

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
Escola de Química



# Emprego do Diagrama de Fontes de Hidrogênio na Análise de Redes em Refinarias

---

Amanda Cavalcante Meslin  
Felipe Reiner Harkovsky

---

## Projeto Final de Curso

Orientadores  
Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.  
Flávio da Silva Francisco, B.Sc.

Agosto de 2015

# **EMPREGO DO DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO NA ANÁLISE DE REDES EM REFINARIAS**

*Amanda Cavalcante Meslin*

*Felipe Reiner Harkovsky*

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

Aprovado por:

---

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

---

Ana Carolina de Lira Quaresma, B.Sc.

---

Reinaldo Mirre, D.Sc.

Orientado por:

---

Prof. Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

---

Flávio da Silva Francisco, B.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2015

Meslin, Amanda Cavalcante. Harkovsky, Felipe Reiner.

Emprego do Diagrama de Fontes de Hidrogênio na Análise de Redes em Refinarias/Amanda Cavalcante Meslin, Felipe Reiner Harkovsky Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xiii, 69 p.; il.

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

Orientadores: Prof. Eduardo Mach Queiroz e Flávio da Silva Francisco

1. DFH. 2. Hidrogênio. 3. Refinaria. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Prof. Eduardo Mach Queiroz 6. Flávio da Silva Francisco I. Análise econômica do diagrama de fontes de hidrogênio em redes de refinarias.

Dedicado àqueles que nos apoiaram ao longo dessa jornada

“O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.”

Stephen Hawking

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos à nossa família por sempre nos apoiar nessa jornada, além de compreender e incentivar a permanecemos estudando.

Aos meus orientadores, prof. Eduardo Mach e Flávio Francisco pela paciência e dedicação.

A todo o corpo docente da Escola de Química por nos proporcionar uma educação sólida e possibilitar nossa formação como Engenheiros.

Aos amigos que nos ajudaram nos estudos e nos acompanharam nesse caminho de aprendizado.

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

**EMPREGO DO DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO NA ANÁLISE DE  
REDES EM REFINARIAS**

Amanda Cavalcante Meslin

Felipe Reiner Harkovsky

Agosto, 2015

Orientadores: Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Flávio da Silva Francisco, B.Sc.

Este trabalho demonstra a aplicação de um método de minimização do consumo de hidrogênio em refinarias, visando à redução do custo de operação. O cenário atual exige restrições cada vez mais rígidas, com legislações ambientais pressionando para a descoberta de processos mais limpos e eficientes, levando ao uso intenso de gás hidrogênio nas indústrias. Desse modo, este estudo promove a apresentação do Diagrama de Fontes de Hidrogênio, testando sua capacidade para diversas situações diferentes, além de avaliar economicamente os resultados obtidos. No primeiro caso, o DFH foi aplicado para uma situação normal, na qual a refinaria utilizava mais hidrogênio do que o necessário, ilustrando a aplicação do método. No segundo estudo, foi considerada uma situação extrema, na qual a única fonte seria a externa, levando a uma grande utilização da mesma, demonstrando a importância da existência de outras unidades fontes dentro da refinaria. O terceiro e último caso buscou analisar a presença de um purificador na rede, utilizando diversas vazões a serem purificadas. Também foram comparados os resultados para casos com ou sem purga. Ao final, foi determinada a vazão de purificação de melhor resultado, na qual a utilização da fonte externa é a menor possível. Concluindo o trabalho, foi desenvolvida a análise de custo para todos os casos, e foi demonstrado que a presença de purificadores é essencial para a economia de uma refinaria.

Abstract of the final graduation project presented to Escola de Química as a partial fulfillment of the requirement for Chemical Engineering degree.

## **HYDROGEN SOURCE DIAGRAM APPLIED TO ANALYSIS OF REFINERIES NETWORKS**

Amanda Cavalcante Meslin

Felipe Reiner Harkovsky

August, 2015

Advisors: Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

Flávio da Silva Francisco, B.Sc.

The present work demonstrates the application of a hydrogen consumption optimization method for refineries, aiming the reduction of operational cost. The actual scenery requires each day more rigid restrictions, with environmental regulations pressing for the discovery of cleaner and more efficient processes, increasing the use of hydrogen gas in industries. Thereby, this work promotes the presentation of the hydrogen source diagram (HSD), testing its capability to many different situations and economically evaluating the results. On the first case study, the HSD was applied on a normal situation, in which the refinery used more than enough hydrogen, demonstrating how the optimization works. The second case study, an extreme situation was considered, in which the only available source would be the external one, resulting on a great hydrogen use and demonstrating the importance of the existence of others source units inside a refinery. The third and last case study evaluates the presence of purifier in the system, using many different purification flows. Also, a comparison was made between the use or not of tail gas. By the end, the optimal purification flow was discovered, in which the use of external source is minimum. Concluding, a cost analysis was made for all the cases, and it showed that the presence of purifiers may be essential for a refinery economy.



## Índice

Capítulo I - Introdução .....	1
I.1. Contextualização .....	1
I.2. Motivação.....	2
I.3. Objetivos .....	3
I.4. Descrição.....	3
Capítulo II - Processos Pertinentes .....	4
II.1. Refinaria de Petróleo .....	4
II.1.1. Processos que envolvem separação física .....	4
II.1.2. Processos que envolvem conversão química.....	5
II.1.3. Processos Auxiliares.....	6
II.2. Fontes de Hidrogênio em Refinarias .....	7
II.2.1. Reforma a Vapor .....	7
II.2.2. Reforma Catalítica.....	8
II.2.3. Oxidação parcial .....	8
II.3. Sumidouros de Hidrogênio.....	9
II.3.1. Hidrocraqueamento Catalítico (HCC).....	9
II.3.2. Hidrotratamento (HDT).....	10
II.3.3. Isomerização .....	11
Capítulo III - Gerenciamento de Hidrogênio em Plantas de Refino .....	12
III.1. Revisão Bibliográfica .....	12
III.2. Metodologia DFH.....	19
III.2.1. Tabela de Oportunidades.....	20
III.2.2. Tabela de Operações .....	22
III.2.3. Intervalos de concentração e representação no diagrama .....	23

III.2.4.	Cálculo da demanda e da vazão de hidrogênio para cada intervalo.....	24
III.2.5.	Escolha da fonte para dado intervalo .....	26
III.2.6.	Aplicação do Algoritmo .....	26
Capítulo IV -	Estudo de Casos.....	32
IV.1.	Objetivos do Estudo.....	32
IV.2.	Apresentação do problema .....	32
IV.3.	Primeiro caso .....	33
IV.3.1.	Descrição do Caso.....	33
IV.3.2.	Dados do Caso .....	33
IV.3.3.	Aplicação do DFH .....	34
IV.4.	Segundo caso .....	37
IV.4.1.	Descrição do Caso.....	37
IV.4.2.	Dados do Caso .....	38
IV.4.3.	Aplicação do DFH .....	38
IV.5.	Terceiro Caso.....	41
IV.5.1.	Descrição do Caso.....	41
IV.5.2.	Dados do Caso .....	42
IV.5.3.	Aplicação do DFH .....	42
IV.5.3.1.	Caso 1.....	43
IV.5.3.2.	Caso 2.....	43
IV.5.3.3.	Caso 3.....	44
IV.5.3.4.	Caso 4.....	44
IV.5.3.5.	Caso 5.....	44
IV.5.3.6.	Caso 6.....	45
IV.5.3.7.	Caso 7.....	46

IV.6. Análise de Custos .....	61
Capítulo V - Considerações Finais .....	65
Capítulo VI - Referências Bibliográficas .....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Blocos da Reforma a Vapor.....	7
Figura 2: Diagrama de Blocos da Reforma Catalítica .....	8
Figura 3: Esquema para um estágio.....	10
Figura 4: Exemplo de superestrutura .....	13
Figura 5: (a) Perfil de pureza do hidrogênio e (b) diagrama surplus .....	16
Figura 6: Diagrama quantitativo .....	16
Figura 7: Algoritmo do método .....	18
Figura 8: Diagrama quantitativo .....	20
Figura 9: Diagrama de Fontes de Hidrogênio para o Exemplo .....	24
Figura 10: Planilha do exemplo com explicação do DFH .....	27
Figura 11: Planilha Final.....	29
Figura 12: Fluxograma sugerido para o exemplo feito.....	31
Figura 13: Planilha com a aplicação da metodologia DFH no primeiro estudo de caso ..	35
Figura 14: Diagrama do Processo – Resultado do DFH para o primeiro estudo de caso .	37
Figura 15: Apresentação da planilha com a aplicação do DFH.....	39
Figura 16: Diagrama do Processo – Resultado do DFH para o segundo estudo de caso .	40
Figura 17: Resultado retirado do artigo de Liu <i>et al</i> (2013). .....	45
Figura 18: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 50mol/s com purga.....	47
Figura 19: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 50mol/s sem purga .....	48
Figura 20: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 60mol/s com purga.....	49
Figura 21: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 60mol/s sem purga .....	50
Figura 22: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 75mol/s com purga.....	51
Figura 23: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 75mol/s sem purga .....	52
Figura 24: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 85mol/s com purga.....	53
Figura 25: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 85mol/s sem purga .....	54
Figura 26: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 94,9mol/s com purga....	55
Figura 27: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 94,9mol/s sem purga ....	56
Figura 28: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 110mol/s com purga.....	57
Figura 29: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 110mol/s sem purga .....	58
Figura 30: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 135mol/s com purga.....	59

Figura 31: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 135mol/s sem purga .....	60
Figura 32: Gráfico de custos para casos com purga .....	63
Figura 33: Gráfico de custo para casos sem purga .....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reações de hidrotratamento .....	11
Tabela 2: Exemplo de Cascata .....	14
Tabela 3: Tabela de Consumidores .....	19
Tabela 4: Tabela de Produtores .....	20
Tabela 5: Tabela de Oportunidades .....	22
Tabela 6: Tabela de Operações .....	23
Tabela 7: Consumidores .....	32
Tabela 8: Tabela de Oportunidades .....	33
Tabela 9: Tabela de Operações .....	33
Tabela 10: Produtores .....	34
Tabela 11: Tabela de Oportunidades .....	38
Tabela 12: Tabela de oportunidades .....	42
Tabela 13: Vazões de purificação estudadas .....	43
Tabela 14: Tabela resumo com os resultados do terceiro estudo de caso.....	61
Tabela 15: Tabela de custos para casos com purga .....	62
Tabela 16: Tabela de custos para casos sem purga.....	62

## Capítulo I - Introdução

### I.1. Contextualização

Ao longo das últimas décadas, tem sido possível notar o grande crescimento da indústria de petróleo. Desde a Revolução Industrial, o uso de hidrocarbonetos ocorre em grande escala, devido principalmente às suas características energéticas, que os coloca atualmente como o combustível principal no atual contexto mundial. Contudo, frente a todos os benefícios da sua utilização como combustíveis, deixou-se de dar importância para seus pontos negativos.

Essa intensa utilização de combustíveis fósseis acabou impactando de maneira significativa no meio ambiente, com contaminações de solos, de fontes hídricas e até mesmo da atmosfera terrestre. A continuação desta poluição deliberada pode colocar em risco a vida humana em futuro próximo. Apesar disso, a sociedade já tinha atingido um ponto no qual não se consegue progredir sem a queima do petróleo, de modo que foi necessário buscar alternativas para solucionar este problema.

Através dos anos, diversas ações foram tomadas para diminuir os impactos ambientais provocados pela queima de combustível. Surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável, que prevê a máxima reutilização de recursos e diminuição de desperdício. Diversas conferências também foram realizadas, como a ECO-92, que traziam preocupações com o clima devido a emissões de gases estufa (a partir da queima de combustíveis fósseis), que acabaram levando a tratados que buscavam a redução dessa poluição (como por exemplo, o Protocolo de Kyoto). Além disso, foram implementadas legislações ambientais mais rígidas para a produção nas indústrias químicas, resultando em aplicações de multas aos infratores (QUARESMA, 2015).

Os impactos causados pela emissão de CO<sub>2</sub> e pelo seu acúmulo na atmosfera também levaram à avaliação da utilização de outras fontes de energia. Em termos automotivos, o etanol ganhou grande impulso e o biodiesel passou a ser desenvolvido, ambos tendo grande destaque no Brasil. Essas duas soluções foram adotadas devido ao novo panorama energético mundial, que buscava energias cada vez mais limpas.

Contudo, essas novas fontes alternativas ainda não têm capacidade de suprir totalmente a sociedade atual, e o investimento para o tratamento de produtos e correntes residuais na produção dos combustíveis tradicionais é demasiadamente elevado. Diante deste

problema persistente, a busca por soluções em curto prazo permanece intensa, abrindo espaço para ideias cada vez melhores.

Uma dessas é o reuso de efluentes não totalmente esgotados, que ainda possuam capacidade energética ou componentes ainda lucrativos para a indústria, reduzindo assim gastos com tratamento de resíduos e com matéria prima. Um exemplo destes esforços está nas indústrias de petróleo e refino. O objetivo do refino do petróleo é separar frações do petróleo, converter frações pesadas em médias e leves e tratá-las para adequá-las ao mercado e para eliminar os seus contaminantes.

É neste cenário que surge o hidrogênio, que entre outras aplicações, pode ser usado na remoção de enxofre e nitrogênio das correntes de hidrocarbonetos, resultando em produtos mais puros e de maior qualidade. Esta prática promove uma ampla redução na geração de resíduos, além de uma queima mais limpa do combustível. Além disso, ele também pode participar de processos de craqueamento de frações pesadas de petróleo (hidrocraqueamento), resultando em moléculas menores com maior aplicação para a empresa. Por outro lado, o principal processo que produz hidrogênio é a reforma a vapor, que converte os hidrocarbonetos presentes no gás natural em gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>).

## I.2. Motivação

O atual cenário mundial exige atenção máxima em relação à proteção do meio ambiente. Contudo, ainda há utilização em larga escala de combustíveis fósseis que, mesmo com o controle feito por tratados e legislações, continua causando graves impactos ambientais. Os custos com tratamento são altos e as indústrias acabam se enfraquecendo.

Nos últimos anos, houve uma ênfase no desenvolvimento de técnicas mais limpas de produção, ou seja, agir no processo e não nos resíduos gerados. Ao invés de arcar com grandes custos com métodos de tratamento, removem-se substâncias poluentes durante a produção, seja por reações químicas ou pela sua recirculação e, conseqüentemente, reutilização na própria indústria.

Além disso, devido à crescente utilização do hidrocessamento, a produção de hidrogênio ganhou grande importância neste panorama. Também, o hidrogênio pode ser usado como combustível limpo através de células eletrolíticas, na hidroformilação em que



olefinas reagem com gás de síntese para gerar aldeídos e na produção de metano e metanol a partir de gás de síntese (CAMARGO, 2015).

Segundo a ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), atualmente apenas quatro empresas produzem hidrogênio no Brasil: *Air Liquide*, *Air Products*, *Linde* e *White Martins*. Tendo em vista a importância que o hidrogênio ganhou neste panorama, é natural a busca pelo melhor gerenciamento de sua utilização. Sendo assim, diversos métodos foram criados de forma a minimizar seu consumo e as perdas durante o processo.

### I.3. Objetivos

O objetivo desse trabalho é propor processos que geram ou consomem hidrogênio em refinarias de petróleo e aplicar uma técnica em desenvolvimento no GIPQ (Grupo de Integração de Processos da EQ/UFRJ) (DFH – Diagrama de Fontes de Hidrogênio) para o gerenciamento desta rede, visando à diminuição dos custos envolvidos. Com a experiência obtida, avaliar/comparar o desempenho e possibilidades do DFH.

### I.4. Descrição

Este trabalho é uma continuação de estudos anteriores realizados no GIPQ envolvendo a otimização de redes de hidrogênio em processos de refino, principalmente. Ele consiste no aprimoramento e consolidação de uma técnica em desenvolvimento no GIPQ para o gerenciamento do hidrogênio, chamada DFH, analisando seus aspectos positivos e negativos de forma a aprimorar seu desempenho. O método proposto tem como objetivo diminuir os custos com o consumo do hidrogênio e de utilidades, ao mesmo tempo em que eleva a qualidade dos produtos, de forma a adequá-los às legislações ambientais, tornando-os menos nocivos para o ambiente.

No Capítulo II estão apresentados processos atualmente praticados em refinarias e processos que consomem ou produzem hidrogênio. A metodologia DFH está explicada no Capítulo III, assim como alguns outros métodos utilizados encontrados na literatura. O Capítulo IV reúne o estudo de casos nos quais foram aplicados a metodologia DFH e realizada a análise de custos dos mesmos. Por fim, no Capítulo V há as considerações finais do trabalho.

## Capítulo II - Processos Pertinentes

Como já mencionado anteriormente, este capítulo descreve resumidamente os processos presentes nas refinarias de petróleo. Além disso, há o enfoque nos principais processos que atuam como fontes e sumidouros de hidrogênio, que são explicados mais detalhadamente.

### II.1. Refinaria de Petróleo

O petróleo em seu estado natural não pode ser aproveitado devido a sua heterogeneidade (BRASIL *et al.*, 2012). Em busca do aprimoramento de suas qualidades e utilizações, surgiu à indústria de refino. A estrutura de uma refinaria é totalmente dependente de sua carga e dos produtos desejados, pois as correntes petrolíferas possuem diferentes composições de acordo com sua origem geográfica, além de sofrerem mudanças com o tempo.

Apesar de cada planta de refino possuir sua estrutura própria, a base da indústria é a mesma. O petróleo e o gás natural retirados dos poços de perfuração são enviados para refinarias, onde ocorrem operações físicas e químicas interligadas entre si a fim de garantir o pleno aproveitamento de seus potenciais energéticos. Isso ocorre pelo aumento da razão hidrogênio/carbono, principalmente nas seções de hidrotreatamento e de craqueamento (ARAÚJO, 2013).

Para o projeto e operação de equipamentos em uma refinaria, é necessário conhecer as propriedades termodinâmicas, como entalpia e capacidade térmica, propriedades de transporte, como a viscosidade e a condutividade térmica, e as propriedades físicas, como densidade e volume, da carga a ser tratada (GOMES, 2014).

O esquema de refino, portanto, se baseia no petróleo a ser processado, além de premissas futuras sobre mudanças operacionais e financeiras da planta. Desse modo, é importante criar certo grau de flexibilidade para a estrutura funcional, de modo que ela possa se adaptar a diversas alterações em seu meio de produção. (BRASIL *et al.*, 2012) A seguir são apresentados, de forma resumida, processos que tipicamente estão presentes em plantas de refino.

