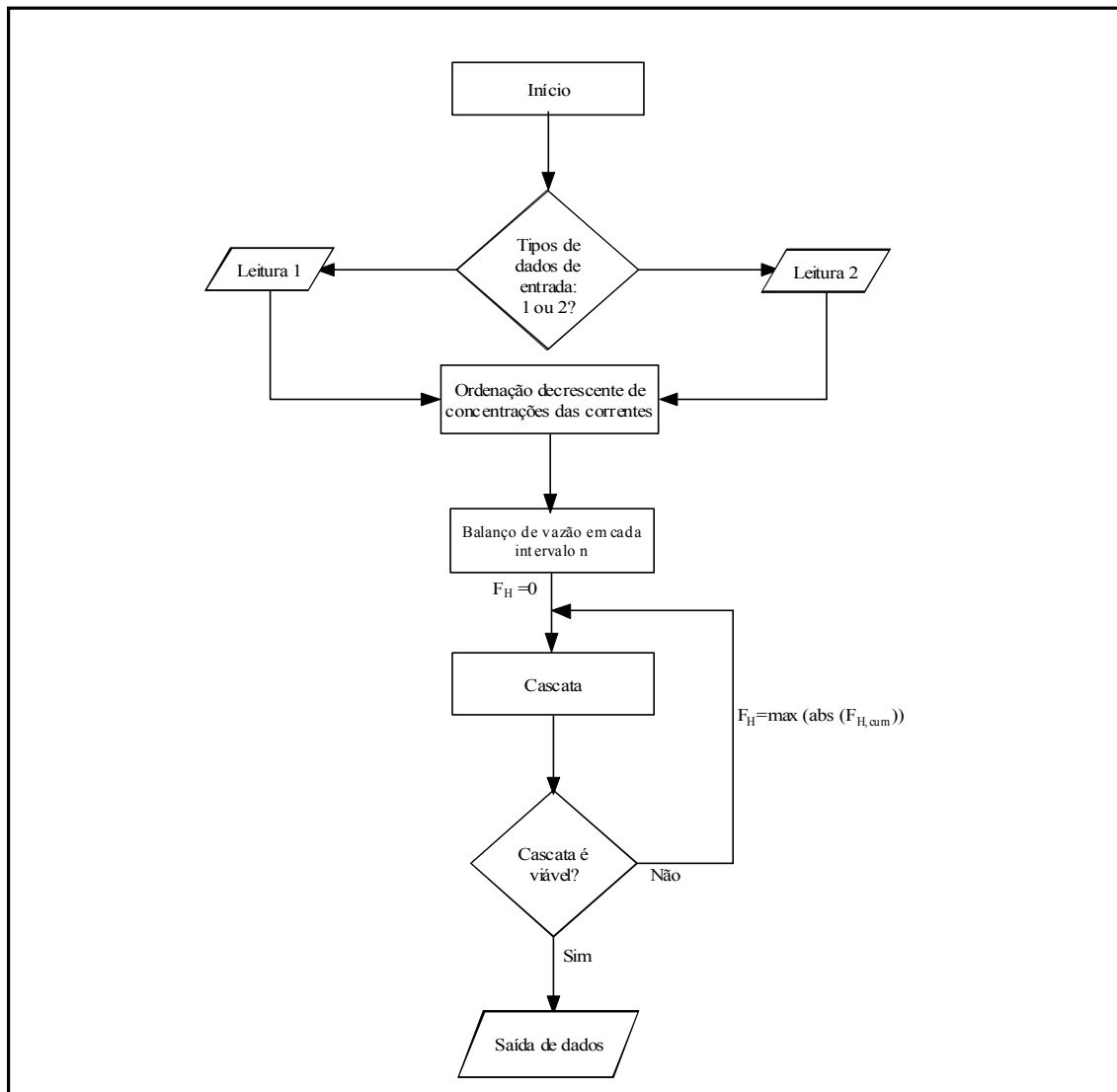


Figura 4.8: Algoritmo de cálculo do programa HYDROMIN

Os dados de entrada do programa tanto podem ser as vazões e concentrações de *make-up*, purga e reciclo, retiradas diretamente do diagrama do processo (Leitura 1), ou os dados já manipulados com o auxílio das Equações 4.1 a 4.4 (Leitura 2). A partir da entrada conveniente de dados, o código computacional desenvolve a cascata e fornece a vazão mínima de suprimento de hidrogênio e a vazão de hidrogênio descartado para a queima como combustível. São fornecidas também a localização do ponto de estrangulamento e sua respectiva pureza.

CAPÍTULO 5

Estudos de Caso

Neste capítulo são apresentados três estudos de caso como forma de demonstrar e exemplificar da aplicação da metodologia de gerenciamento proposta neste trabalho. Os estudos foram baseados em dados retirados de Hallale e Liu (2001) e adaptados para ilustração da metodologia.

5.1 – Estudo de caso 1

5.1.1– Definição do objetivo

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

5.1.2– Mapeamento

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

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

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

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

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

Tabela 5.1: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio (Hallale e Liu, 2001)

Processo	Make-up			Purga			Reciclo
	Vazão (MMscfd*)	Composição (%H ₂)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd*)	Composição (%H ₂)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd*)
DHT	11,31	75,97	600	8,61	70,00	400	1,56
CNHT	8,21	86,53	500	3,47	75,00	350	36,75
KHT	8,65	75,00	500	4,32	65,00	350	3,6
NHT	12,08	71,44	300	6,55	60,00	200	3,59
IS4	0,04	75,00	300	-	-	-	-
HC	38,78	92,00	2000	11,29	75	1200	85,7

* MMscfd → million standard cubic feet per day

Tabela 5.2: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio (Hallale e Liu, 2001)

Suprimento H ₂	Vazão operacional (MMscfd)	Vazão máxima (MMscfd)	Composição (%H ₂)	Pressão (psia)
Planta H ₂	45,00	50,00	92,00	300
CCR	23,50	23,50	75,00	300

5.1.3– Modelo global

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

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

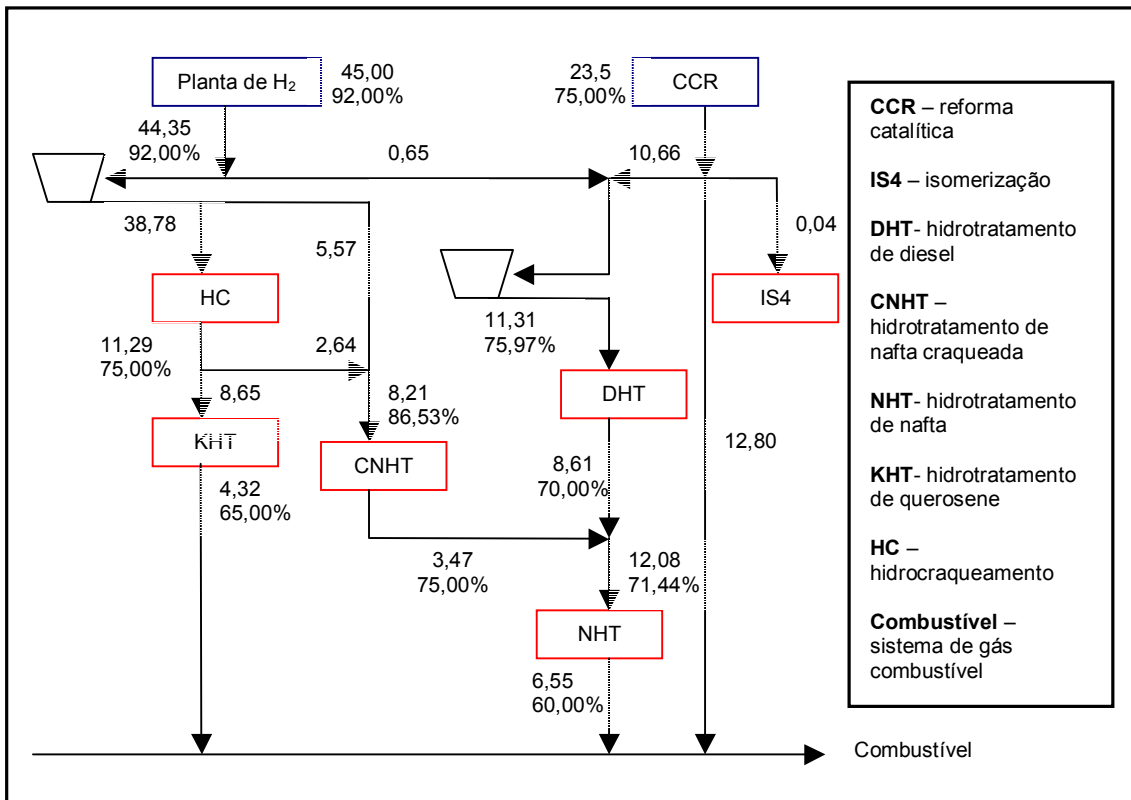


Figura 5.1: Rede de hidrogênio da refinaria hipotética (Hallale e Liu, 2001)

5.1.4– Identificação de metas

A identificação de metas foi empregada para avaliar a mínima vazão de hidrogênio proveniente da planta de produção por reforma a vapor de gás natural que precisa ser adicionada à rede. Esta análise foi realizada com auxílio do programa HYDROMIN apresentado na seção 4.3.

Foram alimentados ao programa os dados das correntes de *make-up*, purga e reciclo de cada operação consumidora de hidrogênio e os dados das fontes de hidrogênio. Após manipulação dos dados segundo as Equações 4.1 a 4.4, o programa forneceu os resultados presentes na Tabelas 5.3.

Tabela 5.3: Correntes de entrada e saída dos processos consumidores de hidrogênio

Processo	Entrada		Saída	
	Vazão (MMscfd)	Composição (%H ₂)	Vazão (MMscfd)	Composição (%H ₂)
DHT	12,87	75,2464	10,17	70,0000
CNHT	44,96	77,1055	40,22	75,0000
KHT	12,25	72,0612	7,92	65,0000
NHT	15,67	68,8191	10,14	60,0000
IS4	0,04	75,0000	-	-
HC	124,48	80,2961	96,99	75,0000

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

Tabela 5.4: Intervalos de balanço de hidrogênio

Intervalo (n)	P_n (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i$ (MMscfd)	$\sum F_j$ (MMscfd)	$\sum F_i + \sum F_j$ (MMscfd)	Fonte / Sumidouro
1	92,0000				0	
2	80,2961	11,7039		-124,48	-124,48	Sumidouro
3	77,1055	3,1906		-44,96	-44,96	Sumidouro
4	75,2464	1,8591		-12,87	-12,87	Sumidouro
5	75,0000	0,2464	160,71	-0,04	160,67	Fonte
6	72,0612	2,9388		-12,25	-12,25	Sumidouro
7	70,0000	2,0612	10,17		10,17	Fonte
8	68,8191	1,18091		-15,67	-15,67	Sumidouro
9	65,0000	3,8191	7,92		7,92	Fonte
10	60,0000	5,0000	10,14		10,14	Fonte
11	0,0000	60,0000				

Após a classificação de cada nível de pureza, construiu-se a tabela de cascata de hidrogênio (Tabela 5.5), conforme metodologia explicada no Capítulo 4. O mínimo consumo de hidrogênio da planta de produção (F_i) equivale a 44,53 MMscfd e o *pinch* ocorre na pureza de 75,00%. A vazão mínima de descarte (F_D) é de 23,21 MMscfd.

Tabela 5.5: Cascata de hidrogênio – Estudo de caso 1

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	ΣF_i (MMscfd)	ΣF_j (MMscfd)	$\Sigma F_i + \Sigma F_j$ (MMscfd)	F_c (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	92,0000				0	$F_i = 44,5348$		
		11,7039				44,5348	521,2306	
2	80,2961			-124,48	-124,48			521,2306
		3,1906				-79,9452	-255,0775	
3	77,1055			-44,96	-44,96			266,1530
		1,8591				-124,9052	-232,2102	
4	75,2464			-12,87	-12,87			33,9423
		0,2464				-137,7752	-33,9428	
5	75,0000		160,71	-0,04	160,67			0,0000
		2,9388				22,8948	67,2837	
6	72,0612			-12,25	-12,25			67,2827
		2,0612				10,6448	21,9414	
7	70,0000		10,17		10,17			89,2241
		1,18091				20,8148	24,5803	
8	68,8191			-15,67	-15,67			113,8045
		3,8191				5,1448	19,6486	
9	65,0000		7,92		7,92			133,4530
		5,0000				13,0648	65,3241	
10	60,0000		10,14		10,14			198,7771
		60,0000				$F_D = 23,2148$	1392,2894	
11	0,0000							1591,067

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

5.1.5– Otimização individual

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

No presente estudo de caso, propôs-se inicialmente uma análise das unidades de hidrotratamento de querosene e hidrotratamento de nafta buscando a minimização da necessidade de hidrogênio nestes processos. Primeiramente deve ser realizado um estudo acurado do balanço de massa das unidades, de forma que seja possível a identificação de desperdícios. Posteriormente pode-se, também, estudar otimizações nos processos.

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

5.1.6– Otimização global

Como visto através da comparação entre as metas de mínimo consumo e descarte de hidrogênio e as vazões operacionais correntes, o sistema de distribuição de hidrogênio encontrado nessa refinaria hipotética já se encontra bastante otimizado. Devido a isso, não foram geradas novas redes. No entanto, foi realizada uma análise econômica simplificada apenas para verificar a possível vantagem de reestruturação da rede. Os custos foram calculados segundo as equações apresentadas no Capítulo 3. O preço do hidrogênio foi considerado como igual a U\$2000/MMscf (Hallale e Liu, 2001) e o valor combustível médio do hidrogênio foi assumido como U\$0,5/Mscf

(Towler *et al.*, 1996), independente da concentração de impurezas nas correntes de descarte.

Os resultados para os cálculos de custos operacionais da rede existente e da rede proposta são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Custos das redes¹⁷

	Custos Operacionais (U\$ milhões/ ano)	
	<i>Rede existente</i>	<i>Nova rede</i>
Hidrogênio	32,25	31,92
Combustível	-4,24	-4,16
Total	27,55	27,76

Através de análise da Tabela 5.6 nota-se que a diminuição dos custos proporcionada pela redução da vazão necessária de hidrogênio proveniente da planta de produção, não é suficiente para compensar a diminuição da renda gerada pelo envio das correntes de descarte para o sistema de combustível da refinaria. Assim, o custo operacional total é superior ao da rede atual.

Esses resultados não levam em consideração os custos de compressão (que poderiam ser menores na rede proposta), entretanto tampouco consideram custos de capital (novas tubulações); assim, é razoável afirmar que não é vantajosa a simples reestruturação desta rede. Devido a isso, não é gerado, para este caso, o projeto conceitual.

¹⁷ Foram consideradas 8600 h/ano de operação (Wang e Smith, 1994).

5.2 – Estudo de caso 2

5.2.1– Definição do objetivo

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

5.2.2– Mapeamento

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

Considerou-se que as capacidades das unidades de hidrocraqueamento e hidrotratamento de nafta craqueada sofreram 40% de aumento em suas vazões, devido a novas especificações de combustíveis¹⁸. A planta de hidrogênio produz na capacidade máxima (50 MMscfd) e é necessário suprimento externo.

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

As condições operacionais das unidades são apresentadas nas Tabelas 5.7 e 5.8.

¹⁸ Adaptação de problema estudo de caso encontrado em Hallale e Liu (2001).

Tabela 5.7: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio (Hallale e Liu, 2001)

Processo	Make-up			Purga			Reciclo
	Vazão (MMscfd)	Composição (%H ₂)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd)	Composição (%H ₂)	Pressão (psia)	Vazão (MMscfd)
DHT	11,31	75,97	600	8,61	70,00	400	1,56
CNHT	11,494	86,53	500	6,801	75,00	350	51,45
KHT	8,65	75,00	500	4,33	65,00	350	3,6
NHT	12,08	71,44	300	6,55	60,00	200	3,59
IS4	0,04	75,00	300	-	-	-	-
HC	54,292	92,00	2000	15,806	75	1200	119,98

Tabela 5.8: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio

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

5.2.3– Modelo global

A partir das informações do mapeamento esquematizou-se um fluxograma do processo (Figura 5.2) onde são apresentados dados de vazão total de gás (MMscfd) e pureza do hidrogênio (mol %).

O fluxograma representado na Figura 5.2 é bastante simplificado. Apenas após a etapa de análise de metas foi possível gerar propostas de fluxogramas que correspondessem fielmente aos dados das Tabelas 5.8 e 5.9, com consumo mínimo de importação de hidrogênio e mínimo descarte de gás para o sistema de combustível da refinaria.

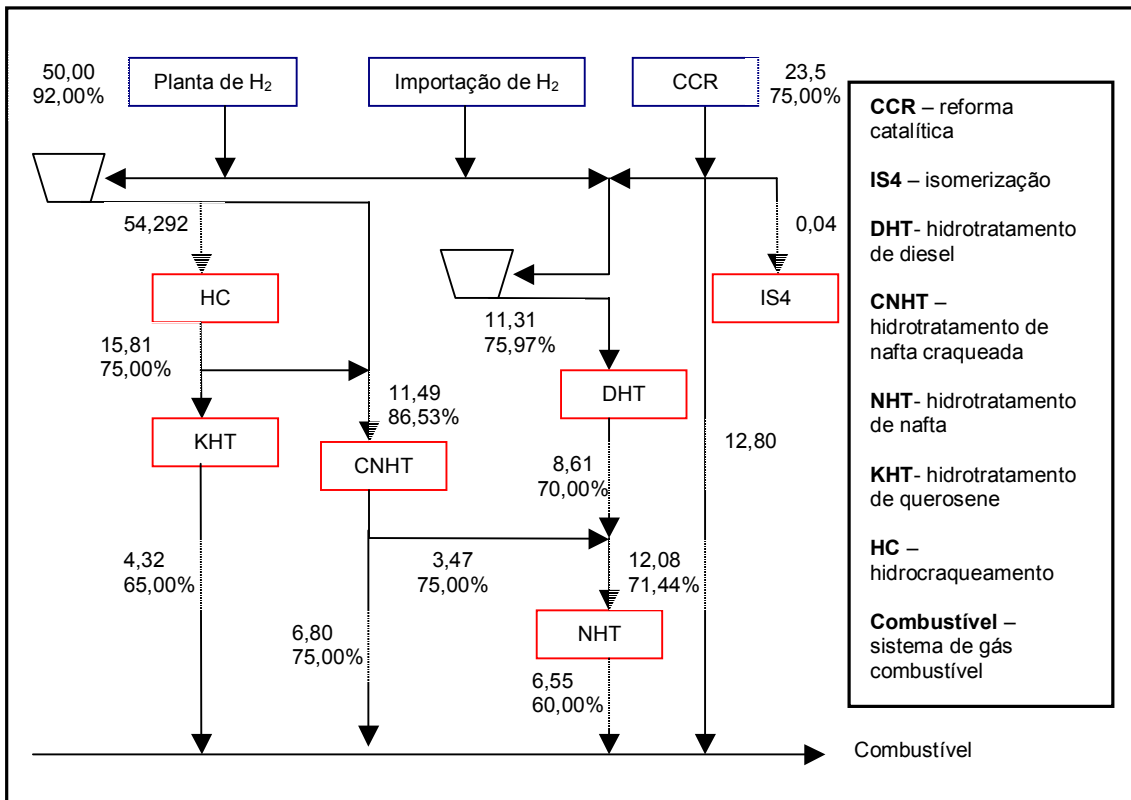


Figura 5.2: Modelo global do caso base do Estudo de caso 2

5.2.4– Identificação de metas

A identificação de metas foi realizada para determinar-se a mínima vazão de hidrogênio importado necessária à rede em cada análise. Novamente foram alimentados ao HYDROMIN as vazões e purezas das correntes de *make-up*, purga e reciclo de cada operação consumidora de hidrogênio e as correspondentes das fontes de hidrogênio. Os resultados dos dados manipulados encontram-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Correntes de entrada e saída dos processos consumidores de hidrogênio

Processo	Entrada		Saída	
	Vazão (MMscfd)	Composição (%H ₂)	Vazão (MMscfd)	Composição (%H ₂)
DHT	12,87	75,2464	10,17	70,0000
CNHT	62,94	77,1055	58,2515	75,0000
KHT	12,25	72,0612	7,92	65,0000
NHT	15,67	68,8191	10,14	60,0000
IS4	0,04	75,0000	-	-
HC	174,272	80,2961	135,79	75,0000

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

Na primeira análise realizada, cujo resultado encontra-se na Tabela 5.10, o suprimento externo de hidrogênio possuía concentração de 95% molar de hidrogênio. O mínimo consumo de hidrogênio na rede foi de 10,43 MMscfd com vazão de descarte de 28,15 MMscfd. A localização do *pinch* não foi alterada, permanecendo na pureza de 75,00%.