#### II.1.1. Processos que envolvem separação física

- Dessalgação: remoção de impurezas que podem causar incrustações no equipamento.
- Destilação atmosférica: fracionamento do óleo cru dessalgado em uma coluna de destilação com o fracionamento da carga em buteno, gás combustível, GLP (gás liquefeito do petróleo), nafta, querosene, gasóleo e resíduo atmosférico (RAT).
- Destilação a vácuo: o resíduo obtido na destilação atmosférica é alimentado em uma coluna que opera a pressão-atmosférica com a finalidade de gerar gasóleo para a unidade de craqueamento catalítico.
- Desasfaltação: geralmente propano em forma líquida é usado para a dissolução de todo o óleo com a consequente precipitação dos asfaltenos.
- Extração por solvente: óleo lubrificante é tratado por NMP (N-metil pirrolidona), que dissolve compostos aromáticos na fase extrato e o resto do óleo na fase refinado.
- Remoção de parafina por solvente: o refinado, depois de livre de NMP, é dissolvido em MEK (metil-etil-cetona) e é gradualmente resfriado com a cristalização de parafina. A solução remanescente filtrada é chamada de óleo lubrificante.

### II.1.2. Processos que envolvem conversão química

- Craqueamento térmico: processo obsoleto de quebra térmica de moléculas presentes no gasóleo e RAT para produzir principalmente gasolina e GLP.
- Craqueamento catalítico (FCC): representa uma evolução a partir do craqueamento térmico; o processo é realizado com a utilização de catalisadores para a quebra de moléculas no gasóleo formado na destilação a vácuo. O FCC é o principal processo para a produção de gasolina.
- Hidrocraqueamento catalítico: possui carga de alto peso molecular (RAT e gasóleo) com a formação de querosene, combustível para aviação, óleo diesel e óleo combustível.
- Reforma catalítica: transformação de nafta em hidrocarbonetos aromáticos para utilização na Indústria Petroquímica e na produção da gasolina.

- Hidrotratamento: um dos processos mais utilizados na remoção de impurezas de frações do petróleo.
- Alquilação: reação de isobutano com olefinas para a produção de gasolina. Em sua maioria, o isobutano é obtido a partir da FCC e do coqueamento retardado.
- Isomerização: a isomerização de nafta leve tem como objetivo transformar hidrocarbonetos de baixo índice de octanagem em produtos de maior índice de octanagem com o mesmo número de carbonos.
- Coqueamento retardado: há o aquecimento da carga (resíduo de vácuo) em um forno a temperaturas entre 480°C e 515°C com o objetivo de obter gases de baixo peso molecular, nafta e gasóleo, porém também há a formação de coque.

### II.1.3. Processos Auxiliares

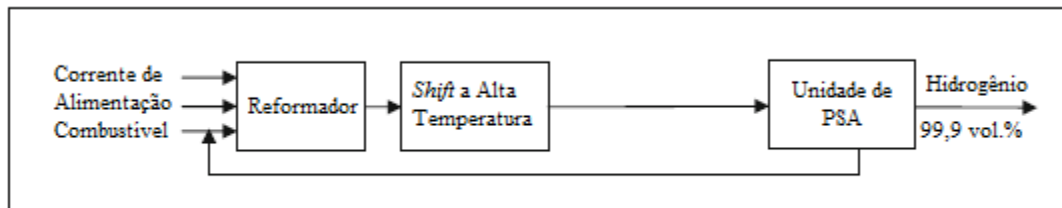
- Geração de Hidrogênio (UGH): complementa o suprimento de hidrogênio da planta, junto com a reforma catalítica. O processo mais utilizado é a reforma a vapor, consistindo na reação de hidrocarbonetos com vapor d'água, gerando H<sub>2</sub>.
- Recuperação de enxofre: utilização de correntes de gás ácido da refinaria para produção de enxofre elementar. Para isto, é feita a oxidação parcial do gás sulfídrico, produzindo enxofre e água.
- Unidade de águas ácidas: promove a retificação da água proveniente de refinarias, utilizada na purificação de correntes. Entre as substâncias que podem estar dissolvidas no meio aquoso estão amônia, H<sub>2</sub>S, fenol, cianetos, entre outros.
- Processamento Primário do Petróleo: tratamento do óleo, do gás e da água retirados dos poços de petróleo. Depois de promovida a separação, cada um é tratado individualmente, com o óleo passando por processos de quebra de emulsão para remover o resquício de água presente.

## II.2. Fontes de Hidrogênio em Refinarias

### II.2.1. Reforma a Vapor

A produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos leves (entre três e sete carbonos) pode ser realizada através de dois processos. Ambos envolvem a reforma a vapor para produzir CO e H<sub>2</sub> seguida de um conversor de *shift*, que converte CO em CO<sub>2</sub>, etapa a partir da qual os processos diferem. O mais antigo envolve uma conversão de *shift* em duas etapas, uma em alta temperatura e outra em temperatura mais baixa, enquanto que no processo mais novo isso ocorre em uma única etapa (FAHIM *et al*, 2010).

Ainda no processo mais antigo, a corrente rica em hidrogênio é purificada pela remoção de CO<sub>2</sub> por absorção em uma solução de amina ou carbonato de potássio quente. Os gases CO e CO<sub>2</sub> remanescentes são convertidos em metano e água pela metanação. Já no processo mais recente, o CO<sub>2</sub> presente na corrente rica em H<sub>2</sub> é separado por membranas seletivas ao gás, chamado de PSA (*Pressure Swing Adsorption*) gerando um produto de maior pureza. O diagrama de blocos do segundo processo pode ser observado na Figura 1.

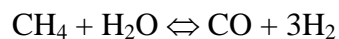


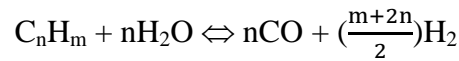
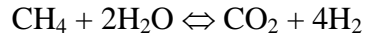
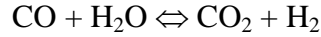
**Figura 1: Diagrama de Blocos da Reforma a Vapor**

Fonte: Adaptado de Fahim *et al*, 2010

É importante ressaltar que antes do processo as correntes de hidrocarbonetos provêm de outros processos da refinaria, portanto podem possuir contaminantes que prejudicam o catalisador usado no processo. Sendo assim, antes da reforma há uma etapa de pré-tratamento a partir da hidrogenação de enxofre elementar e cloretos.

De acordo com Fahim *et al* (2010), as reações que produzem hidrogênio nesse processo normalmente ocorrem em temperaturas entre 820 e 880 °C e pressões entre 20 e 25 bar. As reações estão descritas a seguir:





### II.2.2. Reforma Catalítica

O objetivo da reforma catalítica é rearranjar a estrutura molecular de hidrocarbonetos contidos na fração nafta do petróleo em hidrocarbonetos aromáticos de maior valor comercial, com a geração de uma corrente rica em  $\text{H}_2$ . Esse processo pode ser dividido em seções de pré-tratamento, reformação e estabilização, e está representado em diagrama de blocos na Figura 2.

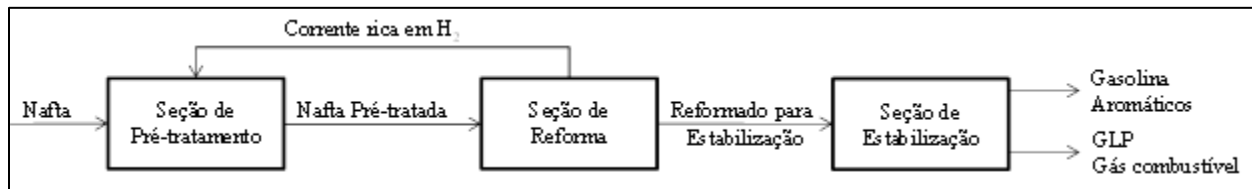


Figura 2: Diagrama de Blocos da Reforma Catalítica

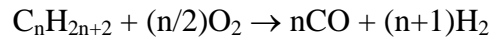
Fonte: Elaboração Própria

Na seção de pré-tratamento parte do hidrogênio formado na etapa de reformação reage com compostos sulfonados, nitrogenados e oxigenados a fim de proteger o catalisador da reforma contra impurezas presentes na carga. Em seguida, a nafta pré-tratada é enviada para a seção da reforma em que passa por uma bateria de fornos e reatores, formando uma corrente gasosa rica em hidrogênio, gerado em reações de desidrogenação de parafinas e naftênicos, que é enviada para o pré-tratamento e outra corrente líquida enviada para a seção de estabilização. Nessa etapa são separados em uma torre estabilizadora a gasolina e aromáticos do gás combustível e GLP (ARAÚJO, 2013).

### II.2.3. Oxidação parcial

O hidrogênio também pode ser obtido através da oxidação parcial de hidrocarbonetos de alto peso molecular. As condições ideais de temperatura e pressão do reator para esse processo são entre 1300 e 1500 °C e entre 400 e 1100 psig, nas quais os hidrocarbonetos

reagem com oxigênio de alta pureza, em proporção entre 30 e 40% a mais do que a estequiométrica, formando monóxido de carbono e gás hidrogênio, de acordo com a reação:



Como consequência do baixo tempo de residência do processo, a reação de conversão não atinge o equilíbrio, gerando um resíduo rico em reagentes que deve ser separado do produto. Por fim, os gases gerados pela reação devem ser purificados por processos de hidrólise e absorção para remoção de compostos sulfonados e nitrogenados (BORGES, 2009).

### II.3. Sumidouros de Hidrogênio

Os processos de consumo de hidrogênio se concentram na área de hidrorrefino. Estes podem ser classificados em hidrotratamento (HDT) e hidroconversão (HC), possuindo características diferentes que definem qual o melhor método para ser utilizado. A isomerização também vem ganhando força nos últimos anos, e por isso, vale ser citada.

#### II.3.1. Hidrocraqueamento Catalítico (HCC)

O objetivo deste processo é transformar frações pesadas de petróleo (gasóleo de vácuo, óleo leve de reciclo, gasóleo de coque, entre outros) em produtos mais leves e de maior qualidade (nafta, querosene, diesel). Dependendo da carga, as condições de processo podem variar, com pressões entre 3,5MPa e 22 MPa e temperaturas entre 280°C a 475°C (BRASIL *et al.*, 2012).

O método pode ser feito em 1 ou 2 estágios, visando à conversão parcial ou total. No primeiro caso, utilizam-se dois reatores, um de HDT e outro de HCC, sem a separação intermediária de gases. No outro, os gases provenientes do primeiro estágio são separados, enquanto o segundo controla o craqueamento, sem permitir um sobrecraqueamento (BRASIL *et al.*, 2012).

Na Figura 3, é possível observar o esquema utilizando um estágio.

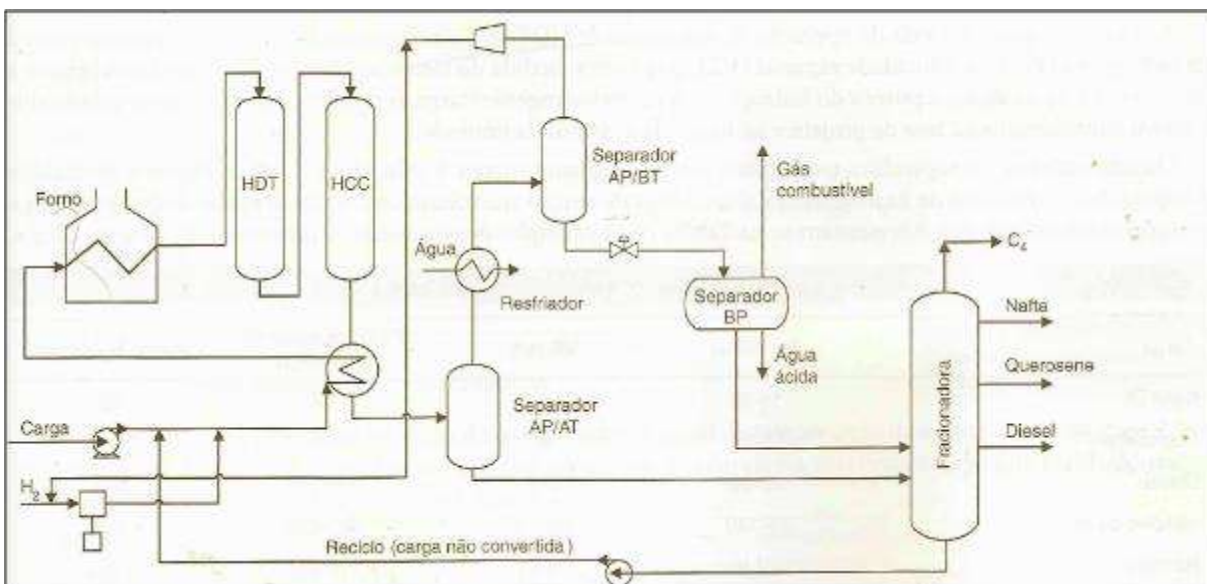


Figura 3: Esquema para um estágio.

Fonte: Brasil *et al.* (2011)

Como pode ser observado, a separação é feita após a ação dos reatores, levando a produção de cargas mais leves, como gás combustível, e de água ácida, devido ao  $H_2S$  gerado e absorvido, além de permitir o reciclo de hidrogênio.

Os produtos do HCC possuem diversas utilizações. A grande estabilidade dos destilados gerados permite sua utilização na composição de gasolinas. Para a conversão parcial da carga (normalmente, estágio único), os hidrocarbonetos produzidos podem ser usados na produção de lubrificantes e como carga para o craqueamento catalítico (FCC).

### II.3.2. Hidrotratamento (HDT)

O hidrotratamento possui diversas funções na indústria de refino. Além de promover a remoção de contaminantes, como enxofre e nitrogênio, esse método também promove a transformação de hidrocarbonetos indesejáveis em produtos de maior estabilidade ou utilidade.

Os mais importantes no processo de refino são a hidrodessulfurização (HDS) e a hidrodessnitrogenação (HDN), com a remoção de enxofre e nitrogênio da corrente de combustível, aumentando assim a sua qualidade. Outros métodos relevantes são a hidrodessaromatização (HDA) e hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO).



O HDS promove reações irreversíveis e exotérmicas, com a eliminação de mercaptanos, sulfetos, dissulfetos e tiofenos das frações de petróleo. O processo ocorre em pressões relativamente baixas (2MPa a 3MPa) (BRASIL *et al.*, 2012) e é o principal foco da indústria de refino, tendo em vista a restrição para o teor de contaminantes no produto gerado, sobretudo o enxofre, determinada pelas legislações ambientais.

O HO e o HA possuem objetivos diferentes. O primeiro busca eliminar olefinas e diolefinas, quebrando as ligações duplas dos reagentes, enquanto o outro busca saturar os anéis aromáticos dos compostos. Estes são mais utilizados no refino de diesel, visto que aumentam o teor de cetano.

Existem diversos outros tipos de hidrotratamento. A Tabela 1 demonstra algumas das reações.

**Tabela 1: Reações de hidrotratamento**

Sigla	Finalidade	
HO	Saturação de olefinas	Compostos contendo $C=C + H_2 \Rightarrow CH-CH$
HDA	Hidrodesaromatização	Compostos contendo $C_6H_6 + 3H_2 \Rightarrow C_6H_{12}$
HDS	Hidrodessulfurização	Compostos de S + $H_2 \Rightarrow H_2S$
HDN	Hidrodesnitrogenação	Compostos de N + $H_2 \Rightarrow NH_3$
HDO	Hidrodesoxigenação	Compostos de O + $H_2 \Rightarrow H_2O$
HC	Hidrocraqueamento	Craqueamento de moléculas
HDM	Hidrodesmetalização	Remoção de metais como níquel e vanádio
HIDW	Hidroisodesparafinação	Isomerização de parafinas lineares $\rightarrow$ ramificadas

Fonte: Brasil *et al.* (2011)

### II.3.3. Isomerização

Este processo ocorre em presença de hidrogênio e promove a conversão de cadeias parafínicas normais em ramificadas, sem alteração do número de átomos (BRASIL *et al.*, 2012). O consumo do gás é mínimo, contudo é relevante o bastante para ter influencia nas redes de hidrogênio.

As reações ocorrem em condições brandas de temperatura e pressão e sua principal utilização é transformação de nafta leve em nafta isomerizada, removendo contaminantes e melhorando sua qualidade antidetonante (BRASIL *et al.*, 2012).

## Capítulo III - Gerenciamento de Hidrogênio em Plantas de Refino

### III.1. Revisão Bibliográfica

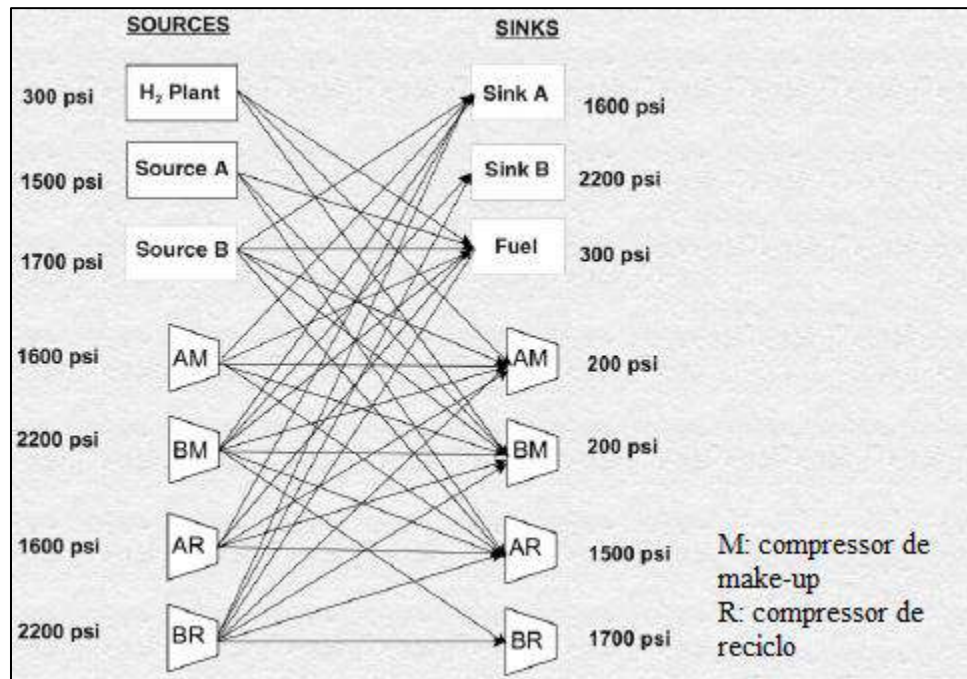
Os processos envolvendo a otimização de redes de hidrogênio passaram por uma grande evolução através dos anos. Diversos autores exploraram as falhas dos métodos anteriores para criar um modelo de maior eficiência e simplicidade com as ferramentas disponíveis nas respectivas épocas. Este tópico demonstrará o desenvolvimento destes métodos, desde sua origem até atualmente.

Towler *et al.*(1996) fizeram o primeiro esboço do processo de otimização. Este foi o primeiro artigo publicado que utilizou o termo rede de hidrogênio. Os autores desenvolveram um método para reduzir a utilização do gás ao fazer uma analogia com a tecnologia *pinch* aplicada para troca de calor entre correntes. O foco deste trabalho foi na parte econômica do processo, comparando os custos totais (total de hidrogênio utilizado, compressores, utilidades, processos de purificação) com o valor dos produtos obtidos, sendo o processo viável apenas se o custo do hidrogênio purificado for menor que o da planta de hidrogênio. Apesar de ser uma boa introdução ao assunto em questão, a abordagem adotada deixa de considerar diversos aspectos de grande importância, tais como a vazão, a concentração e pressão das correntes.