Tabela 5.10: Cascata de hidrogênio do segundo estudo de caso - suprimento com pureza de hidrogênio de 95% molar.

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i + \sum F_j$ (MMscfd)	F_c (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	95,0000			$F_1=10,4330$		
		5,0000		10,4330	31,2991	
2	92,0000		50,0000			31,2991
		11,7039		60,4330	707,3014	
3	80,2961		-174,272			738,6004
		3,1906		-113,83897	-363,22099	
4	77,1055		-62,9440			375,3794
		1,8591		-176,78297	-328,6559	
5	75,2464		-12,87			46,7236
		0,2464		-189,65297	-46,7236	
6	75,0000		217,4972			$0,0000$
		2,9388		27,8442	81,8279	
7	72,0612		-12,25			81,8279
		2,0612		15,5942	32,1432	
8	70,0000		10,17			113,9711
		1,1809		25,7642	30,4251	
9	68,8191		-15,67			144,3963
		3,8191		10,0942	38,5508	
10	65,0000		7,92			182,9471
		5,0000		18,01472	90,0711	
11	60,0000		10,14			273,0782
		60,0000		$F_D=28,1542$	1689,2536	
12	0,0000					1962,2717

A segunda análise realizada avaliou a importação de hidrogênio a 90% molar. Os resultados da Tabela 5.11 mostram que o mínimo consumo de hidrogênio na rede é de 13,91 MMscfd com vazão de descarte de 31,63 MMscfd, o que representa 25% de aumento em relação à necessidade de hidrogênio da análise anterior e 11% de aumento em relação ao descarte de hidrogênio ao sistema combustível. Novamente a localização do *pinch* não foi alterada, permanecendo na pureza de 75,00%.

Tabela 5.11: Cascata de hidrogênio do segundo estudo de caso - suprimento com pureza de hidrogênio de 90% molar.

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i + \sum F_j$ (MMscfd)	F_c (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	92,0000		50,0000			
		2,0000		50,0000	100,0000	
2	90,0000		$F_1=13,9107$			100,0000
		9,7039		63,9107	620,1823	
3	80,2961		-174,272			720,1823
		3,1906		-110,3613	-352,1249	
4	77,1055		-62,9440			368,0574
		1,8591		-173,3053	-322,1905	
5	75,2464		-12,87			45,8668
		0,2464		-186,1753	-45,8668	
6	75,0000		217,4972			$0,0000$
		2,9388		31,3219	92,0480	
7	72,0612		-12,25			92,0480
		2,0612		19,0719	39,3115	
8	70,0000		10,17			131,3595
		1,1809		29,2419	34,5319	
9	68,8191		-15,67			165,8914
		3,8191		13,5719	51,8324	
10	65,0000		7,92			217,7238
		5,0000		21,4919	107,4595	
11	60,0000		10,14			325,1833
		60,0000		$F_D=31,6319$	1897,9141	
12	0,0000					2223,0974

Na terceira análise o objetivo foi avaliar a necessidade de importação de hidrogênio a 77% molar. Os resultados observados na Tabela 5.12 indicam o mínimo consumo de hidrogênio na rede de 104,33 MMscfd e vazão de descarte de 122,05 MMscfd, o que representa 90% de aumento em relação à necessidade de hidrogênio da primeira análise e 77% de aumento em relação ao descarte de hidrogênio ao sistema combustível.

Tabela 5.12: Cascata de hidrogênio do segundo estudo de caso - suprimento com pureza de hidrogênio de 77% molar.

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i + \sum F_j$ (MMscfd)	F_c (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	92,0000		50,0000			
		11,7039		50,0000	585,1944	
2	80,2961		-174,272			585,1944
		3,1906		-124,2720	-396,5092	
3	77,1055		-62,9440			188,6852
		0,1055		-187,2160	-19,7430	
4	77,0000		$F_i = 104,33026$			162,9422
		1,8591		-82,8859	-145,3515	
5	75,2464		-12,87			23,5907
		0,2464		-95,7557	-23,5907	
6	75,0000		217,4972			$0,0000$
		2,9388		121,7415	357,7708	
7	72,0612		-12,25			357,7708
		2,0612		109,4915	225,6865	
8	70,0000		10,17			583,4573
		1,1809		119,6615	141,3089	
9	68,8191		-15,67			724,7662
		3,8191		103,9915	397,1531	
10	65,0000		7,92			1121,9194
		5,0000		111,9115	559,5573	
11	60,0000		10,14			1681,4767
		60,0000		$F_D = 122,0515$	7323,0876	
12	0,0000					9004,5643

5.2.5– Otimização individual

Nenhuma das análises realizadas provocou alterações na localização do ponto de estrangulamento (*pinch*) do sistema, de modo que as propostas de otimizações são idênticas às apresentadas na subseção 5.1.5.

5.2.6– Otimização global

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

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

5.2.6.1 – Síntese de Redes

As redes foram geradas observando as sub-regiões criadas pelo ponto de estrangulamento do sistema, para que uma fonte acima do *pinch* não alimentasse um sumidouro abaixo dele e vice-e-versa, com exceção da corrente causadora do *pinch*. Foram empregadas também as regras estabelecidas nas Equações 3.3 a 3.5.

As propostas de rede para as alternativas em que o suprimento externo de hidrogênio possui pureza de 95% molar, 90% molar e 77% molar encontram-se, respectivamente, nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5. Nestas, foram utilizadas cores diferenciadas para cada unidade, de forma a facilitar o entendimento do fluxograma.

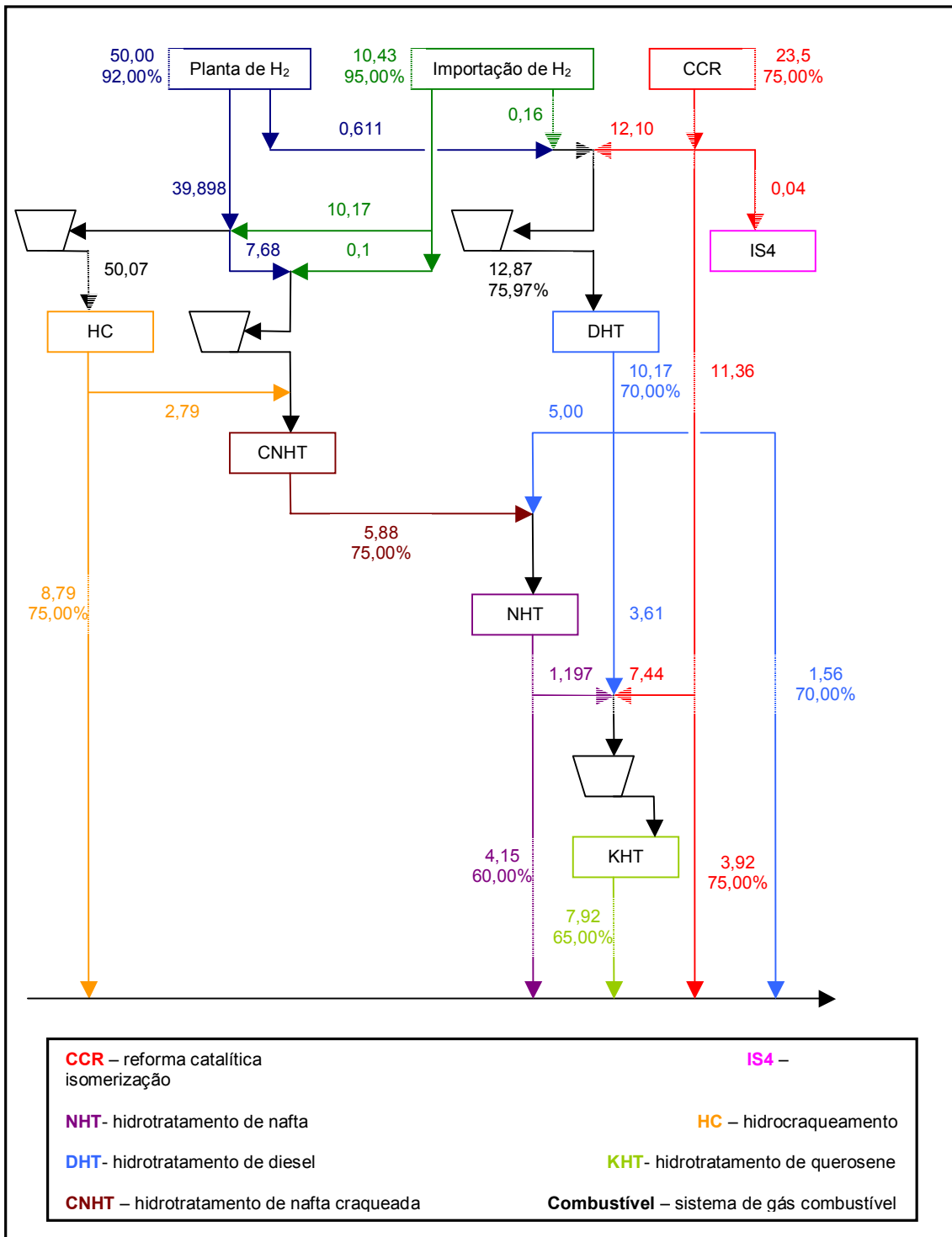


Figura 5.3: Proposta de fluxograma para Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 95%.

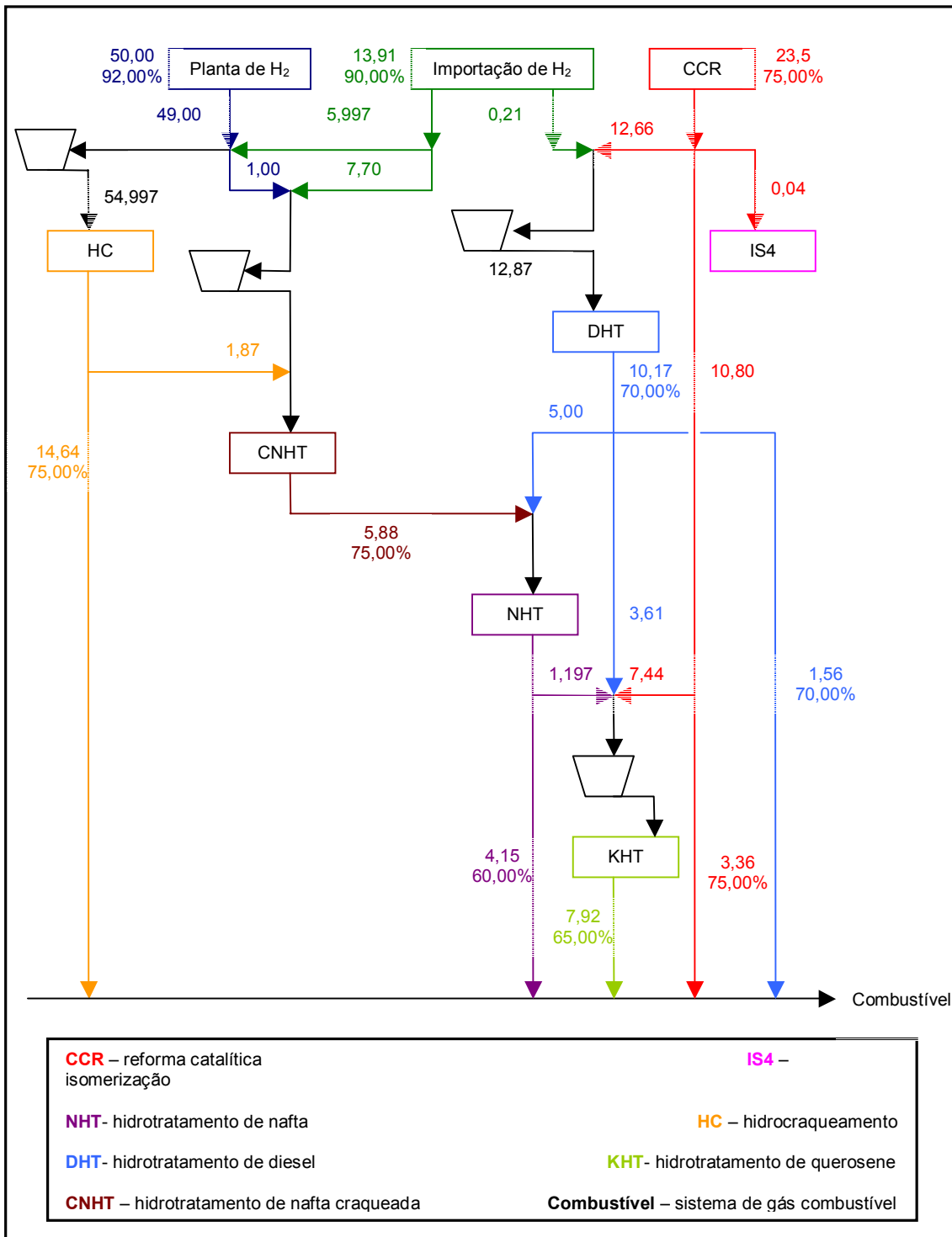


Figura 5.4: Proposta de fluxograma para Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 90%.

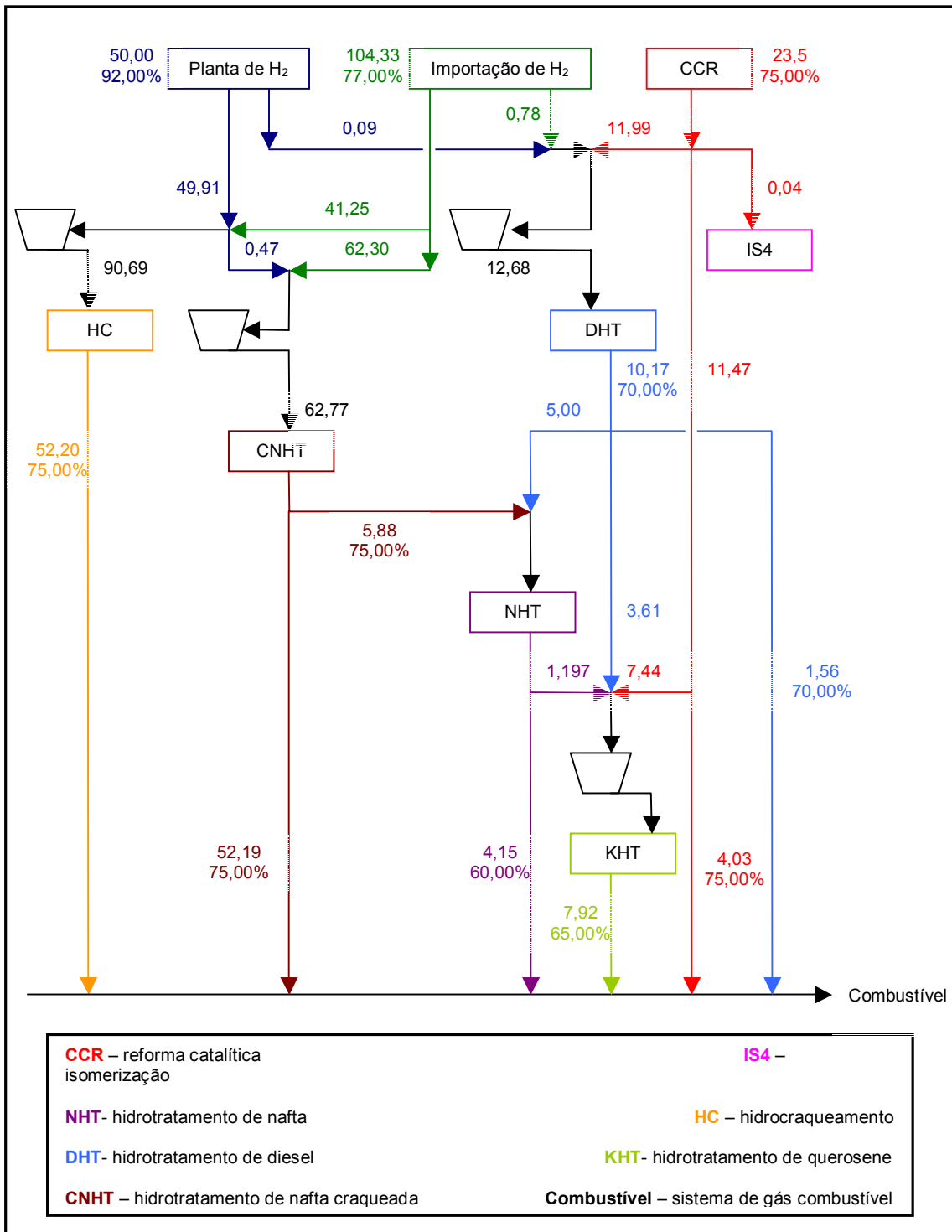


Figura 5.5: Proposta de fluxograma para Estudo de caso 2 – Importação de hidrogênio a 77%.

5.2.6.2 – Análise econômica

Para a realização da análise econômica das redes geradas, foram calculados custos operacionais segundo equações apresentadas no Capítulo 3 e sumarizadas na Tabela 5.13. Diferentemente do estudo de caso anterior, onde foi assumido um valor médio para o preço do envio de hidrogênio ao sistema combustível, no presente estudo de caso o valor combustível do hidrogênio foi calculado considerando a pureza das correntes.

Tabela 5.13: Dados para cálculo de custos

Custos Operacionais		
Hidrogênio ¹	$U\$ = 2000 / MMscfd$	Hallale e Liu (2001)
Custo de compressão ^{2,3}	$(U\$) = \frac{C_p * T}{0,85} * \left(\left(\frac{P_{saída}}{P_{entrada}} \right)^{\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right) * F * C_{eletr}$	Hallale e Liu (2001)
	$C_{eletr} = R\$211,87 / MWh$	ANEEL (2007)
Valor combustível ⁴	$(U\$ / mol) = (285,8y + 890,3(1-y))C_{aquec}$	Hallale e Liu (2001)
	$C_{aquec} = U\$2,5 / MMBtu$	Hallale e Liu (2001)

¹ Preço único independente da pureza do suprimento

² $C_p = 28,4 + 0,00765 \cdot 10^{-2} T + 0,3288 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,8698 \cdot 10^{-9} T^3$ (J/gmol°C) (Perry e Chilton, 1980)

³ Taxa de câmbio a 1,9149 (Banco Central do Brasil, 2007)

⁴ Valores de calor de combustão padrão (kJ/ mol) retirados de Perry e Chilton (1980)

Assumiu-se um preço único para a aquisição de hidrogênio independente da pureza do suprimento, devido à falta de informações sobre a influência da concentração no preço. Isto implica uma simplificação da análise que, sem dúvidas a prejudica.