O método desenvolvido por Alves (1999) é análogo ao método *pinch* utilizado em Engenharia de Processos para calcular o reaproveitamento de utilidades para troca de calor e é útil para estabelecer a meta mínima de utilidade, ou seja, não importa quantos compressores são adicionados ao sistema, essa meta não será ultrapassada sem um processo de purificação de correntes. No entanto, uma falha desse método é desconsiderar a pressão das correntes reaproveitadas. Sendo assim, nem sempre o resultado calculado a partir desse método será viável em uma indústria, uma vez que os altos gastos com compressores podem encarecer muito o processo. Posteriormente, Alves e Towler (2002) apresentaram um estudo com restrições físicas, como a vazão e a pureza das correntes, utilizando a metodologia *pinch*.

Com isso em vista, no estudo de Hallale e Liu (2001) há o desenvolvimento do método Alves, porém considerando a pressão das correntes de reciclo de hidrogênio. A corrente reciclada de hidrogênio deve ter sua pressão elevada por um compressor já existente no processo, reduzindo assim os gastos com esse equipamento. Além disso, é possível misturar fontes distintas de hidrogênio antes das mesmas serem enviadas ao compressor a

fim de baratear ainda mais a produção. Entretanto, misturar correntes de maior e menor pureza resulta em uma corrente com composição diferente da original, podendo não mais atender às necessidades do processo. Ahmad *et al.* (2010) e Ding *et al.* (2011) também apresentam essa abordagem. Na Figura 4, pode ser observado um exemplo de superestrutura do método de Hallale e Liu (2001) em que os produtores são indicados por *sources* e consumidores por *sinks*.



**Figura 4: Exemplo de superestrutura**

Fonte: Alterado de Hallale e Liu (2001)

Zhelev *et al.* (2004) apresenta um estudo que visa maximizar as transferências de calor e massa pelo método *pinch* para projeto de recuperação de gases de combustão de baixo potencial de energia usando sistema CES (*contact economiser systems*).

Zhao *et al.* (2005) promoveram uma alteração do método Alves e Tower de 2002 para diagrama de fontes de hidrogênio. Nesse método, o cálculo do consumo mínimo de hidrogênio é feito graficamente, assim como o *pinch* do sistema. O artigo também apresenta cálculo de sistemas com limitação de impurezas.

Foo *et al.* (2006) mais uma vez enfocaram no desenvolvimento de métodos *pinch*. Desta vez, o resultado foi o modelo de cascata, que serviu de base para muitos estudos atuais. A novidade foi a abordagem algébrica, se tornando independente da imprecisão dos gráficos

utilizados anteriormente. Este método pode ser usado em outras redes além do hidrogênio, como água, nitrogênio e oxigênio, apresentando certa flexibilidade. Na Tabela 2 abaixo, pode ser visto o modelo de cascata sendo aplicado para um estudo de caso presente no artigo.

**Tabela 2: Exemplo de Cascata**

nível #	concentração $C_i$ (mol %)	$\Sigma F_j$ (mol/s)	$\Sigma F_i$ (mol/s)	$\Sigma F_i - \Sigma F_j$ (mol/s)	$F_c$ (mol/s)	$\Delta m$ (mol/s)	cum $\Delta m$ (mol/s)
1	5.00				$F_T = 268.821$ 268.821	5.3764	
2	7.00		623.8	623.8	892.621	110.5957	5.3764
3	19.39	2495.0		-2.495.0	-1.602.379	-9.7745	115.9722
4	20.00		415.8	415.8	-1.186.579	-13.6457	106.1977
5	21.15	180.2		-180.2	-1.366.779	-17.4948	92.5520
6	22.43	554.4		-554.4	-1.921.179	-46.6846	75.0572
7	24.86	720.7		-720.7	-2.641.879	-3.6986	28.3726
8	25.00		1940.5	1.940.5	-701.379	-14.0276	24.6739
9	27.00		346.5	346.5	-354.879	-10.6464	10.6464
10	30.00		457.4	457.4			0.0000 (pinch)
11	100.00				$F_D = 102.521$ 71.7647	71.7647	71.7647

Fonte: Adaptado de Foo *et al* (2006)

O nível é a numeração dada em ordem crescente de concentração, que se encontra na segunda coluna. Os termos  $\Sigma F_j$  e  $\Sigma F_i$  são, respectivamente, o somatório das vazões dos consumidores e produtores, em seus níveis de pureza correspondentes.  $\Sigma F_i - \Sigma F_j$  é a diferença total entre a soma das vazões.  $F_c$  representa a vazão cumulativa no intervalo, enquanto  $\Delta m$  é a carga de hidrogênio no intervalo. Por fim, cum  $\Delta m$  é a carga cumulativa de hidrogênio.

Por ser um método *pinch*, ele ainda apresenta certas deficiências. Ele não é capaz de incluir o parâmetro de pressão nos cálculos, além de não se aplicar no caso de múltiplas impurezas. Contudo, ele é capaz de resolver problemas com múltiplos *pinchs* e mantém a simplicidade dos modelos anteriores.

No estudo de Fonseca *et al.* (2008) há o desenvolvimento de um modelo matemático linear aplicado a uma refinaria da Empresa Galp. Esse modelo considera a pressão das correntes de fontes de hidrogênio para gerenciar o diagrama de fontes.

Com inspiração nos métodos de Diagramas de Fonte de Água (DFA), que seguia uma heurística similar ao método cascata de Foo *et al.* (2006) por ambos serem algébricos, Borges (2009) criou o DFH, aperfeiçoado por Borges *et al.* (2012). O modelo focava na transferência de massa de cada processo para calcular a vazão mínima de importação de hidrogênio. Como originalmente era usado para redes de água, ele foi adaptado para sistemas de gases, diferenciando os algoritmos utilizados. Assim como nos métodos *pinch* anteriores, seu ponto fraco é a incapacidade de adotar restrições de pressão, focando apenas nas concentrações das correntes.

No estudo de Jiao *et al.* (2011) há o desenvolvimento de um método matemático para calcular o posicionamento ótimo do purificador de correntes, além do cálculo da demanda mínima de hidrogênio em refinarias. O trabalho teve sequência com os mesmos autores (Jiao *et al.* (2012)), onde o autor primeiramente cria um problema MINLP (*mixed integer non-linear programming*) e faz uma aproximação para MILP (*mixed integer linear programming*) para solucionar o problema. O método foi aplicado para um sistema industrial de hidrogênio, apresentando bons resultados mesmo com a complexidade do caso.

Nos casos de redes de hidrogênio com mais de um componente em refinarias foi apresentado um método de otimização por Jia e Zhang (2011). Parte da apresentação consiste em cálculos de flash, em que a razão entre a composição de vapor e de líquido é considerada constante, gerando a necessidade da utilização de um simulador para manter a viabilidade do modelo.

Ding *et al.* (2011) volta a buscar a utilização de gráficos. O modelo adapta o método gráfico de Alves e Towler (2002), considerando a pressão das correntes, além da vazão e da pureza. O gráfico utiliza pressões médias das fontes e dos sumidouros, podendo assim identificar a necessidade de inclusão de compressores ou de alteração de correntes para que a entrada de um processo possua a pressão necessária para o sistema em questão.

Liu *et al.* (2012) criou um método que permitia o cálculo da vazão ótima de purificação, além de minimizar o consumo de hidrogênio importado. Os autores permaneceram desenvolvendo o modelo, que em 2013 teve uma nova versão. Trata-se de um método *pinch* gráfico, que envolve a presença de purificadores para o resultado final. Este artigo será usado mais para frente para comparação. Na Figura 5 e na Figura 6, a aplicação do método para um estudo de caso que será abordado neste trabalho.

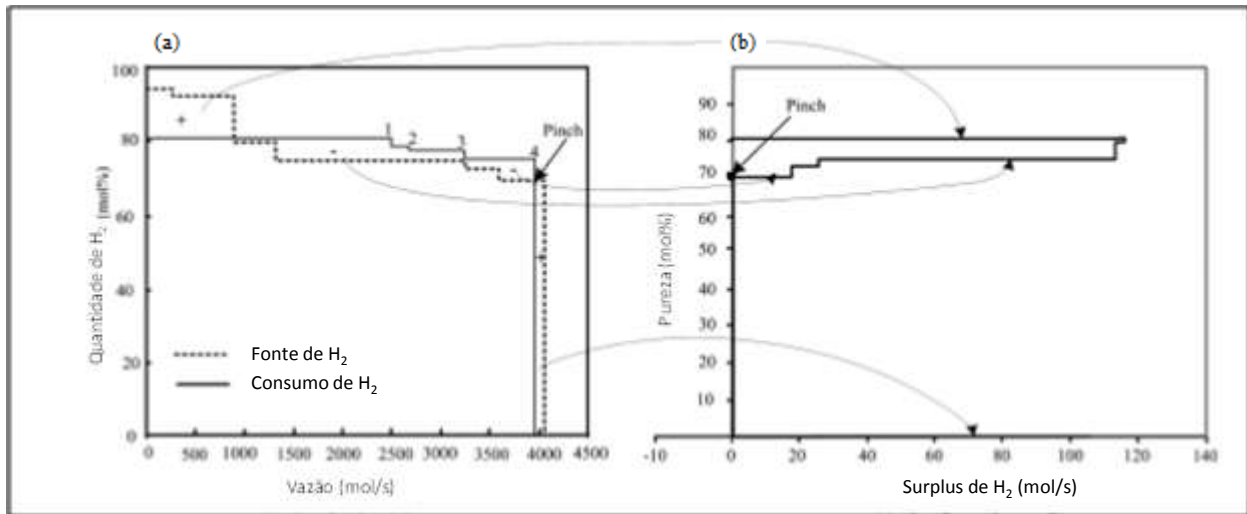


Figura 5: (a) Perfil de pureza do hidrogênio e (b) diagrama surplus

Fonte: Adaptado de Liu *et al* (2013)

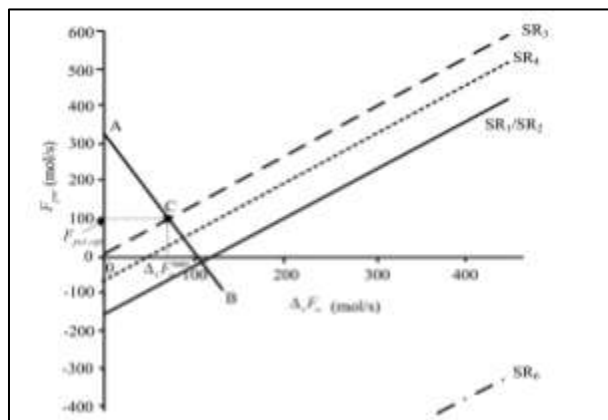


Figura 6: Diagrama quantitativo

Fonte: Liu *et al* (2013)

Para a Figura 6, os eixo horizontal e vertical correspondem, respectivamente, à vazão economizada da fonte externa de hidrogênio e a vazão a ser purificada da corrente escolhida.

Wu *et al.*(2012) propuseram uma mudança nos modelos anteriores: ao invés de calcular o consumo mínimo de hidrogênio, o método tem como objetivo minimizar a energia do sistema. Desse modo, o estudo seria mais abrangente, sendo possível cogitar todos os cenários possíveis de vazão de correntes e trabalho de compressão.

Zhou *et al* (2013) também buscaram mudar o foco do problema, mas de maneira diferente. O artigo foca nos aspectos financeiros e ambientais da rede de hidrogênio. Um método MINLP é utilizado com o cálculo da emissão de CO<sub>2</sub> e da taxa de custo anual do

sistema. Foram feitos 2 estudos de caso com bons resultados. Zhou *et al.* (2014) criaram outro método de programação, mas com objetivo diferente. Os autores focam mais nas tubulações da rede, criando um modelo de programação que incorpora restrições de equilíbrio (MPEC), de modo a prever a não idealidade das correntes multicomponentes de hidrogênio. O objetivo do trabalho é promover a estabilidade das correntes, além da segurança de operação. Através do estudo de caso, foi demonstrado que a estabilidade criada aumenta a eficiência do processo.

Na dissertação de Figueiredo (2013) foi mais uma vez discutido o DFH, porém com a inclusão das pressões das correntes do sistema. Assim, houve o aprimoramento do método apresentado primeiramente por Borges (2009).

No artigo de Deng *et al.* (2014) há a proposta de um modelo matemático para a construção de uma rede de hidrogênio com dois estudos de caso, um de Alves e Towler (2002) e outro de Elkamel *et al.* (2011).

Birjandi *et al.* (2014) apresentam uma nova metodologia para otimizar redes de hidrogênio. O estudo de caso foi otimizado para resolver casos com modelo MINLP.

Bandyopadhyay *et al.* (2014) criou um modelo não matemático que envolve parâmetros de pressão para chegar ao resultado final. O método consiste em minimizar o trabalho de compressão em uma rede de hidrogênio. O autor comprova que é possível simplificar um processo com multipressões em diversos subprocessos com apenas 2 níveis de pressão. No artigo também é demonstrado que para chegar ao uso mínimo dos compressores, é necessário minimizar as correntes cruzadas entre as duas pressões utilizadas. O algoritmo desenvolvido pode ser visto na Figura 7.

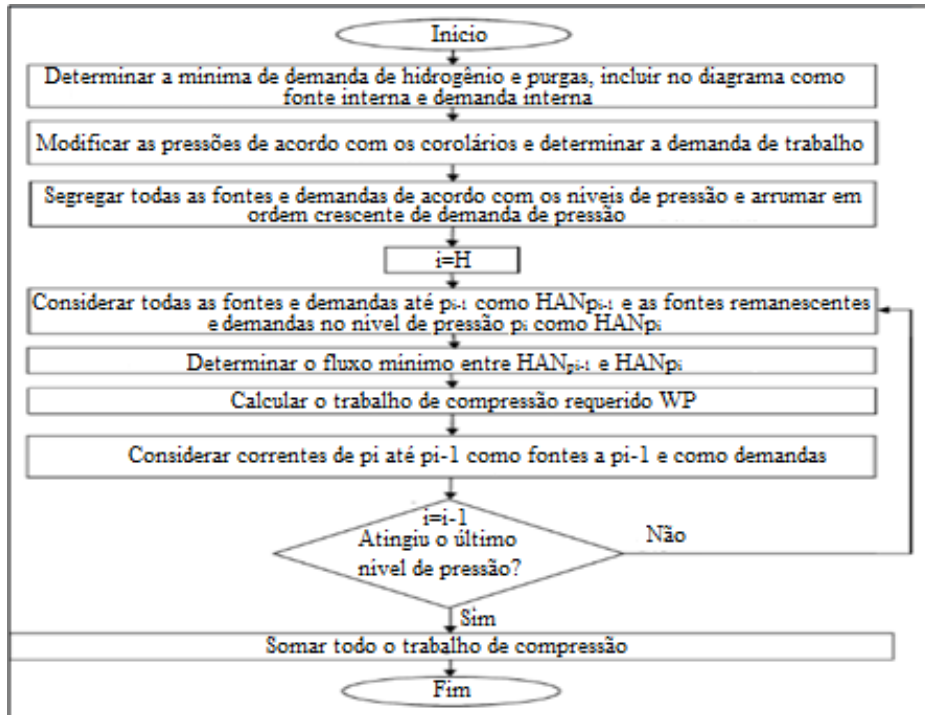


Figura 7: Algoritmo do método

Fonte: Adaptado de Bandyopadhyay *et al* (2014)

Chiang e Chang (2014) voltam a abordar o modelo matemático. O método utilizado é uma versão multiobjetiva do MINLP, sob a premissa da necessidade de haver dois ou mais critérios para a solução dos casos de rede de hidrogênio. O artigo mostra preocupação com a emissão de CO<sub>2</sub>, focando no aspecto ambiental, além do financeiro. A adaptação feita ao modelo antigo foi a adição de duas novas funções que indicam a taxa de emissão de CO<sub>2</sub> e o custo total anual do processo.

Seguindo a linha de programação, Lou *et al* (2014) buscaram prever alterações futuras no desenvolvimento de seu modelo. O artigo traz um método robusto de programação para a otimização da rede de hidrogênio. A novidade apresentada foi a adaptação do modelo para funcionar sob incertezas e mudanças de cenário do mercado. São feitos vários estudos de caso que comprovam a eficiência do trabalho apresentado.

Por fim, Yang *et al* (2014) busca complementar e simplificar o modelo gráfico antigo de Zhang *et al.* (2011) que previa a inserção e a localização inicial de purificadores na rede. Esta adaptação permite ao método funcionar sob restrições de concentração e vazão, além de calcular o potencial máximo de economia de hidrogênio no processo.



### III.2. Metodologia DFH

O uso de fontes externas de hidrogênio encarece o processo. Sendo assim, é desejável maximizar o reuso de correntes internas na planta industrial. A seguir estão apresentadas as etapas da metodologia para a construção do diagrama de fontes.

O exemplo utilizado para a apresentação da metodologia é apresentado por Figueiredo (2013), retirado originalmente do trabalho de Hallale e Liu (2001). O estudo de caso utilizado possui como fontes de hidrogênio uma unidade de reforma catalítica (CCR) e uma planta de H<sub>2</sub> como fonte externa. As unidades consumidoras são as de hidrocraqueamento (HC), hidrotratamento de diesel (DHT), hidrotratamento de nafta (NHT), hidrotratamento de nafta craqueada (CNHT), hidrotratamento de querosene (KHT) e isomerização (IS4). Vale ressaltar que, com exceção da unidade de isomerização, os consumidores também atuam como possíveis fontes internas, uma vez que as correntes de saída desses processos serão reutilizadas em outras operações da rede. A partir da demanda de hidrogênio de cada unidade, é possível estabelecer fontes que não tenham a mesma pureza na corrente de entrada no processo, mas que satisfazem a quantidade de hidrogênio necessária em cada intervalo de concentração.

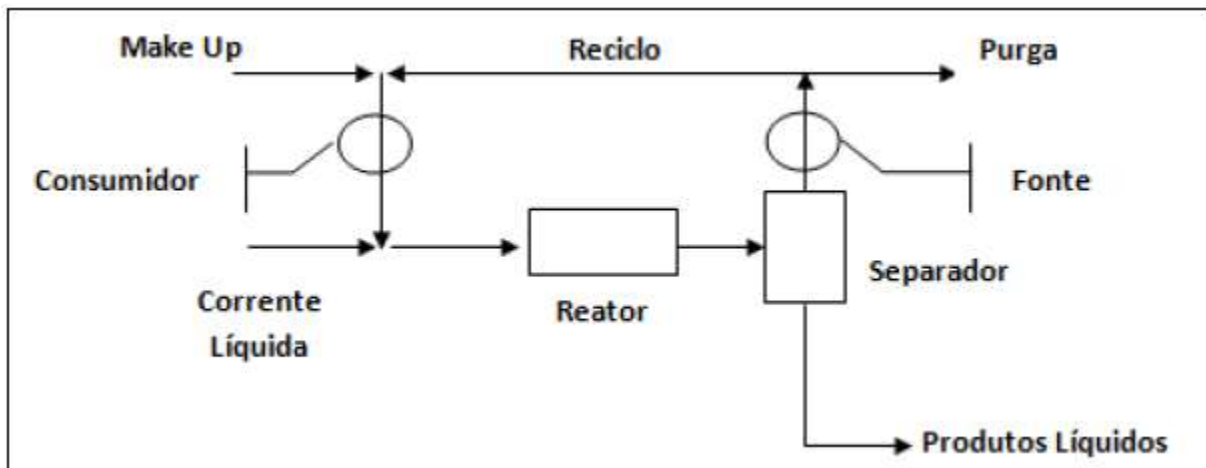
**Tabela 3: Tabela de Consumidores**

Consumidores	Make up		Purga		Reciclo
	FM (MMscfd)	yM (%H <sub>2</sub> )	FP (MMscfd)	yP (%H <sub>2</sub> )	FR (MMscfd)
HC	38,78	92	11,29	75	85,7
CNHT	8,21	86,53	3,47	75	36,75
DHT	11,31	75,97	8,61	70	1,56
IS4	0,04	75			
KHT	8,65	75	4,32	65	3,6
NHT	12,08	71,44	6,55	60	3,59

**Tabela 4: Tabela de Produtores**

<b>Produtores</b>	<b>F<sub>saída</sub></b> (MMscfd)	<b>F<sub>saída máximo</sub></b> (MMscfd)	<b>y</b> (%H <sub>2</sub> )
Planta de H <sub>2</sub>	45,00	50,00	92,00
CCR	23,50	23,50	75,00

As propriedades de *make up* correspondem as correntes que entram pela primeira vez nos processos, enquanto as de purga representam as vazões separadas da corrente de reciclo, com objetivo de controlar a quantidade de inertes na alimentação, como apresentado na Figura 8.



**Figura 8: Diagrama quantitativo**

Fonte: Figueiredo (2013)

A partir desses dados, serão apresentados nos próximos tópicos os passos para o desenvolvimento da metodologia DFH.

### III.2.1. Tabela de Oportunidades

A tabela de oportunidades, representada na Tabela 5, apresenta as informações de vazões e concentrações de *make up*, purga e reciclo extraídas das unidades de processo, tanto as consumidoras, quanto as produtoras. Esses dados são manipulados a fim de se encontrar os dados de entrada e saída de cada unidade. As equações III.1, III.2, III.3 e III.4 são utilizadas para o cálculo dessas correntes e são obtidas a partir do balanço material de cada processo.

$$F_E = F_M + F_R \quad (\text{III. 1})$$

$$y_E = \frac{F_M y_M + F_R y_R}{F_E} \quad (\text{III. 2})$$

$$F_S = F_P + F_R \quad (\text{III. 3})$$

$$y_S = y_P = y_R \quad (\text{III. 4})$$

Onde:

$F_E$  = vazão de entrada

$F_M$  = vazão de make up

$F_R$  = vazão de reciclo

$F_P$  = vazão de purga

$F_S$  = vazão de saída

$y_E$  = composição de  $H_2$  na entrada

$y_M$  = composição de  $H_2$  no make up

$y_R$  = composição de  $H_2$  no reciclo

$y_P$  = composição de  $H_2$  na purga

$y_S$  = composição de  $H_2$  na saída

Como exemplo, serão demonstrados os cálculos para a operação 1 da Tabela 5 (hidrocraqueamento).

$$F_E = 38,78 + 85,7 = 124,48 \text{ MMscfd}$$

$$y_E = \frac{38,78 \cdot 0,92 + 85,7 \cdot 0,75}{124,48} = 80,30\% H_2$$

$$F_S = 11,29 + 85,7 = 96,99 \text{ MMscfd}$$

**Tabela 5: Tabela de Oportunidades**

Operação	Entrada		Saída		Número da Operação
	Vazão (MMscfd)	Composição (%H <sub>2</sub> )	Vazão (MMscfd)	Composição (%H <sub>2</sub> )	
<b>HC</b>	124,48	80,30	96,99	75	1
<b>CNHT</b>	44,96	77,11	40,22	75	2
<b>DHT</b>	12,87	75,25	10,17	70	3
<b>IS4</b>	0,04	75,00	0	0	4
<b>KHT</b>	12,25	72,06	7,92	65	5
<b>NHT</b>	15,67	68,82	10,14	60	6
Planta de H2	-	-	50	92	7
CCR	-	-	23,5	75	8

### III.2.2. Tabela de Operações

A partir da tabela de oportunidades, pode-se perceber que a vazão de saída de cada unidade é menor do que a vazão de entrada. Isso ocorre porque o hidrogênio é consumido ao longo da operação. Para o cálculo da demanda de hidrogênio apresentado posteriormente, considera-se que a vazão ao final do processo é a mesma do início, por isso é necessário dividir cada operação em duas, uma a vazão constante e outra na qual todo hidrogênio presente é consumido (representa também a perda do diluente).

Assim, constrói-se a tabela de operações (Tabela 6) a partir dos dados da tabela de oportunidades, com cada operação N dividida em corrente N com vazão constante e N' de perda. A vazão da corrente N é dada pela soma da vazão de purga pela vazão de reciclo, enquanto que a corrente N' é a diferença da vazão total de entrada (soma da vazão de *make up* com a de reciclo) com a vazão da corrente N. A vazão mínima de purga utilizada foi 1% da vazão de cada processo. O cálculo das vazões está indicado nas equações III.5, III.6, III.7 e III.8

$$F_T = F_M + F_R \quad (\text{III. 5})$$

$$F_N = F_P + F_R \quad (\text{III. 6})$$

$$F_{N'} = F_T - F_N \quad (\text{III. 7})$$

$$F_{P_{min}} = 0,01F_T \quad (\text{III. 8})$$

onde:

$F_T$  = vazão total do processo

$F_N$  = vazão da corrente N

$F_{N'}$  = vazão da corrente N'

$F_{Pmin}$  = vazão mínima de purga

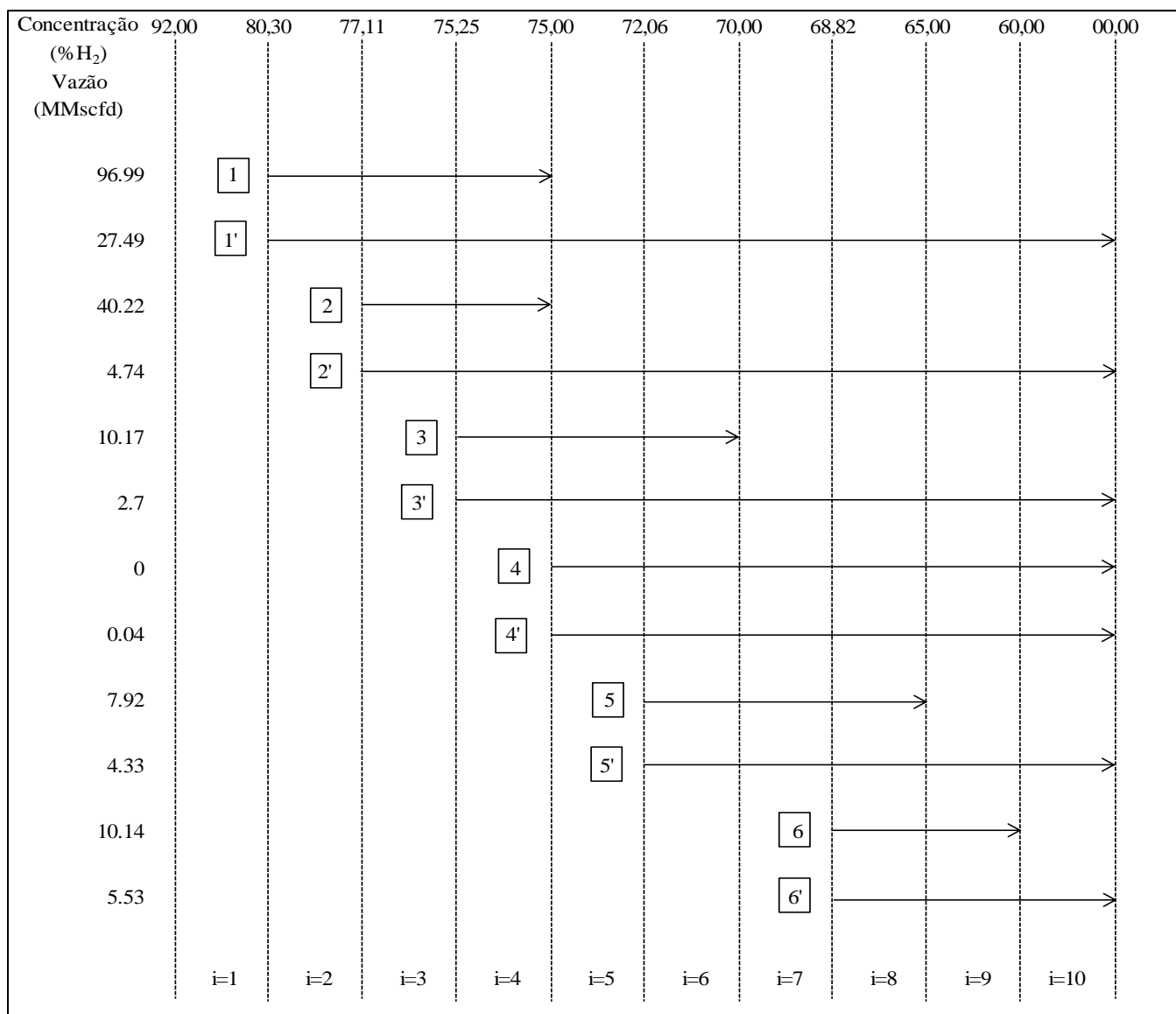
Tabela 6: Tabela de Operações

Vazão Processos (MMscfd)	Operação	Tipo de Operação	Vazão de Operação (MMscfd)	Composição entrada (%H <sub>2</sub> )	Composição saída (%H <sub>2</sub> )	Vazão Mínima de Purga (MMscfd)
124,48	1	Vazão constante	96,99	80,30	75	1,2448
	1'	Consumo	27,49	80,30	0	
44,96	2	Vazão constante	40,22	77,11	75	0,4496
	2'	Consumo	4,74	77,11	0	
12,87	3	Vazão constante	10,17	75,25	70	0,1287
	3'	Consumo	2,7	75,25	0	
0,04	4	Vazão constante	0	0	0	0,0004
	4'	Consumo	0,04	75,00	0	
12,25	5	Vazão constante	7,92	72,06	65	0,1225
	5'	Consumo	4,33	72,06	0	
15,67	6	Vazão constante	10,14	68,82	60	0,1567
	6'	Consumo	5,53	68,82	0	

### III.2.3. Intervalos de concentração e representação no diagrama

Os intervalos de concentração do DFH são construídos a partir da maior fração de H<sub>2</sub> para a menor, tanto na entrada quanto na saída das unidades. O limite superior dos intervalos é a fonte com maior composição de hidrogênio (no caso, a fonte externa) e o inferior é 0, resultando em dez intervalos para o exemplo ilustrativo.

O Diagrama de Fontes está representado na Figura 9 e consiste em dez intervalos de concentração com os processos consumidores indicados por seus respectivos números, no interior de quadrados. Uma seta é utilizada para representar em quais intervalos a operação está presente. A seta tem seu início na concentração de entrada do processo e fim na concentração de saída. Vale ressaltar que a ordem da numeração dos processos foi feita de forma decrescente (do processo com maior composição de entrada para o de menor). Essa ordem, apesar de não ter efeito na resposta do problema, é recomendável para facilitar sua resolução e permite que as mesmas sejam desenhadas e os cálculos feitos da mesma forma que nas outras operações, garantindo que não haverá reuso destas correntes.



**Figura 9: Diagrama de Fontes de Hidrogênio para o Exemplo**

### III.2.4. Cálculo da demanda e da vazão de hidrogênio para cada intervalo

O método tem como hipótese a vazão constante em cada operação e que o consumo independe da concentração, ou seja, é igualmente distribuído ao longo das concentrações presentes na análise. Apesar de não ser uma abordagem realista, trata-se de uma aproximação que busca simplificar o problema, de modo que o método continue sendo de fácil utilização,

sem perder a capacidade de fornecer bons resultados . Com isso, a equação III.9 contribui para definir a demanda de hidrogênio em cada intervalo:

$$D_{i,N} = F_N(y_{e,i} - y_{s,i}) \quad (\text{III. 9})$$

$D_{i,N}$  = Demanda do intervalo i, durante a operação N

$F_N$  = Vazão da operação N

$y_{e,i}$  = Concentração de hidrogênio na entrada do intervalo i

$y_{s,i}$  = Concentração de hidrogênio na saída do intervalo i

Para o primeiro intervalo de operação, a vazão utilizada de uma fonte k pode ser determinada pela equação III.10

$$F_{k,i} = \left( \frac{D_{i,N}}{y_k - y_{s,i}} \right) \quad (\text{III. 10})$$

$F_{k,i}$  = Vazão da fonte k que atende ao intervalo i

$y_k$  = Concentração inicial de hidrogênio da fonte k

Caso uma operação possua mais de um intervalo, é preciso garantir que não ocorra divisão de correntes. Para isto, é necessário que as correntes de cada intervalo continuem o fluxo através da mesma operação até o final do intervalo de concentração na qual a mesma se encontra. Como a corrente presente em um intervalo anterior é utilizada em outros intervalos, ela acaba suprimindo parte da demanda dos intervalos seguintes. Desse modo, obtêm-se a equação III.11.

$$F_{k,i} = \frac{D_{i,N} - \sum F_{k',i}(y_{k'} - y_{s,i})}{(y_k - y_{s,i})} \quad (\text{III. 11})$$

$F_{k',i}$  = Vazão de um fonte k' insuficiente para suprir a demanda do intervalo

$y_{k'}$  = Concentração inicial de hidrogênio de uma fonte k'

A equação foi generalizada, prevendo também a utilização de fontes cujas vazões não sejam suficientes para suprirem por completo a demanda do intervalo.

### III.2.5. Escolha da fonte para dado intervalo

No decorrer da aplicação do método, é normal se deparar com intervalos com diversas fontes disponíveis. Elas podem ser internas ou externas, e possuir concentrações variadas, e uma escolha errada pode comprometer o resultado do algoritmo. Isto pode ser evitado pela aplicação das seguintes heurísticas (FIGUEIREDO, 2013):

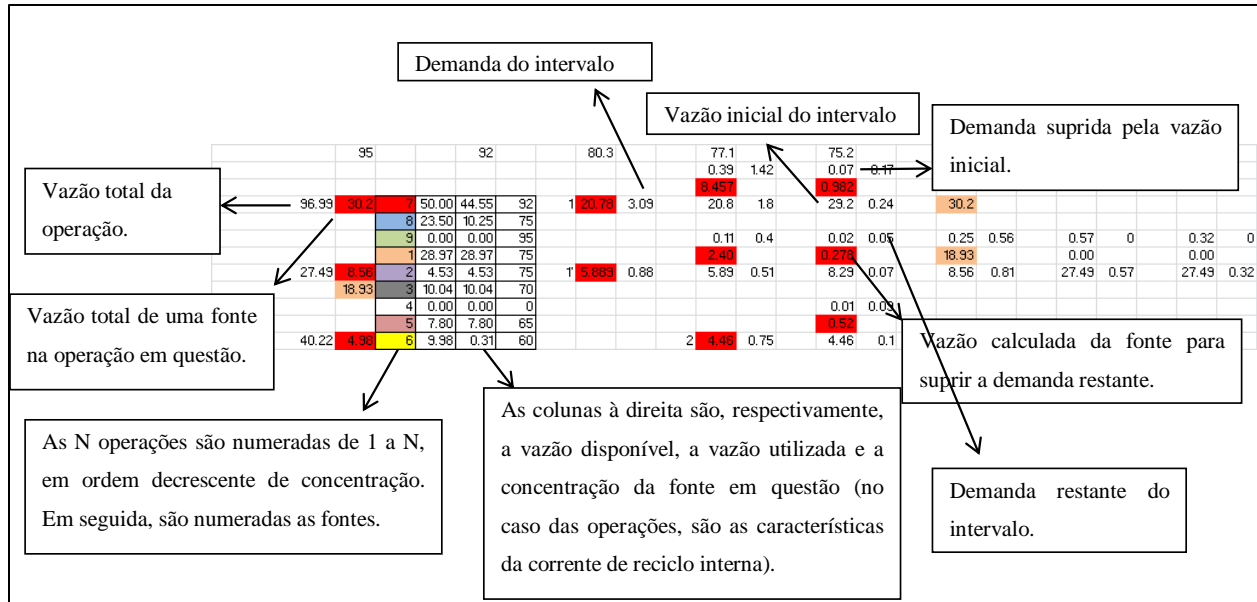
- I. Usar preferencialmente a corrente oriunda da mesma operação, evitando assim a divisão de operações.*
- II. Havendo duas ou mais possibilidades de escolha, a prioridade vai para as fontes internas em detrimento das externas.*
- III. Havendo duas ou mais possibilidades de escolha, a prioridade vai para corrente de menor concentração que atende ao requisito do intervalo.*
- IV. Garantir a máxima transferência de massa em cada intervalo.*
- V. Garantir a vazão mínima de purga.*

Com as equações e o algoritmo de escolha de correntes, é possível começar a aplicação do método para a montagem final do DFH para o exemplo ilustrativo

### III.2.6. Aplicação do Algoritmo

O algoritmo do DFH foi aplicado no exemplo com a ajuda de uma planilha do Excel<sup>®</sup>. Na Figura 10, é possível observar a planilha em Excel<sup>®</sup>, com as legendas explicando cada célula.





**Figura 10: Planilha do exemplo com explicação do DFH**

Acompanhando a operação 1, pode-se observar cada etapa do método. No intervalo [80,3 - 77,1], a demanda de hidrogênio é suprida por 20,78 MMscfd da fonte externa, com uma concentração de 92%. A escolha desta corrente foi pelo fato de ser a única fonte externa disponível.

$$D_{1,1} = 96,99(0,803 - 0,771) = 3,09\%$$

$$F_{7,1} = \frac{3,09}{(0,92 - 0,771)} = 20,78 \text{ MMscfd}$$

Em [77,1 - 75,2], a vazão anteriormente acrescentada ao processo é insuficiente para suprir o consumo total. Novamente, é adicionada a fonte externa, desta vez 8,457 MMscfd.

$$D_{1,2} = 96,99(0,771 - 0,752) = 1,8\%$$

$$F_{7,2} = \frac{1,8 - 20,78(0,771 - 0,752)}{(0,92 - 0,752)} = 8,457 \text{ MMscfd}$$

Finalmente, para o intervalo [75,2 - 70], foram acrescentados mais 0,982 MMscfd da corrente externa. A operação 1 fica então concluída, e como resultado, se ganha uma corrente de 30,216 MMscfd, que descontada da razão mínima de purga (1% da vazão total do processo 1, que é 1,245 MMscfd), são 28,97 MMscfd com uma concentração de 75% disponível como fonte para as operações seguintes.