É importante ressaltar que, embora em todos os fluxogramas propostos existam dois compressores de *make-up* adicionais, em relação à rede original, nesta análise econômica não foram considerados custos de capital referentes à compra de novos compressores, uma vez que nas três alternativas, estes “novos” compressores

operavam, na realidade, no reciclo das unidades de hidrotreatamento de diesel e hidrotreatamento de querosene e foram realocados.

Os resultados para os cálculos de custos operacionais de cada rede proposta são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Custos operacionais das redes sintetizadas (MMU\$/ano)

	<i>Suprimento a 95% molar</i>	<i>Suprimento a 90% molar</i>	<i>Suprimento a 77% molar</i>
Hidrogênio	43,31	45,80	110,60
Combustível	-13,28	-15,75	-58,03
Compressão	10,92	10,96	11,72
Total	40,95	41,01	64,29

A melhor alternativa de suprimento de hidrogênio, segundo esta análise econômica, é a que fornece o gás com pureza de 95% molar. Esta proposta é também a que oferece, a princípio, o menor impacto ambiental uma vez que emprega a mínima vazão de hidrogênio na entrada do sistema, implicando, assim menor emissão de gases do efeito estufa. Entretanto, visto que a diferença entre os custos operacionais das redes com suprimento 90% molar e 95% molar é de apenas 0,15%, pode ocorrer, quando for considerado os distintos custos de suprimento de hidrogênio dependendo da pureza da corrente, que a segunda alternativa seja melhor economicamente que a primeira. Para que a análise ficasse completa seria necessária ainda a inserção de custos ambientais. Sob a ótica ambiental, deveria ser realizada também uma comparação entre as vantagens obtidas na redução da vazão de entrada no sistema e aquelas derivadas do envio de hidrogênio ao sistema combustível, substituindo a queima de hidrocarbonetos.

5.2.7– Projeto conceitual

Segundo as análises realizadas ao longo deste estudo de caso, é possível propor, caso existam novas especificações de combustíveis que reflitam em necessidade de 40% de aumento das unidades de hidrocraqueamento e hidrotratamento de nafta craqueada, que além do emprego da máxima vazão disponível pela planta de produção de hidrogênio a partir de gás natural, o suprimento de hidrogênio no sistema de distribuição seja suplementado por uma corrente com pureza de 95% molar. Em seguida, sugere-se a realização de uma identificação de desperdícios nas unidades de hidrotratamento de querosene e hidrotratamento de nafta, de modo que a necessidade de hidrogênio nestes processos seja minimizada. Alternativamente, pode-se efetuar a identificação de desperdícios nas unidades de hidrotratamento de nafta craqueada, de hidrocraqueamento e de reforma catalítica, de forma que a quantidade de hidrogênio disponível por esses processos seja aumentada. Caso ocorram modificações, deve-se executar novamente a identificação de metas do sistema, a fim de avaliar uma possível alteração na localização do *pinch*. Se a concentração do *pinch* for idêntica à anterior (75%), pode-se avaliar a possibilidade de otimização dos processos supracitados, cuja implementação precisa ser gradual, avaliando sempre a localização do *pinch* a cada alteração na rede. Se o ponto de estrangulamento tiver sido deslocado deve-se verificar quais unidades precisam ser otimizadas, de acordo com sua localização acima ou abaixo deste ponto.

A Figura 5.6 traz um diagrama de blocos com duas alternativas para as possibilidades de investimento da refinaria caso haja novas especificações de combustíveis, sintetizando a discussão anterior. O projeto conceitual do estudo pode ser realizado com base neste diagrama.

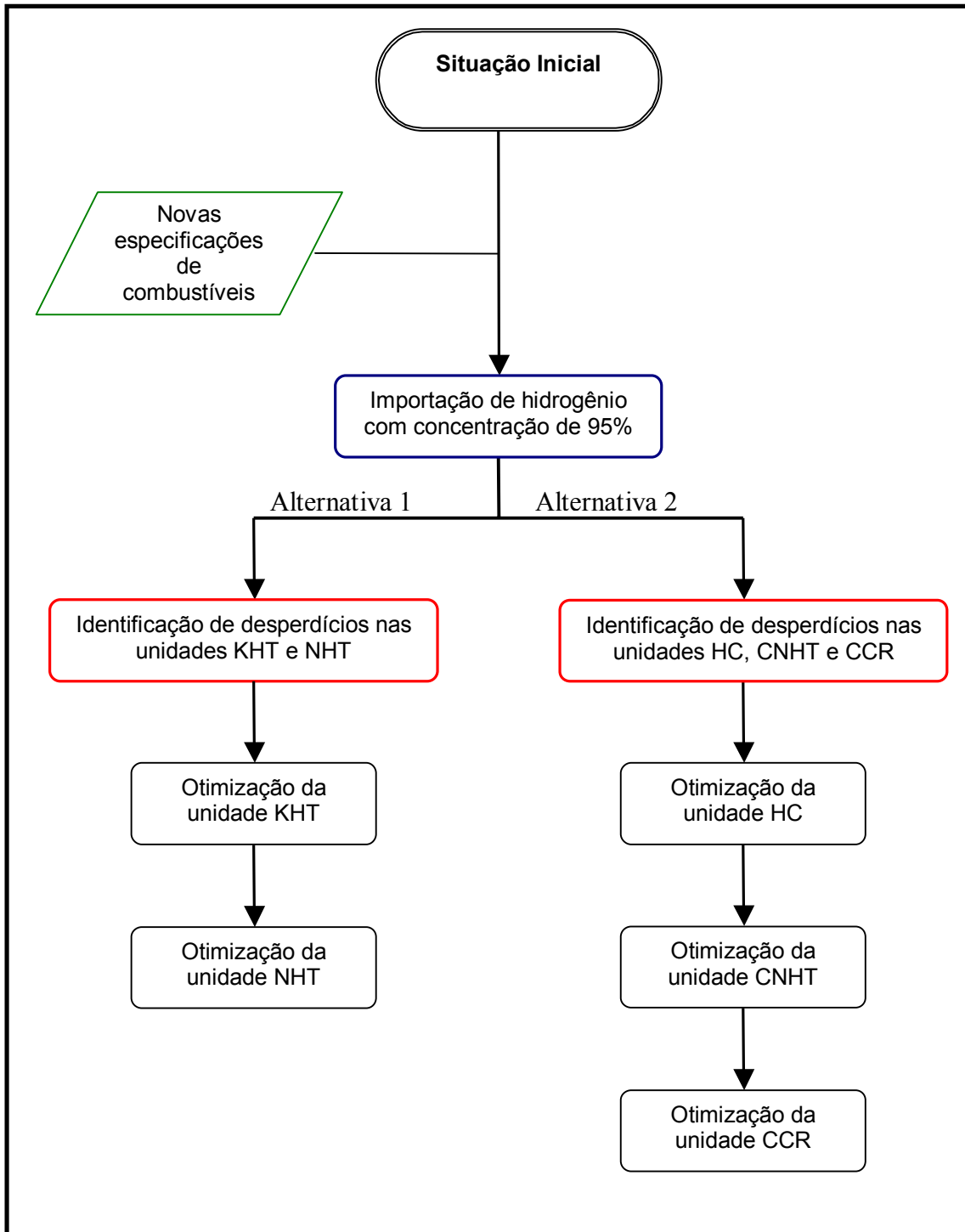


Figura 5.6: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 2

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

proposta, para, assim, poder definir qual das alternativas deve ser seguida e a ordem de realização das otimizações individuais nas unidades.

5.3 – Estudo de caso 3

5.3.1– Determinação do objetivo

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

5.3.2– Mapeamento

A rede é similar à do primeiro estudo de caso. A diferença encontra-se apenas na presença de um purificador PSA produzindo hidrogênio a pureza de 99% com eficiência de recuperação de 90%. A queda de pressão no purificador é de 0,5 bar.¹⁹

5.3.3– Modelo global

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

¹⁹ Adaptação de problema estudo de caso encontrado em Hallale e Liu (2001).

5.3.4– Identificação de metas

Inicialmente analisou-se a purificação de 5 MMscfd da corrente do *pinch* (concentração de H₂ de 75% molar). A Tabela 5.15 traz os resultados encontrados. O mínimo consumo de hidrogênio na rede é de 41,2 MMscfd e a vazão de descarte de 9,87 MMscfd. Isso significa uma redução de 8,44% da vazão atual oriunda da planta de produção de hidrogênio e de 57,47% da vazão de descarte. A localização do *pinch* foi alterada, passando para a pureza de 60%.

Tabela 5.15: Cascata de hidrogênio – Purificação na corrente do pinch

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i + \sum F_j$ (Mmcsfd)	F_c (Mmcsfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	99,0000		3,4091			
		7,0000		3,4091	23,8636	
2	92,0000		$F_i = 41,1994$			23,8636
		3,8332		44,6085	522,0935	
3	80,2961		-124,48			545,9571
		5,0622		-79,8714	-254,8423	
4	77,1055		-44,96			291,1448
		8,1046		-124,8314	-232,0732	
5	75,2464		-12,87			59,0416
		1,6104		-137,7014	-33,9246	
6	75,0000		145,67			25,1169
		1,7255		7,9685	23,4178	
7	72,0612		-12,25			48,5347
		1,6641		-4,2814	-8,8250	
8	70,0000		10,17			39,7097
		2,5821		5,8885	6,9538	
9	68,8191		-15,67			46,6635
		2,4179		-9,7814	-37,3563	
10	65,0000		7,92			9,3072
		5,0000		-1,8614	-9,3072	
11	60,0000		10,14			$0,0000$
		38,7857		8,2785	321,0894	
12	21,2143		1,5909			321,0894
		21,2143		$F_D = 9,8694$	209,3735	
13	0,0000					530,4629

Uma segunda análise foi realizada com purificação de 10 MMscfd da corrente abaixo do *pinch*, com concentração de H₂ de 70% molar. Os resultados são apresentados na Tabela 5.16. O mínimo consumo de hidrogênio na rede é de 35,55 MMscfd e a vazão de descarte de 14,22 MMscfd. Isso significa uma redução de 21,00% da vazão atual oriunda da planta de produção de hidrogênio e de 39,92% da vazão de descarte.