A operação 1' inicialmente ocorre de forma similar à anterior. Contudo, ao chegar à concentração de 75%, surgem duas novas fontes para serem usadas: a da reforma catalítica e o reuso da operação 1, ambas com 75% de concentração de hidrogênio. Pela heurística, a prioridade vai para correntes internas, o que exclui a fonte externa. Por pertencer ao mesmo processo e por ser mais fácil promover um reuso interno, foi escolhida o reciclo da primeira operação. Naquele intervalo, já existe uma corrente de 8,56 MMscfd, desse modo, a demanda restante é suprida por 18,93 MMscfd da fonte escolhida.

$$D_{1,4} = 27,49(0,75 - 0,721) = 0,81\%$$

$$F_{1,4} = \frac{0,81 - 8,56(0,75 - 0,721)}{(0,75 - 0,721)} = 18,93 \text{ MMscfd}$$

A partir deste momento, a vazão da corrente se iguala à vazão total da operação. Deste modo, toda a demanda será suprida por esta corrente, sem a necessidade de acrescentar outras fontes, até chegar à concentração de 0%.

As outras operações são realizadas da mesma forma, e o resultado final é apresentado na Figura 11.

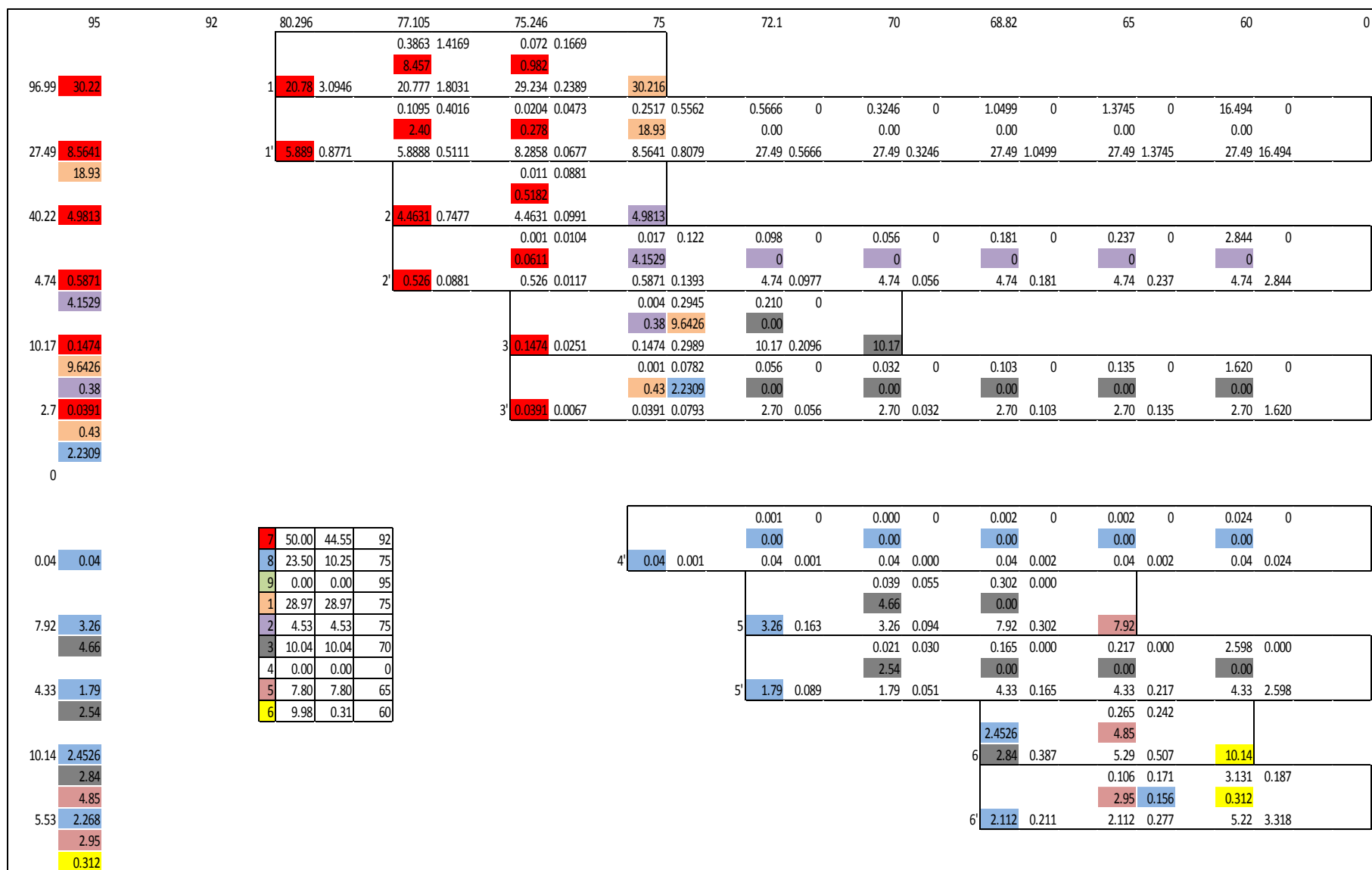


Figura 11: Planilha Final

Vale notar que certos processos não atendem aos seus requisitos iniciais em relação à vazão total de entrada e à concentração inicial, como por exemplo, o processo 1. Inicialmente, ela deveria ter uma corrente de entrada de 124,48 MMscfd e 80,3% de hidrogênio. Contudo, pela planilha é possível perceber que a vazão inicial é de 57,71 MMscfd com 86,4% de concentração. Existem variadas soluções para este problema, porém a adotada em trabalhos anteriores (Borges, 2009; Figueiredo, 2013) consiste em promover um reciclo interno do próprio processo, com uma vazão igual ao valor necessário para atingir o requisito inicial (66,77 MMscfd). Isto promove a correção do balanço de massa, e conseqüentemente, ajusta a concentração inicial para o valor permitido. Como o reciclo provém da própria operação, não há alteração no método realizado.

Ao final do procedimento, pode-se perceber o resultado positivo esperado. Inicialmente, a rede utilizava um total de 50 MMscfd, enquanto pelo DFH a vazão cai para 44,55 MMscfd. A redução em 5,45 MMscfd pode ter um grande efeito na economia da indústria, e os recursos poupados podem ser utilizados para investir no desenvolvimento da empresa. Foi demonstrada então a efetividade do modelo de gerenciamento de redes em questão, validando sua utilização para outros casos. Na Figura 12: Fluxograma sugerido para o exemplo feito pode ser visto o fluxograma de processo sugerido após a aplicação do DFH.

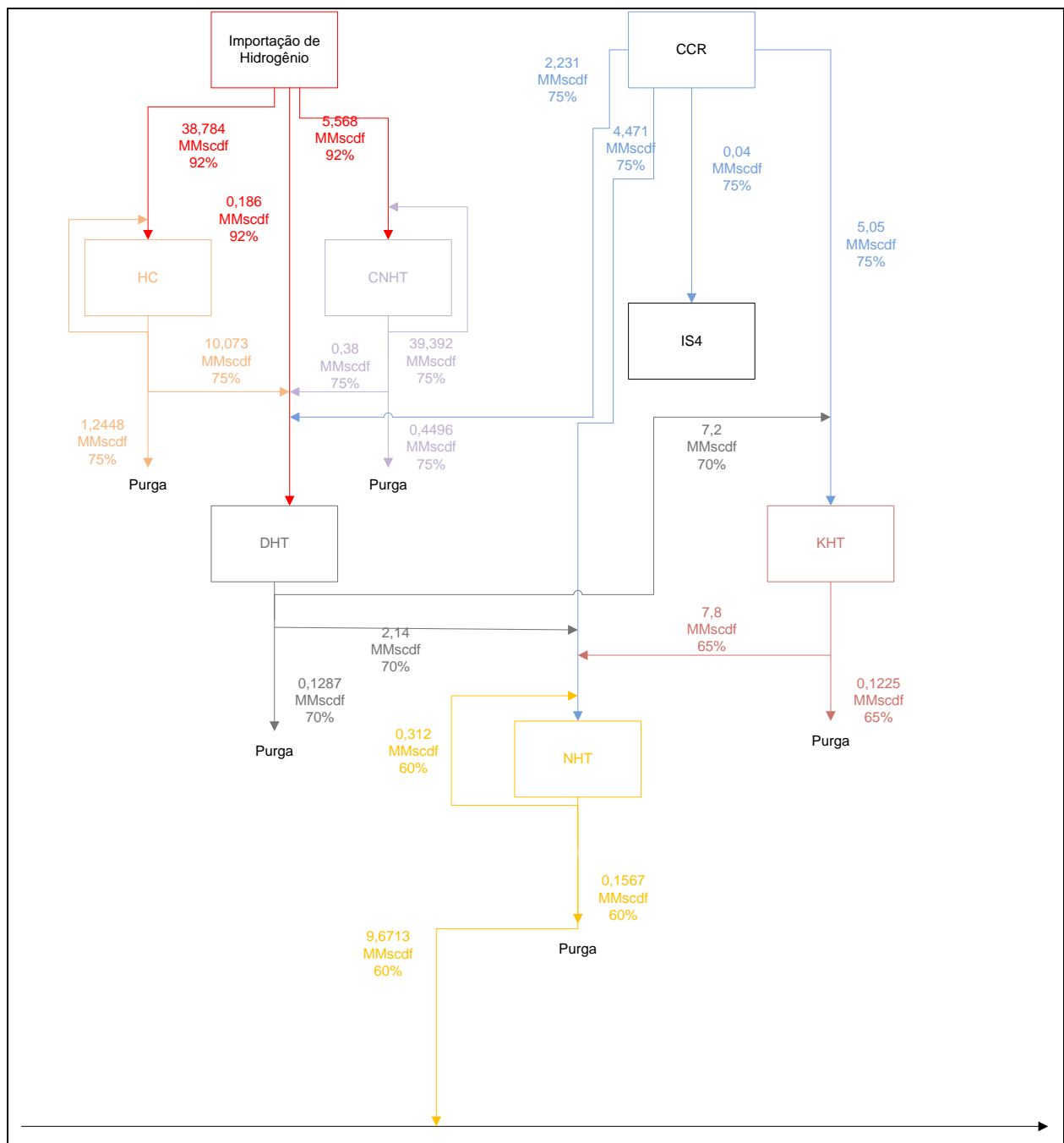


Figura 12: Fluxograma sugerido para o exemplo feito

## Capítulo IV - Estudo de Casos

### IV.1. Objetivos do Estudo

Esse capítulo apresenta um estudo de casos do problema proposto por Borges (2009) em diferentes situações com o objetivo de comparar os custos para diferentes condições de operação. Além do problema original, são avaliadas diferentes possibilidades de uso de fontes, como apenas reuso de fontes internas com importação de fonte inesgotável e diferentes vazões de purificação de uma das unidades consumidoras.

### IV.2. Apresentação do problema

Os casos estudados consistem na utilização dos mesmos limites operacionais de uma refinaria de petróleo em diferentes situações. A primeira apresenta apenas uma fonte externa, a segunda utiliza as mesmas fontes empregadas por Borges (2009) e as terceira e quarta apresentam a utilização de um purificador de correntes (regenerador).

O sistema é composto por quatro unidades consumidoras e três produtoras apresentadas na Tabela 7. As consumidoras são hidrocraqueamento (HCU), hidrotreatamento de diesel (DHT), hidrotreatamento de nafta (NHT) e hidrotreatamento de nafta craqueada (CNHT).

Tabela 7: Consumidores

Consumidores	Make up		Purga		Reciclo
	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H <sub>2</sub> )	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H <sub>2</sub> )	Vazão (mol/s)
HCU	762,40	93,36	69,30	75,00	1732,60
NHT	138,60	80,00	97,00	75,00	41,60
DHT	277,20	82,14	69,30	73,00	277,20
CNHT	304,90	82,14	41,60	70,00	415,80

A partir da Tabela 7 é possível construir as tabelas de oportunidades<sup>1</sup> e de operações, conforme mostrado no item III.2.2, que são apresentadas nas Tabela 8 e Tabela 9, respectivamente.

<sup>1</sup> Para essa tabela considerou-se o uso das mesmas fontes apresentadas por Borges (2009).

Tabela 8: Tabela de Oportunidades

Operação	Entrada		Saída		Número da Operação
	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H <sub>2</sub> )	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H <sub>2</sub> )	
HCU	2495.00	80.61	1801.90	75.00	1
NHT	180.20	78.85	138.60	75.00	2
DHT	554.40	77.57	346.50	73.00	3
CNHT	720.70	75.14	457.40	70.00	4
importação	-	-	346.50	95.00	5
SRU	-	-	623.80	93.00	6
CRU	-	-	415.80	80.00	7

Tabela 9: Tabela de Operações

Vazão Processos (mol/s)	Operação	Tipo de Operação	Vazão de Operação (mol/s)	Composição entrada (%H <sub>2</sub> )	Composição saída (%H <sub>2</sub> )	Vazão Mínima de Purga (mol/s)
2495.00	1	Vazão constante	1801.90	80.61	75	24.95
	1'	Consumo	693.10	80.61	0	
180.20	2	Vazão constante	138.60	78.85	75	1.802
	2'	Consumo	41.60	78.85	0	
554.40	3	Vazão constante	346.50	77.57	73	5.544
	3'	Consumo	207.90	77.57	0	
720.70	4	Vazão constante	457.40	75.14	70	7.207
	4'	Consumo	263.30	75.14	0	

### IV.3. Primeiro caso

#### IV.3.1. Descrição do Caso

Nesse estudo é aplicada a metodologia DFH ao problema descrito anteriormente. Vale ressaltar que a metodologia proposta por Borges (2009) não considerou a purga, fator considerado nos cálculos desse estudo.

#### IV.3.2. Dados do Caso

Na Tabela 10 são representados os produtores de hidrogênio do processo. O primeiro é uma planta de produção externa (designado como importação de hidrogênio) e

em seguida estão duas unidades internas, uma de reforma catalítica (CRU) e uma planta de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural (SRU).

**Tabela 10: Produtores**

<b>Produtores</b>	<b>Fsaída</b> mol/s	<b>Fsaída</b> <b>máximo</b> mol/s	<b>y</b> mol %H2
importação	277,20	346,50	95,00
SRU	623,80	623,80	93,00
CRU	415,80	415,80	80,00

#### IV.3.3. Aplicação do DFH

Após a aplicação da metodologia DFH apresentada na seção III.2, é possível obter os resultados apresentados na Figura 13.



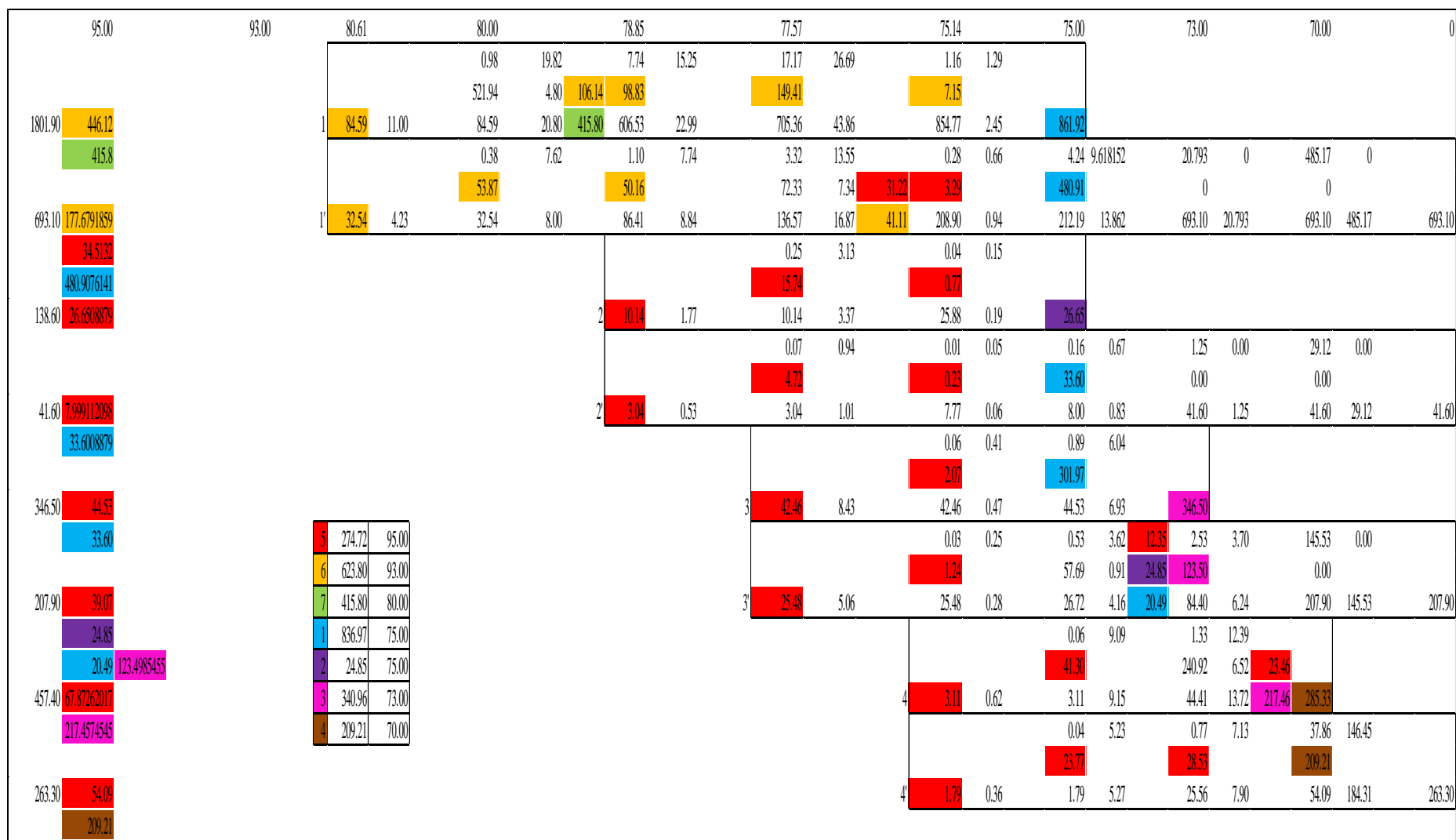


Figura 13: Planilha com a aplicação da metodologia DFH no primeiro estudo de caso

O uso da fonte externa está representado em vermelho e sua vazão total utilizada no processo é de 274,72 mol/s. Este valor é menor do que a total antes da aplicação do método, 346,50 mol/s, indicando uma redução de aproximadamente 20% de importação de hidrogênio. Esse mesmo problema foi resolvido em um estudo de caso por Liu *et al.* (2013), resultando na utilização mínima de fonte externa de 268,82 mol/s, valor próximo ao encontrado nesse estudo. A diferença de vazão entre os dois casos é resultado, além da utilização de metodologias diferentes, da inclusão na metodologia apresentada por esse estudo da vazão mínima de purga. Comparando-se o mesmo resultado com o de Borges (2009) de 268,86 mol/s, pode-se perceber que o valor encontrado em sua dissertação é menor do que o encontrado no estudo do caso apresentado. Essa discrepância é explicada pela diferença da utilização da purga, em que com a purga uma vazão menor de hidrogênio é reciclada para o processo, resultando em uma maior demanda de hidrogênio no intervalo.

É válido notar que a fonte de reciclo da operação 4 não foi utilizada por completo. Desse modo, esta corrente pode ser utilizada como combustível para a refinaria, maximizando o aproveitamento energético da indústria. Em seguida, na Figura 14, está apresentado o diagrama do processo proposto pelo resultado do DFH desse trabalho.

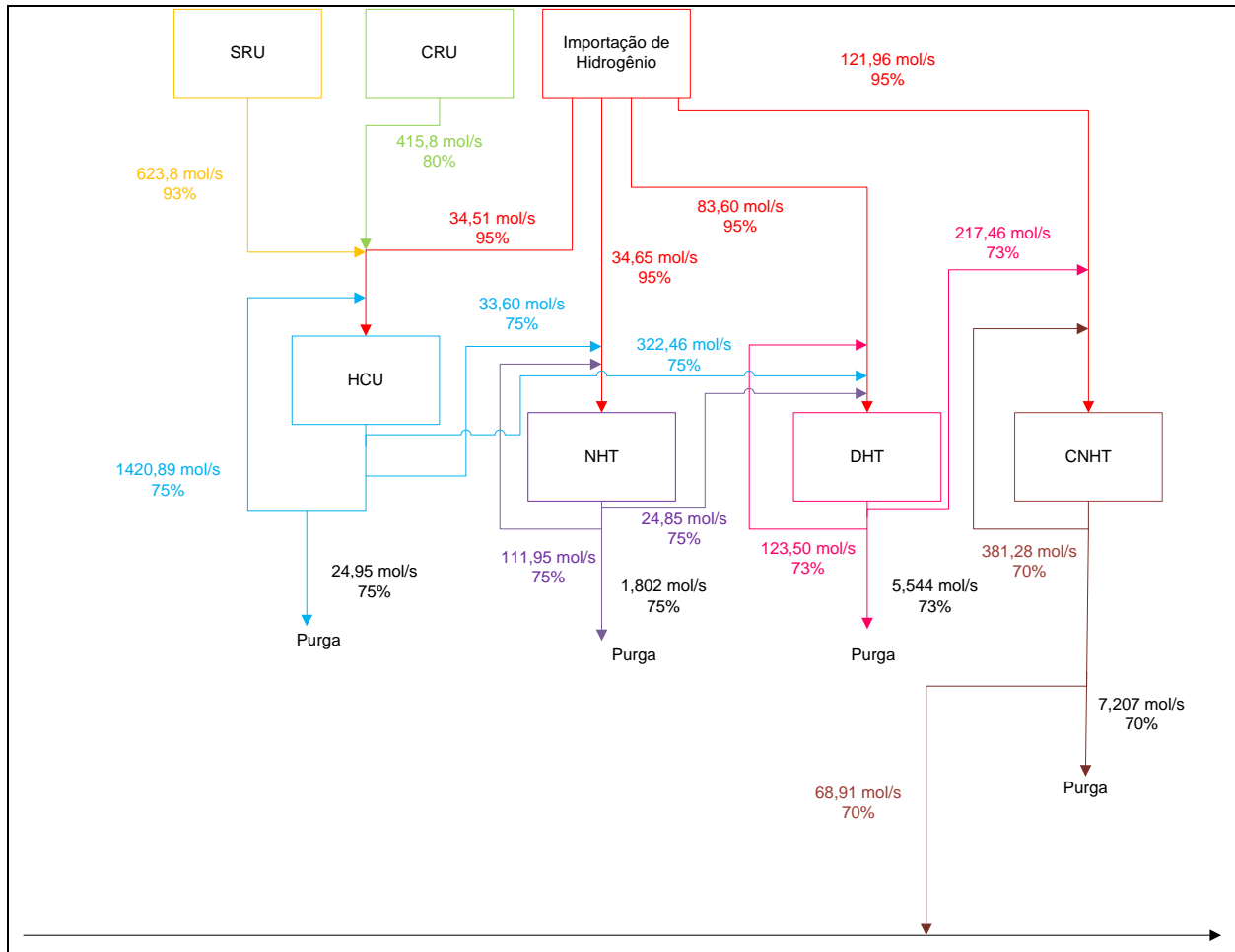


Figura 14: Diagrama do Processo – Resultado do DFH para o primeiro estudo de caso

#### IV.4. Segundo caso

##### IV.4.1. Descrição do Caso

Aprofundando o estudo do tópico anterior, busca-se analisar diferentes panoramas do mercado e da indústria em si. Para este caso, foi considerada uma situação extrema, na qual as fontes internas iniciais (SRU e CRU) não podem ser utilizadas, seja por uma parada nas unidades, seja por outros problemas técnicos no processo. Desse modo, a fonte externa (para este caso, foi considerado que esta fonte tem capacidade infinita) e as correntes de reuso serão as únicas possibilidades para suprir a demanda dos intervalos do diagrama.

#### IV.4.2. Dados do Caso

A Tabela 11 é igual ao do estudo anterior, com apenas algumas alterações, que seriam a exclusão de SRU e CRU, e a consideração de uma fonte externa inesgotável.

**Tabela 11: Tabela de Oportunidades**

<b>Operação</b>	<b>Entrada</b>		<b>Saída</b>		<b>Número da Operação</b>
	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H <sub>2</sub> )	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H <sub>2</sub> )	
<b>HCU</b>	2495.00	80.61	1801.90	75.00	1
<b>NHT</b>	180.20	78.85	138.60	75.00	2
<b>DHT</b>	554.40	77.57	346.50	73.00	3
<b>CNHT</b>	720.70	75.14	457.40	70.00	4
importação	-	-	∞	95.00	5
SRU	-	-	0	93.00	6
CRU	-	-	0	80.00	7

#### IV.4.3. Aplicação do DFH

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

95	80.61	78.8457	77.57	75.136	75	73.0	70	0									
		2.51	20.48	7.65	36.21	0.68	1.77										
1801.90	505.46	1	196.82	31.80	196.82	22.99	314.30	43.86	496.59	2.45	505.46						
			0.97	7.88	2.94	13.93	0.26	0.68	3.89	9.97	20.30	0.50	475.00	10.17			
693.10	208.77	1'	75.71	12.23	75.71	8.84	120.90	16.87	191.01	0.94	194.42	13.86	676.59	20.79	678.57	485.17	689.28
	480.51																
138.60	26.65	2	10.14	1.77	10.14	3.37	25.88	0.19	26.65								
					0.25	3.13	0.04	0.15									
41.60	14.91	2'	3.04	0.53	3.04	1.01	7.77	0.06	8.00	0.83	33.64	1.25	34.60	29.12	39.76		
	24.85				0.07	0.94	0.01	0.05	0.16	0.67	1.01	0.24	24.22	4.90			
346.50	71.98	3	42.46	8.43	42.46	0.47	44.53	6.93	71.98								
					0.06	0.41	0.89	6.04									
207.90	118.71	3'	25.48	5.06	25.48	0.28	26.72	4.16	43.19	6.24	121.41	145.53	185.14				
	66.43				0.03	0.25	0.53	3.62	1.30	4.94	84.99	60.54					
457.40	93.97	4	3.11	0.62	3.11	9.15	44.41	13.72	93.97								
					0.06	9.09	1.33	12.39									
263.30	144.32	4'	1.79	0.36	1.79	5.27	25.56	7.90	54.09	184.31	231.08						
	86.76				0.04	5.23	0.77	7.13	37.86	146.45							
					23.77	28.53	86.76	90.22									
1184.75																	

7	0.00	1184.76	92
8	0.00	0.00	75
9	0.00	0.00	95
1	480.51	480.51	75
2	24.85	24.85	75
3	66.43	0.00	70
4	86.76	0.00	0
5	0.00	0.00	65
6	0.00	0.00	60

Figura 15: Apresentação da planilha com a aplicação do DFH

O consumo total da fonte externa foi de 1184,76 mol/s, quase cinco vezes o valor da situação original. Também é possível observar que as vazões das correntes de reuso foram bem mais baixas, devido ao fato de só haver uma fonte de 95% para suprir as operações (por ter uma concentração maior que a das outras fontes originais, a vazão necessária para os intervalos é menor). Por esse motivo, até mesmo as operações de consumo total precisaram do hidrogênio importado para completar o balanço de massa total.

É notável o grande consumo da fonte externa para o suprimento do processo. A vazão da corrente importada é maior em relação ao caso anterior, e conseqüentemente o custo operacional da unidade em questão é maior. Além disso, não sobram correntes de hidrogênio para serem usadas como combustível, descartando possíveis economias da refinaria.

Este estudo demonstra a importância da integração entre as unidades de uma mesma refinaria em busca da redução de consumo. A existência de uma UGH (ou SRU) é essencial para o fortalecimento de uma refinaria, tornando sua operação viável por um período muito maior.

O fluxograma obtido para o sistema se encontra na Figura 16.

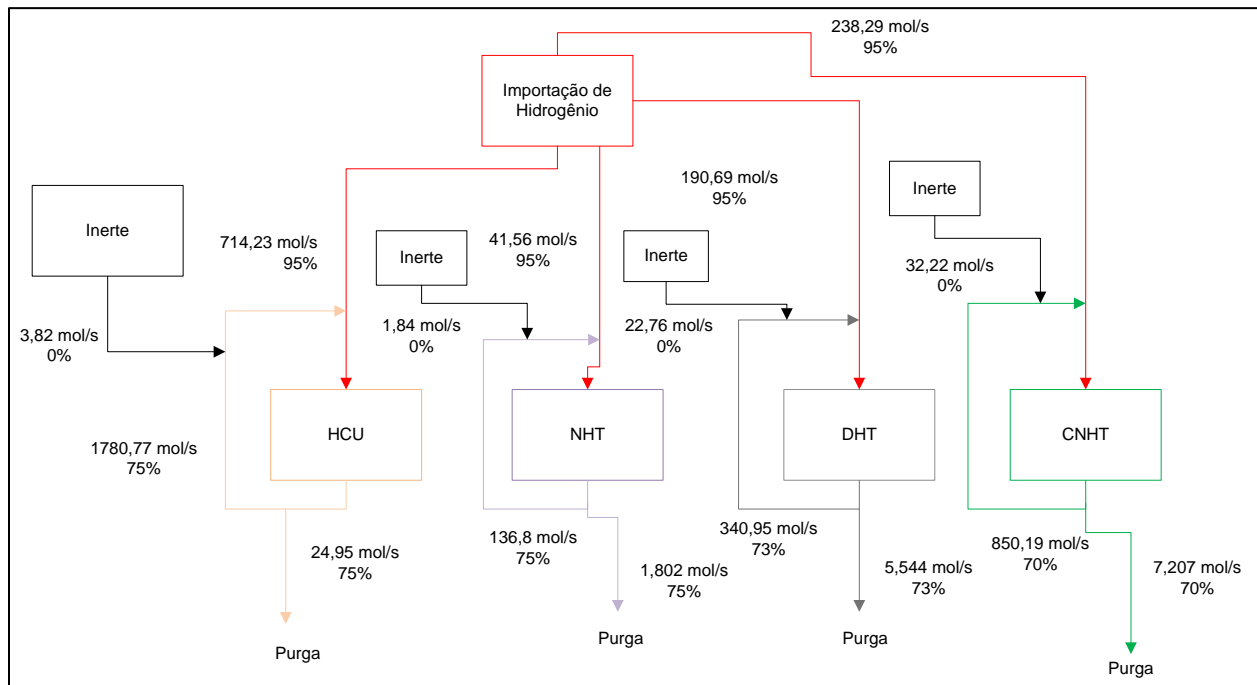


Figura 16: Diagrama do Processo – Resultado do DFH para o segundo estudo de caso

Novamente, foi necessário considerar um reciclo interno para cada processo, de modo que os dados de entrada corresponderem aos valores limites permitidos, mantendo a pressão parcial exigida. Contudo, nesse caso específico, foi feita uma pequena mudança. Como as operações de consumo total também não atingiram a vazão e a concentração necessárias, deveria existir mais um reciclo dentro do processo. Entretanto, este reciclo seria da própria operação, que tem concentração de saída igual a 0%, o que já traria dificuldades, além do fato do processo como um todo ter corrente de saída com 75%, impossibilitando um reuso de corrente 0%. A alternativa para este impasse foi promover a adição de um inerte para cada caso, adequando as propriedades de entrada dos processos da unidade.

Caso não fossem consideradas as purgas, teriam que ser importados 1184,76 mol/s.

## IV.5. Terceiro Caso

### IV.5.1. Descrição do Caso

No terceiro e último caso foi considerada a inclusão de um purificador de correntes na unidade. Esta abordagem foi adotada anteriormente por Borges (2009) e Figueiredo (2013) por ser de grande importância no cenário atual da indústria. Para efeito de comparação, novamente utilizou-se o trabalho de Liu *et al.* (2013), de onde foram retirados os parâmetros de purificação (95% de recuperação, resultando em uma corrente purificada com 98% de concentração). As equações empregadas são as IV.1, IV.2 e IV.3.

$$F_{in} = F_P + F_D \quad (IV. 1)$$

$$F_{in} \cdot C_{in} = F_P \cdot C_P + F_D \cdot C_D \quad (IV. 2)$$

$$R = \frac{F_P \cdot C_P}{F_{in} \cdot C_{in}} \quad (IV. 3)$$

Onde:

$F_{in}$  = Vazão de entrada no purificador

$C_{in}$  = Concentração da corrente de entrada no purificador

$F_P$  = Vazão da corrente purificada

$C_P$  = Concentração da corrente purificada

$F_D$  = Vazão de descarte (que vai pra purga)

$C_D$  = Concentração da corrente de descarte

R = Recuperação do purificador

As duas primeiras equações são balanços de massa do purificador (geral e por componente), enquanto a terceira equação representa a taxa de recuperação da corrente de entrada no processo de purificação

Primeiramente, a vazão de entrada do purificador utilizada foi a mesma obtida por Liu *et al.* (2013) (94,9 mol/s) e a corrente a ser purificada foi a da CNHT (70%), a mesma utilizada em seu artigo. Tais valores foram usados para que pudesse ser feita a comparação entre os dois métodos. Depois, o caso sofreu variações nessa vazão para determinar qual é o seu valor ótimo, seja fornecendo um menor consumo de hidrogênio importado ou acarretando no menor custo total de operação. Novamente, duas hipóteses serão utilizadas para cada caso: com purga e sem purga.

#### IV.5.2. Dados do Caso

Os dados são os mesmos do primeiro caso, contando agora com uma nova fonte: a corrente purificada. Sua vazão varia para cada caso, por isso será citada individualmente em cada tópico.

Tabela 12: Tabela de oportunidades

Operação	Entrada		Saída		Número da Operação
	Vazão mol/s	Composição mol %H <sub>2</sub>	Vazão mol/s	Composição mol %H <sub>2</sub>	
HCU	2495.00	80.61	1801.90	75.00	1
NHT	180.20	78.85	138.60	75.00	2
DHT	554.40	77.57	346.50	73.00	3
CNHT	720.70	75.14	457.40	70.00	4
importação	-	-	∞	95.00	5
purificada	-	-	-	98.00	6
SRU	-	-	623.80	93.00	7
CRU	-	-	415.80	80.00	8

#### IV.5.3. Aplicação do DFH

Foram desenvolvidos diversos cenários em busca da otimização total de consumo e custo da unidade. Os casos são apresentados em ordem crescente de vazão de entrada no



purificador, com as vazões de entrada e vazões purificadas indicadas na Tabela 13. Além disso, para cada vazão o método foi aplicado com e sem purga nas unidades.

Tabela 13: Vazões de purificação estudadas

Vazão de entrada no purificador (mol/s)	Vazão purificada (mol/s)	Número do Caso
50	33,93	1
60	40,71	2
75	50,89	3
85	57,68	4
94,9	64,4	5
110	74,64	6
135	91,61	7

#### IV.5.3.1. Caso 1

No primeiro caso, foi empregada uma vazão para purificação de 50 mol/s. Trata-se de um valor relativamente baixo, acarretando em menor custo de purificação, contudo sem minimizar o consumo de importação. Nesse estudo, foram consumidos 236,72 mol/s de hidrogênio importado, como pode ser observado na Figura 18. É possível notar a grande queda no valor da importação apenas com um valor baixo de reciclo purificado. Tendo isso em vista, o estudo prosseguiu, testando a influência de vazões maiores.

Como foi dito anteriormente, assim como nos dois primeiros casos, cada estudo foi realizado com e sem a utilização de purga. Para a vazão de 50 mol/s, a importação foi de 230,7 mol/s, como demonstrado na Figura 19.

#### IV.5.3.2. Caso 2

A seguir, a vazão a ser purificada foi aumentada para 60 mol/s. Os mesmos comentários do tópico anterior podem ser feitos: valor baixo, menor custo e consumo ainda com possibilidade de redução. O resultado para este caso foi uma importação no valor de

229,12 mol/s com purga e de 223,1 mol/s sem purga (Figura 20 e Figura 21, respectivamente).

#### IV.5.3.3. Caso 3

Para uma vazão de 75 mol/s, já se pode considerar uma purificação de valor médio, com custos mais altos em relação aos anteriores. O consumo continua diminuindo, tendo o valor de 226,7 mol/s (Figura 22) com purga e 211,7 mol/s (Figura 23) sem purga. Contudo, nota-se uma variação relativamente menor em relação ao caso anterior, comparando-se com a diferença entre os dois primeiros casos. Isso é de se esperar, visto que o consumo irá variar cada vez menos, até atingir o seu valor mínimo.

#### IV.5.3.4. Caso 4

O valor é aumentado para 85 mol/s e já podem ser percebidas as primeiras mudanças. Para o caso sem purga, o consumo permanece diminuindo (206,68 mol/s, como mostra a Figura 24), contudo, o resultado com purga foi de 227,07 mol/s (Figura 25), maior do que o obtido no tópico anterior. Desse modo, é possível concluir que a vazão para o consumo mínimo de importação já foi ultrapassada, sendo mais próxima de 75 mol/s.

#### IV.5.3.5. Caso 5

Primeiramente, é possível notar que o valor utilizado neste caso (94,9 mol/s) é diferente dos casos anteriores, onde os números eram sempre inteiros. Essa vazão foi retirada do artigo de Liu *et al.* (2013), e por isso, esse caso será usado para comparar os resultados dos dois métodos. Os autores chegaram a este resultado aplicando seu método para o caso em questão. Como já dito anteriormente, seu modelo fornece como resultado não apenas a vazão mínima de fonte externa, mas também a vazão ótima de purificação para uma dada corrente.