Tabela 5.16: Cascata de hidrogênio – Purificação em corrente abaixo do pinch

Intervalo (n)	Pn (mol%)	ΔP (mol%)	$\sum F_i + \sum F_j$ (MMscfd)	F _c (MMscfd)	Δm (MMscfd)	cum Δm (MMscfd)
1	99,0000		6,3636			
		7,0000		6,3636	44,5454	
2	92,0000		F_i=35,5508			44,5454
		3,8332		41,9415	490,5626	
3	80,2961		-124,48			535,1081
		5,0622		-82,5655	-263,4381	
4	77,1055		-44,96			271,6700
		8,1046		-127,5255	-237,0817	
5	75,2464		-12,87			34,5883
		1,6104		-140,3955	-34,5883	
6	75,0000		160,67			0,0000
		1,7255		20,2745	59,5822	
7	72,0612		-12,25			59,5822
		1,6641		8,0245	16,5403	
8	70,0000		0,17			76,1225
		2,5821		8,1945	9,6769	
9	68,8191		-15,67			85,7994
		2,4179		-7,4755	-28,5496	
10	65,0000		7,92			57,2498
		5,0000		0,4445	2,2225	
11	60,0000		10,14			59,4723
		42,6750		10,5845	451,5936	
12	17,3250		3,6363			511,16599
		17,3250		F_D=14,2209	246,3765	
13	0,0000					757,5425

Pode-se perceber que, purificando uma corrente fonte de hidrogênio na região de excesso desse composto (abaixo do *pinch*), o purificador fornece uma quantidade

extra de hidrogênio à região de déficit (acima do *pinch*). Por isso, atinge-se uma meta de consumo menor que no caso de purificação da corrente sobre o ponto de estrangulamento do sistema.

5.3.5– Otimização individual

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

Na segunda alternativa de purificação (corrente de pureza de hidrogênio 70% molar), a proposta de otimização individual é idêntica à apresentada no primeiro estudo de caso, uma vez que a localização do ponto de estrangulamento do sistema não sofre alteração.

5.3.6– Otimização global

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

Da mesma forma como realizado no primeiro estudo de caso, foi efetuada uma análise econômica simplificada para avaliar os benefícios trazidos pelo distinto posicionamento do purificador. Os dados utilizados para os cálculos dos custos estão sintetizados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Dados de custos

Hidrogênio	$U\$ = 2000 / MMscfd$	Hallale e Liu (2001)
Valor combustível	$C_{comb} = U\$50 / Mscf$	Towler <i>et al.</i> , (1996)
PSA ¹	$U\$ = 503,8 + 347,4F (MMscfd)$	Towler <i>et al.</i> (1996)

¹ A equação apresentada por Towler *et al.* (1996) para processos PSA engloba tanto o custo de capital quanto o custo operacional de recuperação do hidrogênio.

Os resultados dos cálculos encontram-se na Tabela 5.18. Observa-se que a purificação de uma corrente fonte de hidrogênio abaixo do *pinch* significou, não apenas redução no consumo de hidrogênio em relação ao fluxograma base, mas também redução nos custos, inclusive considerando a aquisição do purificador²⁰.

Tabela 5.18: Custos operacionais das redes acrescido da aquisição de purificador – Estudo de caso 3

Custos (U\$ milhões/ ano)			
	Rede existente	Nova rede	
		Purificador em 75% molar	Purificador em 70% molar
Hidrogênio	32,25	29,53	25,48
Combustível	-4,24	- 1,77	-2,55
PSA	-	2,24	3,98
Total	27,55	30,00	26,91

5.3.7– Projeto conceitual

O projeto conceitual deste estudo de caso pode ser baseado no diagrama de blocos da Figura 5.7, que destaca possibilidades de investimento da refinaria a partir das análises efetuadas.

²⁰ Não se considera, entretanto, no cálculo dos custos operacionais o trabalho de compressão.

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

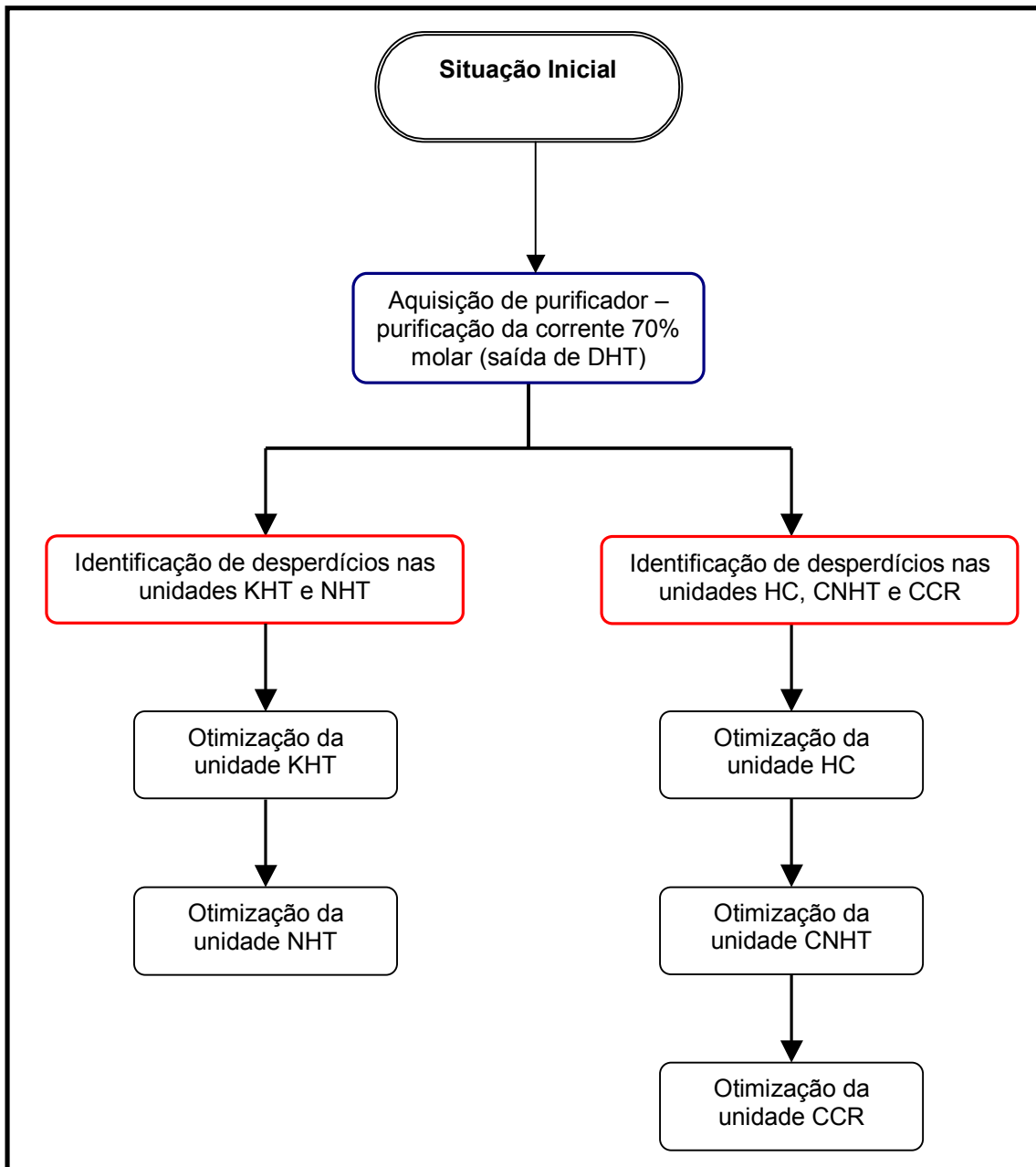


Figura 5.7: Diagrama de blocos de possibilidades de investimento – Estudo de caso 3

CAPÍTULO 6

Conclusões e Sugestões

6.1 Conclusões

Ao longo da realização deste trabalho, constatou-se que o desenvolvimento sustentável almejado nas últimas décadas pela sociedade acarretou alterações nas estratégias industriais, levando as empresas a se adequarem às novas especificações de produtos e emissões de poluentes. Os novos marcos legais, decorrentes da maior conscientização sobre a qualidade do ar, estimularam as refinarias de petróleo a realizarem grandes investimentos na busca por redução dos níveis de emissão na planta e, principalmente, por combustíveis de queima mais limpa. Com isso, houve um aumento da importância da demanda de hidrogênio como utilidade nos processos.

O hidrogênio tende a ser amplamente empregado em processos que visam a redução do teor de enxofre de correntes de produto e alimentação de processos, a melhoria da qualidade dos produtos e o refino de cargas mais difíceis de serem processadas. Contudo, foi possível observar que o controle sobre os teores de hidrocarbonetos aromáticos em gasolinas vem limitando as operações de reforma, destituindo fontes tradicionais de hidrogênio para os processos de refino. Além disso, a produção de hidrogênio causa aumento da emissão de gases do efeito estufa, e, portanto, o efetivo gerenciamento de seu emprego torna-se altamente desejável. No entanto, atualmente este gerenciamento é conduzido de forma desestruturada, não existindo na literatura propostas sistematizadas.

Este trabalho teve como objetivo apresentar uma metodologia para o gerenciamento do uso de hidrogênio em refinarias de petróleo. Com esta estruturação esperava-se atenuar o esforço do engenheiro de processos e obter uma economia de hidrogênio na planta de refino, reduzindo, assim, os custos associados a sua produção, à emissão de poluentes e ainda, alcançar novas especificações de combustíveis e exigência ambiental com um nível mínimo de investimento de capital. Tal objetivo foi atingido, entretanto a validação efetiva da metodologia apenas será possível com seu emprego em uma situação real, sendo isto uma sugestão para futuros trabalhos na área.