O resultado obtido por Liu *et al.*(2013) é mostrado na Figura 17:

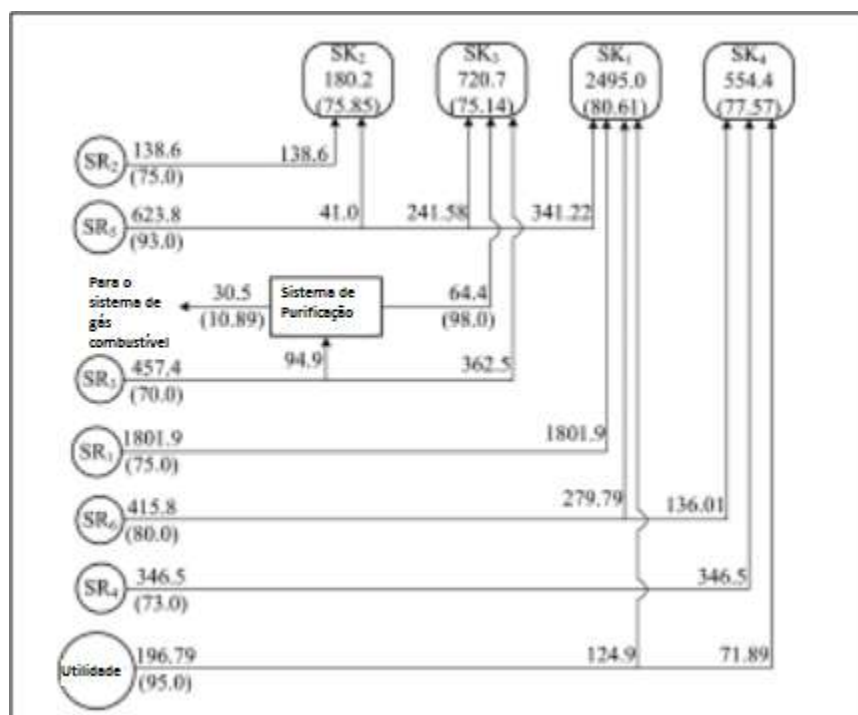


Figura 17: Resultado retirado do artigo de Liu *et al* (2013).

Fonte: Adaptado de Liu *et al* (2013)

SK e SR representam, respectivamente, os consumidores e as fontes do processo. O consumo do método de Liu *et al.* foi de 196,9 mol/s (o artigo não utiliza purga) e o resultado do método DFH foi demonstrado na Figura 26 (com purga) – 228,46 mol/s - e Figura 27 (sem purga) – 196,74 mol/s. Para efeito de comparação, toma-se o segundo resultado, valor bem próximo ao obtido por Liu *et al.* (2013). Com a utilização de purga, o valor novamente aumenta, como já era esperado.

#### IV.5.3.6. Caso 6

Aumentando o valor para 110 mol/s, outra mudança ocorre. O consumo de hidrogênio que continuava diminuindo para os casos sem purga passa a crescer, indicando que já ultrapassou o seu ponto de consumo mínimo. Isso já era esperado, uma vez que o método de Liu *et al.* (2013) apresenta uma diferença relevante em relação ao DFH: além de obter o consumo de hidrogênio para certos dados iniciais, ele também calcula a vazão ótima da corrente a ser purificada, de forma a fornecer a importação mínima para todos os casos de

purificação possíveis com aquela corrente para os parâmetros utilizados. Em outras palavras, tal método calcula a vazão a ser purificada que resulta no menor consumo possível de hidrogênio. Para o estudo em questão, o valor ótimo obtido foi aquele utilizado no caso anterior (94,9 mol/s). Para a vazão de 110 mol/s, os resultados foram 227,99 mol/s com purga e 197,3 sem purga (Figura 28 e Figura 29, respectivamente).

#### IV.5.3.7. Caso 7

Por fim, analisa-se o caso com uma vazão de 135 mol/s a ser purificada. Este último estudo não apresenta novidade, e serve apenas para confirmar o que já se esperava: o pequeno aumento do consumo de hidrogênio importado para ambos os casos. Como previsto, o consumo com purga foi de 228,91 mol/s (Figura 30) e sem purga foi de 198,23 (Figura 31).

98.00	95.00	93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0				
				0.98 19.82	7.74 15.25	17.17 26.69	1.16 1.29								
				521.94 4.80	106.14 98.83	149.41	7.15								
1	1801.90	446.12	1	84.59 11.00	84.59 20.80	415.80 606.53	22.99 705.36	43.86 854.77	2.45 861.92						
		415.8			0.38 7.62	1.10 7.74	3.32 13.55	0.28 0.66	4.15 9.71	20.79 0.00	485.17 0.00				
					53.87	50.16	68.24 7.34	27.13 2.89	485.41	0.00 0.00	0.00 0.00				
1'	693.10	177.6791859	1'	32.54 4.23	32.54 8.00	86.41 8.84	136.57 16.87	41.11 204.80	0.94 207.69	13.86 693.10	20.79 693.10	485.17 693.10			
		30.01147826					0.23 3.14	0.03 0.15							
		485.41					5.55	15.82	0.77						
2	138.60	4.690260595	2				3.92 1.77	9.47 3.37	25.29 0.19	26.06					
								0.07 0.94	0.01 0.05	0.16 0.67	1.25 0.00	29.12 0.00			
								4.72	0.23	33.60	0.00 0.00	0.00 0.00			
2'	41.60	7.999112098	2'				3.04 0.53	3.04 1.01	7.77 0.06	8.00 0.83	41.60 1.25	41.60 29.12	41.60 0.00		
		33.60						42.46	0.06 0.41	0.89 6.04					
									0.00 2.07	301.97					
3	346.50	0.00	3				42.46 8.43	42.46 0.47	44.53 6.93	346.50					
		301.97							0.03 0.25	0.53 3.62	12.81 2.39	3.84 145.53	0.00 0.00		
									1.24	53.05 0.80	24.28 128.13	0.00 0.00			
3'	207.90	39.53	3'				25.48 5.06	25.48 0.28	26.72 4.16	15.98 79.77	6.24 207.90	145.53 207.90			
		15.98								0.06 9.09	1.33 12.39				
		128.13								41.30	236.85 6.38	24.02			
4	457.40	68.43	4							3.11 0.62	3.11 9.15	44.41 13.72	212.83 281.25		
		212.8261234									0.04 5.23	0.77 7.13	37.86 146.45		
											23.77	28.53	209.21		
4'	263.30	54.09	4'								1.79 0.36	1.79 5.27	25.56 7.90	54.09 184.31	263.30
		0.00													

5	236.72	95.00
6	33.93	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	836.97	75.00
2	24.26	75.00
3	340.96	73.00
4	209.21	70.00

Figura 18: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 50mol/s com purga

98.00	95.00	93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0										
				0.98	19.82	7.74	15.25	17.17	26.69	1.16	1.29										
				521.94	4.80	106.14	98.83	149.41	7.15												
1	1801.90	446.12	1	84.59	11.00	84.59	20.80	415.80	606.53	22.99	705.36	43.86	854.77	2.45	861.92						
		415.8				0.38	7.62	1.10	7.74	3.32	13.55	0.28	0.66	4.15	9.71	20.79	0.00	485.17	0.00		
						53.87		50.16		68.24	7.34	27.13	2.89	485.41		0.00		0.00			
1'	693.10	177.6791859	1'	32.54	4.23	32.54	8.00	86.41	8.84	136.57	16.87	41.11	204.80	0.94	207.69	13.86	693.10	20.79	693.10	485.17	693.10
		30.01147826								0.23	3.14	0.03	0.15								
		485.41						5.55		15.82			0.77								
2	138.60	20.51325176	2	3.92			1.77	9.47	3.37	25.29	0.19	26.06									
								0.07	0.94	0.01	0.05	0.16	0.67	1.25	0.00	29.12	0.00				
								4.72436641		0.229981376		33.60		0.00		0.00					
2'	41.60	7.999112098	2'	3.044764	0.53	3.04	1.01	7.77	0.06	8.00	0.83	41.60	1.25	41.60	1.25	41.60	29.12	41.60	29.12	41.60	
		33.60						42.46		0.06	0.41	0.89	6.04								
								0.00	0.00	2.066867066		301.97									
3	346.50	0.00	3	42.46	8.43	42.46	0.47	44.53	6.93	346.50											
		301.97						0.03	0.25	0.53	3.62	10.38	3.12	3.11	145.53	0.00					
								1.24		77.38	1.34	26.06	103.80		0.00						
3'	207.90	37.10	3'	25.48	5.06	25.48	0.28	26.72	4.16	40.94	104.10	6.24	207.90	145.53	207.90	145.53	207.90				
		40.94								0.06	9.09	1.33	12.39								
		103.80								41.30		263.13	7.28	20.43							
4	457.40	64.84	4	3.11	0.62	3.11	9.15	44.41	13.72	242.70	307.54										
		242.7						0.04	5.23	0.77	7.13	37.86	146.45								
								23.77		28.53		209.21									
4'	263.30	54.09	4'	1.79	0.36	1.79	5.27	25.56	7.90	54.09	184.31	263.30									
		0.00																			

5	225.15	95.00
6	33.93	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	861.92	75.00
2	26.06	75.00
3	346.50	73.00
4	209.21	70.00

Figura 19: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 50mol/s sem purga



98.00	95.00	93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0											
				0.98	19.82	7.74	15.25	17.17	26.69	1.16	1.29											
				521.94	4.80	106.1374	98.83	149.4076807		7.153985394												
1	1801.90	446.12	1	84.59036	11.00	84.59	20.80	415.80	606.53	22.99	705.36	43.86	854.77	2.45	861.92							
		415.8			0.38	7.62	1.10	7.74	3.32	13.55	0.28	0.66	4.15	9.708187	20.793	0	485.17	0				
					53.86849		50.16045		68.24	7.34	27.12502419	2.886454068		485.41	0		0					
1'	693.10	177.6791859	1'	32.53764	4.23	32.54	8.00	86.41	8.84	136.57	16.87	41.11260481	204.80	0.94	207.69	13.862	693.10	20.793	693.10	485.17	693.10	
											0.21	3.16	0.03	0.16								
											2.05	13.56	0.777226292									
2	138.60	11.48193789	2	8.654712		1.77	8.65	3.37	24.27	0.19	25.05											
											0.07	0.94	0.01	0.05	0.16	0.67	1.25	0.00	29.12	0.00		
											4.72436641		0.229981376	33.60		0.00		0.00				
2'	41.60	7.999112098	2'	3.044764	0.53	3.04	1.01	7.77	0.06	8.00	0.83	41.60	1.25	41.60	1.25	41.60	1.25	41.60	29.12	41.60	29.12	41.60
		33.60																				
											42.46	0.06	0.41	0.89	6.04							
											0.00	0.00	2.066867066	301.97								
3	346.50	0.00																				
		301.97																				
3'	207.90	37.19																				
		40.94																				
		104.72	25.05																			
4	457.40	64.95																				
		241.78																				
4'	263.30	54.09																				
		0.00																				

5	223.10	95.00
6	40.72	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	861.92	75.00
2	25.05	75.00
3	346.50	73.00
4	209.21	70.00

Figura 21: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 60mol/s sem purga





98.00	95.00	93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0		
				0.98 19.82	7.74 15.25	17.17 26.69	1.16 1.29						
				521.94 4.80	106.1374 98.83	149.4076807	7.153985394						
1	1801.90	446.12	1	84.59036 11.00	84.59 20.80	415.80 606.53	22.99 705.36	43.86 854.77	2.45 861.92				
		415.8			0.38 7.62	1.10 7.74	3.32 13.55	0.28 0.66	4.15 9.708187	20.793 0	485.17 0		
					53.86849	50.16045	68.24 7.34	27.12502419 2.886454068	485.41	0 0	0 0		
1'	693.10	177.6791859	1'	32.53764 4.23	32.54 8.00	86.41 8.84	136.57 16.87	41.11260481 204.80	0.94 207.69	13.862 693.10	20.793 693.10	485.17 485.17	693.10 693.10
		30.01147826					0.21 3.16	0.03 0.16					
		485.41					12.225 1.85	0.787672715					
2	138.60	21.66738432	2	8.654712	1.77	8.65 3.37	22.73 0.19	23.52					
							0.07 0.94	0.01 0.05	0.16 0.67	1.25 0.00	29.12 0.00	0.00 0.00	
							4.72436641	0.229981376	33.60				
2'	41.60	7.999112098	2'	3.044764	0.53	3.04 1.01	7.77 0.06	8.00 0.83	41.60 1.25	41.60 1.25	41.60 29.12	29.12 41.60	41.60 41.60
		33.60					42.46	0.06 0.41	0.89 6.04				
							0.00 0.00	2.066867066	301.97				
3	346.50	0.00	3	42.46	8.43	42.46 0.47	44.53 6.93	346.50					
		301.97					0.03 0.25	0.53 3.62	10.61 3.05	3.18 145.53	0.00 0.00		
							1.24	75.07 1.29	23.52 106.11				
3'	207.90	37.33	3'	25.48	5.06	25.48 0.28	26.72 4.16	40.94 101.79	6.24 207.90	145.53 145.53	207.90 207.90		
		40.94						0.06 9.09	1.33 12.39				
		106.11						41.30	261.10 7.21	20.71			
4	457.40	65.12	4	3.11	0.62	3.11 9.15	44.41 13.72	240.39 305.51					
		240.39						0.04 5.23	0.77 7.13	37.86 146.45			
								23.77	28.53	209.21			
4'	263.30	54.09	4'	1.79	0.36	1.79 5.27	25.56 7.90	54.09 184.31	263.30 263.30				
		0.00											

5	211.70	95.00
6	50.89	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	861.92	75.00
2	23.52	75.00
3	346.50	73.00
4	209.21	70.00

Figura 23: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 75mol/s sem purga

98.00	95.00	93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0											
				0.98	19.82	7.74	15.25	17.17	26.69	1.16	1.29											
				521.94	4.80	106.1374	98.83	149.4076807	7.153985394													
1	1801.90	446.12	1	84.59036	11.00	84.59	20.80	415.80	606.53	22.99	705.36	43.86	854.77	2.45	861.92							
		415.8				0.38	7.62	1.10	7.74	3.32	13.55	0.28	0.66	4.15	9.708187	20.793	0	485.17	0			
						53.86849		50.16045		68.24	7.34	27.12502419	2.886454068	485.41	0	0						
1'	693.10	177.6791859	1'	32.53764	4.23	32.54	8.00	86.41	8.84	136.57	16.87	41.11260481	204.80	0.94	207.69	13.862	693.10	20.793	693.10	485.17	693.10	
		30.01147826								0.21	3.16	0.03	0.16									
		485.41								13.83360463	0.00	0.686368895										
2	138.60	23.17468513	2	8.654712	1.77	8.65	3.37	22.49	0.19	23.17												
										0.06	0.95	0.01	0.05	0.15	0.69	1.25	0.00	29.12	0.00			
										1.89	2.60	0.234588749	34.27	0.00	0.00							
2'	41.60	4.722251106	2'	2.597662	0.53	2.60	1.01	7.09	0.06	7.33	0.83	41.60	1.25	41.60	1.25	41.60	29.12	41.60			41.60	
		34.27								42.46	0.06	0.41	0.89	6.04								
										0.00	2.066867066	301.97										
3	346.50	0.00	3	42.46	8.43	42.46	0.47	44.53	6.93	346.50												
		301.97								0.03	0.25	0.53	3.62	13.14	2.30	3.94	145.53	0.00				
										1.24	49.82	0.73	21.37	131.36	0.00							
3'	207.90	39.85	3'	25.48	5.06	25.48	0.28	26.72	4.16	15.31	76.54	6.24	207.90	145.53	207.90						207.90	
		15.31																				
		131.36																				
		21.37																				
4	457.40	68.82	4	41.31	0.62	41.31	9.15	44.41	13.72	209.60	278.41											
		209.5961234																				
4'	263.30	71.04	4'	1.79	0.36	1.79	5.27	25.56	7.90	54.09	184.31	186.20	257.25									
		186.20																				

5	227.07	95.00
6	57.67	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	836.97	75.00
2	21.37	75.00
3	340.96	73.00
4	186.20	70.00

Figura 24: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 85mol/s com purga

98.00		95.00		93.00		80.61		80.00		78.85		77.57		75.14		75.00		73.00		70.00		0	
								0.98 19.82 7.74 15.25 17.17 26.69 1.16 1.29															
								521.94 4.80 106.1374 98.83 149.4076007 7.153985394															
1		1801.90 446.12		1		84.59036 11.00 84.59 20.80 415.80 606.53 22.99 705.36 43.86 854.77 2.45 861.92																	
		415.8						0.38 7.62 1.10 7.74 3.32 13.55 0.28 0.66 4.15 9.708187 20.793 0 485.17 0															
						32.53764 4.23 32.54 8.00 86.41 8.84 136.57 16.87 41.11260481 204.80 0.94 207.69 13.862 693.10 20.793 693.10 485.17 693.10																	
								53.86849 50.16045 68.24 7.34 27.12502419 2.886454068 485.41															
1'		693.10 177.6791859		1'		32.53764 4.23 32.54 8.00 86.41 8.84 136.57 16.87 41.11260481 204.80 0.94 207.69 13.862 693.10 20.793 693.10 485.17 693.10																	
		30.01147826						0.21 3.16 0.03 0.16															
		485.41						13.83360463 0.686368895															
2		138.60 23.17468513		2		8.654712 1.77 8.65 3.37 22.49 0.19 23.17																	
								0.06 0.95 0.01 0.05 0.15 0.69 1.25 0.00 29.12 0.00															
								4.492994914 0.43 2.598249236 0.234593621 34.27															
2'		41.60 4.492408035		2'		2.597662 0.53 2.60 1.01 1.894745678 7.09 0.06 7.33 0.83 41.60 1.25 41.60 29.12 41.60																	
		34.27						42.46 0.06 0.41 0.89 6.04															
		2.832842857						0.00 2.06687066 301.97															
3		346.50 42.46		3		42.46 8.43 42.46 0.47 44.53 6.93 346.50																	
		301.97						0.03 0.25 0.53 3.62 10.70 3.03 3.21 145.53 0.00															
								42.46 8.43 42.46 0.47 44.53 6.93 346.50															
								25.48 5.06 25.48 0.28 26.72 4.16 40.26 100.86 6.24 207.90 145.53 207.90															
								0.06 9.09 1.33 12.39															
								42.46 8.43 42.46 0.47 44.53 6.93 346.50															
3'		207.90 37.42		3'		25.48 5.06 25.48 0.28 26.72 4.16 40.26 100.86 6.24 207.90 145.53 207.90																	
		40.26						0.03 0.25 0.53 3.62 10.70 3.03 3.21 145.53 0.00															
								0.00 2.06687066 301.97															
								25.48 5.06 25.48 0.28 26.72 4.16 40.26 100.86 6.24 207.90 145.53 207.90															
								0.06 9.09 1.33 12.39															
								42.46 8.43 42.46 0.47 44.53 6.93 346.50															
4		457.40 65.23		4		3.11 0.62 3.11 9.15 44.41 13.72 239.46 304.69																	
		107.04 23.17						0.04 5.23 0.77 7.13 37.86 146.45															
								0.06 9.09 1.33 12.39															
								42.46 8.43 42.46 0.47 44.53 6.93 346.50															
4'		263.30 54.09		4'		1.79 0.36 1.79 5.27 25.56 7.90 54.09 184.31 263.30																	
		0.00						0.04 5.23 0.77 7.13 37.86 146.45															