Através dos estudos de caso pôde-se observar a importância da alocação de purificadores em uma rede próxima da otimização na redução de impactos ambientais, sem implicar aumento de custos operacionais. Percebeu-se esta inserção é vantajosa quando a corrente purificada localiza-se abaixo do ponto de estrangulamento do sistema, de modo que uma quantidade extra de hidrogênio seja fornecida à região acima do *pinch*. Pôde-se notar, também, que apenas uma avaliação econômica não é suficiente para a definição de um projeto conceitual para a proposta de investimento da refinaria, sendo necessária a inclusão parâmetros ambientais na análise.

6.2 Sugestões

Durante a execução deste Projeto de Final de Curso, foram identificadas lacunas que precisam ser preenchidas para o aprimoramento da metodologia. Neste sentido, propõe-se o desenvolvimento de um *software* para reconciliação de dados e conversão correta de medida de vazão através do cálculo de densidade termodinâmica, de modo a melhorar a acurácia dos dados operacionais coletados. Adicionalmente, sugere-se o desenvolvimento de um modelo de otimização e análises de segurança e controlabilidade (adequadas à rede de distribuição de hidrogênio) acoplados à metodologia. Em relação às técnicas de análises de metas de consumo de hidrogênio, propõe-se a junção da Tecnologia *Pinch* a técnicas de otimização matemática, de forma similar ao já ocorrido para a integração energética e mássica. Além disso, as futuras metodologias devem considerar restrições de pressão das correntes, de segurança, de controlabilidade e de *layout*. É preciso, também, avaliar a influência de impurezas nas correntes, de forma que, ao invés de apenas assumir uma

corrente com dois componentes, seja possível considerar múltiplas impurezas. O procedimento de identificação de metas necessita, ainda, ser acoplado à síntese das redes através de desenvolvimento e validação de heurísticas que auxiliem este objetivo.

Também se julga necessária a inserção estruturada de uma análise de impactos ambientais relacionada a cada proposta de rede e a elaboração de um estudo de impactos de parâmetros ambientais nos custos operacionais, de forma que seja possível promover uma otimização global também sob essa ótica.

Finalmente, sugere-se que a metodologia de gerenciamento proposta seja estendida para as demais aplicações nas quais o hidrogênio se faz presente, como na síntese de amônia, no tratamento de metais e em finalidades energéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ALVES, J.J. **Analysis and design of refinery hydrogen distribution systems**. Ph.D. Thesis. Department. of Process Integration. University of Manchester. September, 1999. *Apud* ALVES, J.J., TOWLER, G.P. "Analysis of refinery hydrogen distribution systems". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 41, 5759-5769, 2002.

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

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. "Valores das tarifas médias de fornecimento aplicadas no território nacional". Acesso em: 06, jul., 2007. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=98&idPerfil=2>.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. "Dados estatísticos". 2006. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Processamento_de_Petroleo_b.xls. Acesso em: 10, mar., 2007.

ASANTE, N.D.K.; ZHU, X.X. "An automated approach for heat exchanger network retrofit featuring minimal topology modifications". *Computers and Chemical Engineering*. 20 (Suppl.), 7-12, 1996. *Apud* QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P., "Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental", *In*: MELO Jr., P.A. (Org.). **Fronteiras da Engenharia Química**

1. Série Escola Piloto de Engenharia Química. PEQ/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: e-papers, 2005.

AZEVEDO, C. A. L.; KAYANO, C. A. S.; ABREU, G. M. *et al.* **Reutilização de efluentes líquidos de uma refinaria de petróleo**, Trabalho de Conclusão de Curso. Pós-Graduação em Engenharia do Controle Ambiental. Centro Superior de Aperfeiçoamento Profissional, Fundação Armando Álvares Penteado. São José dos Campos, 1999.

BANDYOPADHYAY, S. "Source composite curve for waste reduction". *Chemical Engineering Journal*. 125, 99-110, 2006.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. "Taxas de Câmbio". Acesso em 06, jul., 2007. Disponível em: <http://www.bc.gov.br/?TXCAMBIO>.

BEALING, C.; HUTTON, D. "Hydrogen-Pinch analysis: widely used to reduce utility costs, pinch analysis can also help manage hydrogen at refineries and petrochemical complexes ". *Chemical Engineering*. 109, 5, 56-61, 2002.

BRESCIANI, A. E.; ALVES, R. M. B.; GUARDANI, R. *et al.* "Água nas indústrias: otimização do uso e reuso". *Revista Brasileira de Engenharia Química*. 22, 3, 18-23, 2006.

BRIONES, V.; KOKOSSIS, A. "A new approach for the optimal retrofit of heat exchanger networks". *Computers and Chemical Engineering* 20 (Suppl.), 43-48, 1996. *Apud* QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. "Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental". In: MELO Jr., P. A. (Org.). **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Série Escola Piloto de Engenharia Química. PEQ/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: e-papers, 2005.

CROWL, D.A.; LOUVAR, J.F. **Chemical process safety: fundamentals with applications**. New Jersey: Prentice Hall international series in the physical and chemical engineering sciences, 2nd ed 2002.

DEL GRANDE, M. H. **Racionalização do uso de água na indústria de celulose - o caso Bahia Pulp**, Dissertação de M.Sc. Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo. Departamento de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2004.

DOTY, F. D. “A realistic look at hydrogen price projections”. Doty Scientific, Inc. Columbia, SC: Mar, 2004. Disponível em : www.dotynmr.com/PDF/Doty_H2Price.pdf. Acesso em: 15, maio, 2007.

EL-HALWAGI, M. M.; GABRIEL, F.; HARELL, D. “Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 42, 4319-4328, 2003.

FERNANDEZ, F. A. S.; DUARTE, M. A.; SOBRAL, M. C. **Metodologia para implementação de sistemas de gerenciamento ambiental com ênfase na utilização de tecnologias limpas**. Monografia. Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2000.

FOO, D. C. Y.; MANAN, Z. A. “Setting the minimum utility gas flowrate targets using cascade analysis technique”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 45, 5986-5995, 2006.

FOO, D. C. Y.; KAZANTZI, V.; EL-HALWAGI, M. M. *et al.* “Surplus diagram and cascade analysis technique for targeting property-based material reuse network”. *Chemical Engineering Science*. 61, 2626-2642, 2006.

GOMES, J.F.S. **Procedimento para a minimização de efluentes aquosos**. Dissertação de M.Sc. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

GOMES, J.F.S.; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. “Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant”. *Journal of Cleaner Production*. 15, 474-485, 2007.

HACHOOSE, R.C. “How to handle hydrogen in process plants”. *Chemical Engineering*. April, 54-59, 2006.

HALLALE, N. “Burning bright: trends in process integration”. *Chemical Engineering Progress*. July, 30-40, 2001.

HALLALE, N.; LIU, F. “Refinery hydrogen management for clean fuels production”. *Advances in Environmental Research*. 6, 81-86, 2001.

HALLALE, N.; MOORE, I.; VAUK, D. "Hydrogen optimization at minimal investment". *REVAMPS and TURNAROUNDS*. 83-90, 2003.

LINNHOFF, B. *et al.* **User guide on Process Integration for the efficient use of energy**. The Institution of Chemical Engineers, 1982.

LINNHOFF, B.; AHMAD, S. "Cost optimum heat exchanger networks - I – minimum energy and capital using simple models for capital cost". *Computers and Chemical Engineering*. 14(7), 729, 1990.

LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. "The pinch design method of heat exchanger networks", *Chemical Engineering Science*. 38 (5), 745-763, 1983.

MANAN, Z. A.; FOO, D. C. Y. "Setting targets for water and hydrogen networks using cascade analysis". In: AICHE ANNUAL MEETING. San Francisco, 2003.

MANN, J. G.; LIU, Y. A. **Industrial water reuse and wastewater minimization**. USA: McGraw-Hill, 1999.

MARBÁN, G., VALDÉS-SOLÍS, T. "Towards the hydrogen economy?". *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.12.017. *In Press*

MARECHAL, F.; KALITVENTZEFF, B. "Targeting the minimum cost of energy requirements: a new graphical technique for evaluating the integration of utility systems". *Computers and Chemical Engineering*. 20 (Suppl.), 225-230, 1996. *Apud* QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P., "Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental". In: MELO Jr., P.A. (Org.), **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Série Escola Piloto de Engenharia Química, PEQ/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: e-papers, 2005.

MARIANO, J.B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MENDONÇA, G. M. **Gestão do conhecimento: um estudo de caso em prevenção de poluição**. Dissertação de M.Sc. Programa de Pós-Graduação em Ciência da Informação, Instituto de Ciência da Informação, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2002.

MILLER, G. Q.; STÖCKER, J. "Selection of a hydrogen separation process". In: NPRA ANNUAL MEETING. San Francisco, 1989. UOP Technical Papers. UOP3111, 1999. Disponível em: <http://www.uop.com/objects/SelOfHydroSepProc.pdf>. Acesso em: 04, jun, 2007.

MILLER, G. Q.; STÖCKER, J. "30 years of PSA technology for hydrogen purification". UOP Technical Papers. UOP 2818, 1998. Disponível em: <http://www.uop.com/objects/30YrsPSATechHydPurif.pdf>. Acesso em: 04, jun, 2007.

MIRRE, R. C.; BORGES, J. L.; SANTOS, J. P. L. *et al.* "Análise de redes de distribuição de hidrogênio em refinarias através da técnica de integração de processos". In: 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. Campinas, Outubro, 2007. (Submetido para análise)

MOORE, I. "Reducing CO₂ emissions". Refining. PTQ. Q2, 2005.

PADRÓ, C. E. G.; PUTSCHE, V. "Survey of the economics of hydrogen technologies". National Renewable Energy Laboratory. US Department os Energy. NREL/TP-570-27079. Colorado, 1999. Disponível em: www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/27079.pdf. Acesso em: 15, maio, 2007.

PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de Processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

PERRY, R H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5ª ed. Ed. Guanabara Dois, 1980.

PETROBRAS. "Sobre o petróleo". Espaço conhecer Petrobras. 2007. Disponível em: www2.petrobras.com.br. Acesso em: 10, mar., 2007.

PHILLIPS, G. "Hydrogen innovative business solutions for 2005 & beyond" In: THE EUROPEAN REFINING TECHNOLOGY CONFERENCE-PROCESS. 1999. Disponível em: http://www.fosterwheeler.com/publications/tech_papers/oil_gas/hydrog.pdf. Acesso em 10, mar., 2007.

- PORTER, M. E.; VAN DER LINDE, C. "Toward a new conception of the environment-competitiveness relationship". *Journal of Economic Perspectives*. 9, 4, 97-118, Fall, 1995.
- QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. "Integração de Processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental"; In: MELO Jr., P.A. (Org.), **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Série Escola Piloto de Engenharia Química, PEQ/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: e-papers, 2005.
- RATAN, S. "Hydrogen management systems". *KTI Newsletter*. Fall, 24–32, 1994. *Apud* HALLALE, N., LIU, F. "Refinery hydrogen management for clean fuels production". *Op. cit.*
- RESSOURCES NATURELLES CANADA. "L'analyse Pinch pour l'utilisation efficace de l'énergie, de l'eau et de l'hydrogène". 2003. Disponível em: <http://ctec-varenes.mcan.gc.ca>. Acesso em: 15, abr., 2007.
- RIIS, T.; HAGEN, E. F.; VIE, P. J. S. *et al.* "Hydrogen production R&D: priorities and gaps". Publicação da Agência Internacional de Energia. 2006.
- SANTOS, J. P. L. "Aplicação da Tecnologia Pinch para um sistema de distribuição de hidrogênio". Relatório final da disciplina Análise de Processos - EQE 723. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.
- SENTJENS, J.; KERKHOF, F. "Consider validating process data to develop realistic hydrogen balances". *Hydrocarbon Processing*. July, 42-44, 2003.
- SMITH, R. "State of the art in process integration". *Applied Thermal Engineering*. 20, 1337-1345, 2000.
- STUBINITZKY, A.; REIJERKERK, A.J.J. "Know your hydrogen-supply options". *Chemical Engineering*. April, 60-65, 2006.
- SZKLO, A.S. **Fundamentos do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
- THOMAS, J.E. (organizador). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, Petrobras, 2001.

TOWLER, G. P.; MANN, R.; SERRIERE, A. J-L. *et al.* "Refinery hydrogen management: cost analysis of chemically-integrated facilities". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 35, (7), 2378-2388, 1996.

ULLER, A.; PEREIRA, R.; COHEN, B. *et al.* "Capacidade inovativa do segmento de refino". Nota técnica 07. Projeto Tendências Tecnológicas. CTPETRO, 2003.

USDE – UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **A national vision of America's transition to a hydrogen economy — to 2030 and beyond**. 2001. Disponível em: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/vision_doc.pdf. Acesso em: 10, mar., 2007.

_____. **National hydrogen energy roadmap**. 2002. Disponível em : http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/national_h2_roadmap.pdf. Acesso em: 10 mar., 2007.

WANG, Y.P.; SMITH, R. "Waste-water minimization". *Chemical Engineering Science*. 49(7), 981-1006,1994.

WHYSALL, M.; PICIOCCIO, K. W. "Selection and revamp of hydrogen purification process". In: AIChE SPRING MEETING. Houston, 1999. UOP Technical Papers 37e. Disponível em: <http://www.uop.com/objects/SelOfHydroSepProc.pdf>. Acesso em: 04, jun., 2007.

WORRELL, E.; GALITSKY, C. "Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for petroleum refineries - An ENERGY STAR Guide for energy and plant managers". U.S. Environmental Protection Agency - Environmental Energy Technologies Division. Fevereiro, 2005. Disponível em: <http://ies.lbl.gov/iespubs/56183.pdf> . Acesso em: 10, mar., 2007.

ZHAO, Z.; LIU, G.; FENG, X. "New graphical method for the integration of hydrogen distribution systems". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 45, 6512-6517, 2006.

APÊNDICE

Trabalhos Aceitos para Apresentação em Eventos

O desenvolvimento do presente trabalho suscitou o interesse pela divulgação de seus resultados em eventos científicos. Os trabalhos submetidos e aceitos para apresentação e publicação nos anais são relacionados abaixo. Os seus respectivos resumos são apresentados em seguida.

- BORGES, J. L.; MIRRE, R. C.; PESSOA, F. L. P. “Metodologia para gerenciamento de sistemas de distribuição de hidrogênio em refinarias de petróleo”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. São Carlos, Julho, 2007. (Aceito para apresentação)

- MIRRE, R. C.; BORGES, J. L.; SANTOS, J. P. L. *et al.* “Análise de redes de distribuição de hidrogênio em refinarias através da técnica de integração de processos”. In: 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. Campinas, Outubro, 2007. (Trabalho completo em análise)

METODOLOGIA PARA GERENCIAMENTO DE SISTEMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

***J. L. BORGES¹, R. C. MIRRE², F. L. P. PESSOA³**

¹Aluna da EQ/UFRJ ² Mestrando do PTPQB/EQ/UFRJ ³Professor da EQ/UFRJ

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química, Centro
de Tecnologia, Bloco E, Escola de Química
21949-900, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ
e-mail: pessoa@eq.ufrj.br

No passado, a disponibilidade de hidrogênio não constituía essencialmente um grande problema para as refinarias, e a sua utilização como gás combustível era uma prática comum. Atualmente as tendências da indústria de petróleo apontam para um aumento da demanda de hidrogênio como utilidade nos processos de refino. Os processos de refino necessitam adequar-se às exigências de mercado e muitas vezes encontram no suprimento de hidrogênio um fator limitante. Novas legislações têm forçado as refinarias a realizar grandes investimentos, principalmente na busca de combustíveis mais limpos, com menores teores de enxofre e queima mais limpa. Em paralelo a isso, têm-se processado óleos crus mais pesados, elevando a necessidade do hidrocraqueamento. Por outro lado, o controle sobre os teores de aromáticos nas gasolinas vem limitando as operações de reforma catalítica. Tais considerações prescrevem a necessidade por uma efetiva otimização e gerenciamento do hidrogênio, acarretando em minimização do capital requerido para futura necessidade do gás, redução de despesas para alcançar a especificação dos produtos ou exigência ambiental, e redução do custo de utilidades. O objetivo deste trabalho é apresentar um procedimento sistemático para o gerenciamento de hidrogênio em uma planta de refino de petróleo, permitindo identificar gargalos tecnológicos e propor a melhor opção para a otimização da planta, através de ações que visem a maximização de seu uso, como a reciclagem e o reuso. O procedimento foi aplicado a um estudo de caso e os resultados mostraram-se bastante satisfatórios.

ANÁLISE DE REDES DE DISTRIBUIÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REFINARIAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS

R. C. Mirre, J.L.Borges, J. P. L. Santos, E. M. Queiroz, F. L. P. Pessoa

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Bloco E, Escola de Química, Av. Pau Brasil, s/n, Cidade Universitária, 21949-900, Tel. (+55-21) 2562-7603, Fax (+55-21) 2562-7567, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. e-mail: pessoa@eq.ufrj.br

No passado, a disponibilidade de hidrogênio não constituía essencialmente um grande problema para as refinarias, e a sua queima era uma prática perfeitamente comum. Atualmente, as tendências da indústria de petróleo apontam para um aumento da demanda de hidrogênio como utilidade nos processos de refino. As operações consumidoras de hidrogênio numa refinaria são basicamente o hidrocraqueamento, o hidrotreatamento, a isomerização, os processos de purificação, as plantas de lubrificantes, e os processos petroquímicos, os quais podem ser interligados ao sistema de hidrogênio da refinaria, que também pode exportar seu hidrogênio adicional. Dois outros elementos compreendem o sistema de hidrogênio: os seus processos de produção, realizada através de processos como a reforma catalítica, e as unidades de purificação. As interações entre esses elementos definem o comportamento de uma rede de distribuição e estabelecem a demanda de hidrogênio. O aumento desta demanda encontra-se intimamente relacionado a limitações ambientais e especificações de produto acerca do teor de enxofre nos combustíveis, contribuindo para a maior necessidade de hidrotreatamento. Em paralelo a isso, a tendência de se processar óleos crus mais pesados eleva a necessidade do hidrocraqueamento, com a finalidade de se gerar produtos com características mais nobres. Por outro lado, o controle sobre os teores de aromáticos nas gasolinas vem limitando as operações de reforma catalítica, desassistindo fontes tradicionais de hidrogênio disponíveis para os processos de refino. Tais considerações refletem a necessidade de se estabelecer um melhor gerenciamento dos sistemas de distribuição de hidrogênio na refinaria.

A integração de processos químicos tem sido um suporte para o desenvolvimento de metodologias sistemáticas para a avaliação de fontes de hidrogênio, baseado na analogia com o problema de recuperação de calor no processo. A tecnologia do *pinch* do hidrogênio forma a base de um procedimento que incorpora a economia de suprimento de hidrogênio, o rendimento de processos e o investimento de capital, resultando em soluções práticas e economicamente viáveis, e que adequam as novas especificações requeridas pelas refinarias atuais.

O objetivo deste trabalho é apresentar e aplicar o procedimento algorítmico-heurístico diagrama de fontes de hidrogênio, o qual procura estabelecer conexões ótimas entre fontes e sumidouros de hidrogênio, permitindo sintetizar redes de distribuição em refinarias através de ações que visem a maximização de seu uso, como a reciclagem e o reuso na planta. São utilizados exemplos da literatura baseados no diagrama de cascata de hidrogênio, que incorpora conceitos de tecnologia *pinch* (*hydrogen pinch*), para ilustrar a aplicabilidade da técnica proposta.

Palavras-chaves: redes de distribuição de hidrogênio; integração de processos; *Hydrogen pinch*