5	206.68	95.00
6	55.78	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	861.92	75.00
2	23.17	75.00
3	346.50	73.00
4	209.21	70.00

Figura 25: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 85mol/s sem purga

98.00	95.00	93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
			<table border="1"> <tr><td>0.98</td><td>19.82</td><td>7.74</td><td>15.25</td><td>17.17</td><td>26.69</td><td>1.16</td><td>1.29</td></tr> <tr><td>521.94</td><td>4.80</td><td>106.1374</td><td>98.83</td><td>149.4076807</td><td>7.153985394</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>84.59036</td><td>11.00</td><td>84.59</td><td>20.80</td><td>415.80</td><td>606.53</td><td>22.99</td><td>705.36</td><td>43.86</td><td>854.77</td><td>2.45</td><td>861.92</td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td>0.38</td><td>7.62</td><td>1.10</td><td>7.74</td><td>3.32</td><td>13.55</td><td>0.28</td><td>0.66</td><td>4.15</td><td>9.708187</td><td>20.793</td><td>0</td><td>485.17</td><td>0</td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td>53.86849</td><td></td><td>50.16045</td><td></td><td>68.24</td><td>7.34</td><td>27.12502419</td><td>2.886454068</td><td>485.41</td><td></td><td>0</td><td></td><td>0</td><td></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td>32.53764</td><td>4.23</td><td>32.54</td><td>8.00</td><td>86.41</td><td>8.84</td><td>136.57</td><td>16.87</td><td>41.11260481</td><td>204.80</td><td>0.94</td><td>207.69</td><td>13.862</td><td>693.10</td><td>20.793</td><td>693.10</td><td>485.17</td><td>693.10</td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>0.21</td><td>3.16</td><td>0.03</td><td>0.16</td><td colspan="9"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td></td><td></td><td>13.83360463</td><td></td><td>0.686368895</td><td colspan="8"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>8.654712</td><td>1.77</td><td>8.65</td><td>3.37</td><td>22.49</td><td>0.19</td><td>23.17</td><td colspan="6"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>0.06</td><td>0.95</td><td>0.01</td><td>0.05</td><td>0.14</td><td>0.69</td><td>1.25</td><td>0.00</td><td>29.12</td><td>0.00</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>4.152077581</td><td colspan="2"></td><td>0.206009712</td><td>34.64</td><td colspan="2"></td><td>0.00</td><td>0.00</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>2.597662</td><td>0.53</td><td>2.60</td><td>1.01</td><td>6.75</td><td>0.06</td><td>6.96</td><td>0.83</td><td>41.60</td><td>1.25</td><td>41.60</td><td>29.12</td><td>41.60</td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>37.56</td><td colspan="2"></td><td>0.06</td><td>0.41</td><td>0.88</td><td>6.05</td><td colspan="6"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>4.25</td><td>0.97</td><td>2.071235073</td><td colspan="2"></td><td>302.61</td><td colspan="6"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>41.82</td><td>8.43</td><td>41.82</td><td>0.47</td><td>43.89</td><td>6.93</td><td>346.50</td><td colspan="6"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>0.03</td><td>0.25</td><td>0.53</td><td>3.62</td><td>13.23</td><td>2.27</td><td>3.97</td><td>145.53</td><td>0.00</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>1.24</td><td colspan="2"></td><td>48.90</td><td>0.71</td><td>21.37</td><td>132.28</td><td colspan="2"></td><td>0.00</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>25.48</td><td>5.06</td><td>25.48</td><td>0.28</td><td>26.72</td><td>4.16</td><td>14.30</td><td>75.62</td><td>6.24</td><td>207.90</td><td>145.53</td><td>207.90</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>0.07</td><td>9.08</td><td>1.47</td><td>12.26</td><td colspan="6"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>45.39</td><td colspan="2"></td><td>232.66</td><td>6.26</td><td>23.98</td><td colspan="5"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>3.45</td><td>0.62</td><td>3.45</td><td>9.15</td><td>48.85</td><td>13.72</td><td>208.68</td><td>281.51</td><td colspan="4"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>0.04</td><td>5.23</td><td>0.77</td><td>7.13</td><td>37.86</td><td>146.45</td><td colspan="4"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>23.77</td><td colspan="2"></td><td>28.53</td><td colspan="2"></td><td>201.36</td><td>125.58</td><td>21.96</td><td colspan="2"></td></tr> <tr><td colspan="3"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td>1.79</td><td>0.36</td><td>1.79</td><td>5.27</td><td>25.56</td><td>7.90</td><td>54.09</td><td>184.31</td><td>179.40</td><td>255.46</td><td colspan="2"></td></tr> </table>							0.98	19.82	7.74	15.25	17.17	26.69	1.16	1.29	521.94	4.80	106.1374	98.83	149.4076807	7.153985394			84.59036	11.00	84.59	20.80	415.80	606.53	22.99	705.36	43.86	854.77	2.45	861.92				0.38	7.62	1.10	7.74	3.32	13.55	0.28	0.66	4.15	9.708187	20.793	0	485.17	0				53.86849		50.16045		68.24	7.34	27.12502419	2.886454068	485.41		0		0					32.53764	4.23	32.54	8.00	86.41	8.84	136.57	16.87	41.11260481	204.80	0.94	207.69	13.862	693.10	20.793	693.10	485.17	693.10								0.21	3.16	0.03	0.16																			13.83360463		0.686368895																8.654712	1.77	8.65	3.37	22.49	0.19	23.17																0.06	0.95	0.01	0.05	0.14	0.69	1.25	0.00	29.12	0.00												4.152077581			0.206009712	34.64			0.00	0.00										2.597662	0.53	2.60	1.01	6.75	0.06	6.96	0.83	41.60	1.25	41.60	29.12	41.60								37.56			0.06	0.41	0.88	6.05														4.25	0.97	2.071235073			302.61														41.82	8.43	41.82	0.47	43.89	6.93	346.50																0.03	0.25	0.53	3.62	13.23	2.27	3.97	145.53	0.00												1.24			48.90	0.71	21.37	132.28			0.00										25.48	5.06	25.48	0.28	26.72	4.16	14.30	75.62	6.24	207.90	145.53	207.90														0.07	9.08	1.47	12.26																		45.39			232.66	6.26	23.98															3.45	0.62	3.45	9.15	48.85	13.72	208.68	281.51																0.04	5.23	0.77	7.13	37.86	146.45																23.77			28.53			201.36	125.58	21.96												1.79	0.36	1.79	5.27	25.56	7.90	54.09	184.31	179.40	255.46		
0.98	19.82	7.74	15.25	17.17	26.69	1.16	1.29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
521.94	4.80	106.1374	98.83	149.4076807	7.153985394																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
84.59036	11.00	84.59	20.80	415.80	606.53	22.99	705.36	43.86	854.77	2.45	861.92																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
			0.38	7.62	1.10	7.74	3.32	13.55	0.28	0.66	4.15	9.708187	20.793	0	485.17	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
			53.86849		50.16045		68.24	7.34	27.12502419	2.886454068	485.41		0		0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
			32.53764	4.23	32.54	8.00	86.41	8.84	136.57	16.87	41.11260481	204.80	0.94	207.69	13.862	693.10	20.793	693.10	485.17	693.10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
							0.21	3.16	0.03	0.16																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
									13.83360463		0.686368895																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
							8.654712	1.77	8.65	3.37	22.49	0.19	23.17																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
									0.06	0.95	0.01	0.05	0.14	0.69	1.25	0.00	29.12	0.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
									4.152077581			0.206009712	34.64			0.00	0.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
							2.597662	0.53	2.60	1.01	6.75	0.06	6.96	0.83	41.60	1.25	41.60	29.12	41.60																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
							37.56			0.06	0.41	0.88	6.05																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
							4.25	0.97	2.071235073			302.61																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
							41.82	8.43	41.82	0.47	43.89	6.93	346.50																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
									0.03	0.25	0.53	3.62	13.23	2.27	3.97	145.53	0.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
									1.24			48.90	0.71	21.37	132.28			0.00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
							25.48	5.06	25.48	0.28	26.72	4.16	14.30	75.62	6.24	207.90	145.53	207.90																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
											0.07	9.08	1.47	12.26																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
											45.39			232.66	6.26	23.98																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
									3.45	0.62	3.45	9.15	48.85	13.72	208.68	281.51																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
											0.04	5.23	0.77	7.13	37.86	146.45																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
											23.77			28.53			201.36	125.58	21.96																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
									1.79	0.36	1.79	5.27	25.56	7.90	54.09	184.31	179.40	255.46																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1	1801.90	446.12																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		415.8																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1'	693.10	177.6791859																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		30.01147826																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		485.41																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
2	138.60	23.17468513																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
2'	41.60	6.95574965																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		34.64																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
3	346.50	4.25																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		302.61																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
3'	207.90	39.94																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		14.30																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		132.28	21.37																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
4	457.40	72.83																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		208.6761234																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
4'	263.30	76.05																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
		179.40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												

5	228.46	95.00
6	64.40	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	836.97	75.00
2	21.37	75.00
3	340.96	73.00
4	179.40	70.00

Figura 26: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 94,9mol/s com purga

98.00	95.00	93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0											
				0.98	19.82	7.74	15.25	17.17	26.69	1.16	1.29											
				521.94	4.80	106.1374	98.83	149.4076807		7.153985394												
1	1801.90	446.12	1	84.59036	11.00	84.59	20.80	415.80	606.53	22.99	705.36	43.86	854.77	2.45	861.92							
		415.8				0.38	7.62	1.10	7.74		3.32	13.55	0.28	0.66	4.15	9.708187	20.793	0	485.17	0		
						53.86849		50.16045			68.24	7.34	27.12502419	2.886454068	485.41		0		0			
1'	693.10	177.6791859	1'	32.53764	4.23	32.54	8.00	86.41	8.84	136.57	16.87	41.11260481	204.80	0.94	207.69	13.862	693.10	20.793	693.10	485.17	693.10	
											0.21	3.16	0.03	0.16								
											13.83360463		0.686368895									
2	138.60	23.17468513	2	8.654712			1.77	8.65	3.37		22.49	0.19	23.17									
											0.06	0.95	0.01	0.05	0.14	0.69	1.25	0.00	29.12	0.00		
											4.152077581		0.206009712		34.64		0.00		0.00			
2'	41.60	6.95574965	2'	2.597662	0.53			2.60	1.01		6.75	0.06	6.96	0.83	41.60	1.25	41.60	1.25	41.60	29.12	41.60	
											37.56		0.06	0.41	0.88	6.05						
											4.25	0.97	2.071235073		302.61							
3	346.50	4.25	3					41.82	8.43		41.82	0.47	43.89	6.93	346.50							
3'	207.90	37.51																				
4	457.40	65.34																				
4'	263.30	54.26																				

5	196.74	95.00
6	64.40	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	861.92	75.00
2	23.17	75.00
3	346.50	73.00
4	208.98	70.00

Figura 27: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 94,9mol/s sem purga

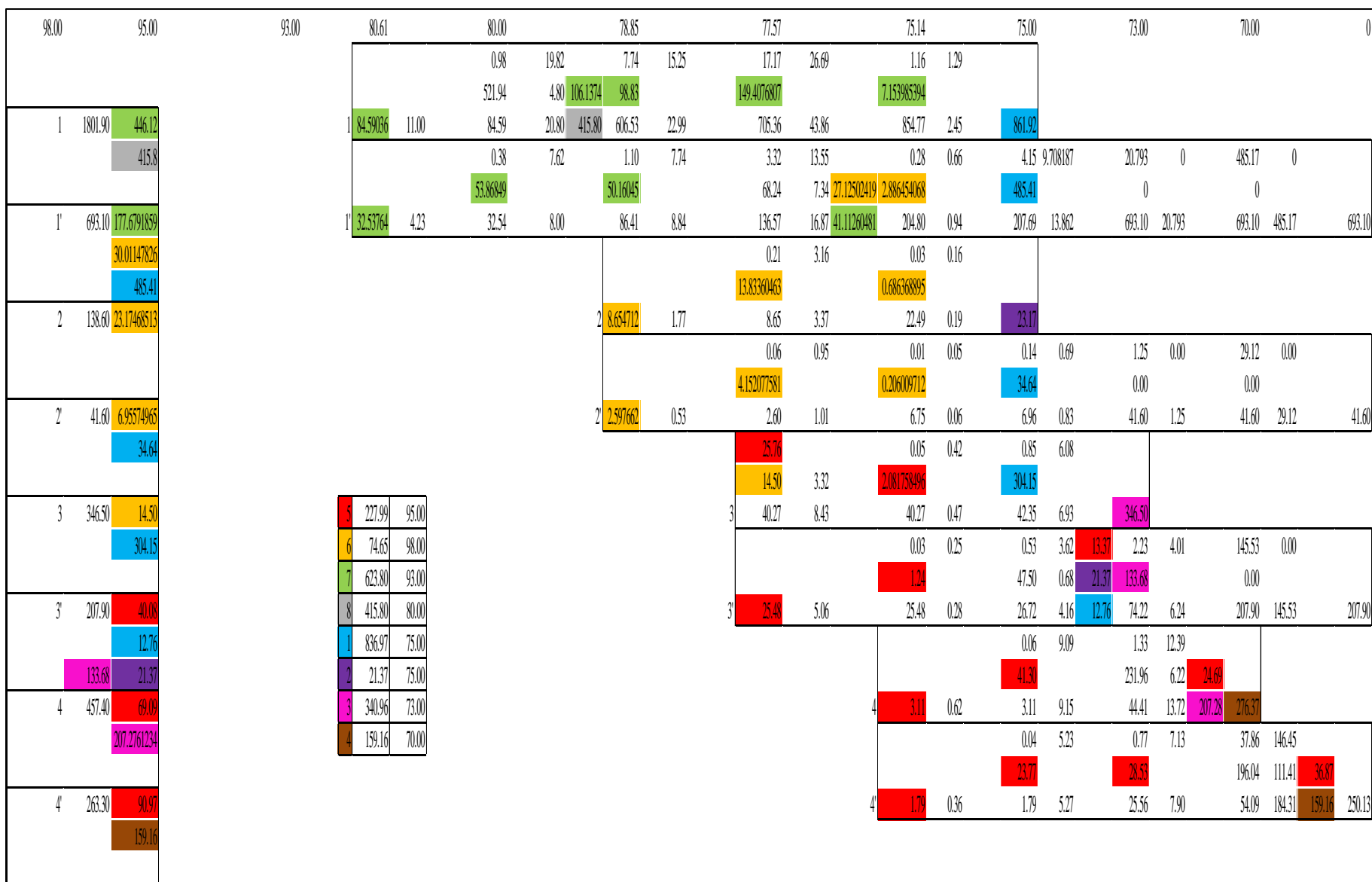


Figura 28: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 110mol/s com purga

	98.00		95.00		93.00	80.61	80.00	78.85	77.57	75.14	75.00	73.00	70.00	0											
							0.98	19.82	7.74	15.25	17.17	26.69	1.16	1.29											
							521.94	4.80	106.1374	98.83	149.4076807		7.153985394												
	1	1801.90	446.12			1	84.59026	11.00	84.59	20.80	415.80	606.53	22.99	705.36	43.86	854.77	2.45	861.92							
			415.8																						
	1'	693.10	177.6791859			1'	32.53764	4.23	32.54	8.00	86.41	8.84	136.57	16.87	41.11260481	204.80	0.94	207.69	13.862	693.10	20.793	693.10	485.17	693.10	
	2	138.60	23.17468513			2																			
	2'	41.60	6.95574965			2'																			
	3	346.50	14.50																						
	3'	207.90	37.65			3'																			
	4	457.40	65.51																						
	4'	263.30	66.29																						

5	197.30	95.00
6	74.65	98.00
7	623.80	93.00
8	415.80	80.00
1	861.92	75.00
2	23.17	75.00
3	346.50	73.00
4	0.00	70.00

Figura 29: Planilha com aplicação de DFH com purificação de 110mol/s sem purga







A Tabela 14 indica os resultados da vazão de importação de hidrogênio para cada vazão de entrada no purificador nos casos com purga e sem purga.

**Tabela 14: Tabela resumo com os resultados do terceiro estudo de caso**

<b>Vazão de entrada no purificador (mol/s)</b>	<b>Com purga (mol/s)</b>	<b>Sem purga (mol/s)</b>
50	236,72	230,7
60	229,12	223,1
75	226,7	211,7
85	227,07	206,68
94,9	228,46	196,74
110	227,99	197,3
135	228,91	198,23

#### IV.6. Análise de Custos

O método de análise de custo foi o mesmo adotado por Figueiredo (2013). Trata-se de um custo relativo, dependente do preço da vazão de purificação em relação ao preço da vazão importada. A equação usada é a IV.4.

$$C_{op} = 1. F_{imp} + A. F_{in} \quad (IV. 4)$$

onde  $F_{imp}$  é a vazão importada,  $F_{in}$  é a vazão a ser purificada e  $A$  é a razão entre o preço de purificação da corrente e o preço de importação e varia de 0 a 1.

Foram considerados vários valores para  $A$ . Os resultados podem ser vistos na Tabela 15 considerando a utilização de purga e na Tabela 16 sem a utilização de purga:

**Tabela 15: Tabela de custos para casos com purga**

		Custo total em função de A								
F in pur	F import	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
0	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76
0	274,2	274,2	274,2	274,2	274,2	274,2	274,2	274,2	274,2	274,2
50	236,72	281,72	276,72	271,72	266,72	261,72	256,72	251,72	246,72	241,72
60	229,12	283,12	277,12	271,12	265,12	259,12	253,12	247,12	241,12	235,12
75	226,7	294,2	286,7	279,2	271,7	264,2	256,7	249,2	241,7	234,2
85	227,07	303,57	295,07	286,57	278,07	269,57	261,07	252,57	244,07	235,57
94,9	227,43	312,84	303,35	293,86	284,37	274,88	265,39	255,9	246,41	236,92
110	227,99	326,99	315,99	304,99	293,99	282,99	271,99	260,99	249,99	238,99
135	228,91	350,41	336,91	323,41	309,91	296,41	282,91	269,41	255,91	242,41

**Tabela 16: Tabela de custos para casos sem purga**

		Custo total em função de A								
F in pur	F import	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
0	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76	1184,76
0	268,72	268,72	268,72	268,72	268,72	268,72	268,72	268,72	268,72	268,72
50	230,7	275,7	270,7	265,7	260,7	255,7	250,7	245,7	240,7	235,7
60	223,1	277,1	271,1	265,1	259,1	253,1	247,1	241,1	235,1	229,1
75	211,7	279,2	271,7	264,2	256,7	249,2	241,7	234,2	226,7	219,2
85	204,11	280,61	272,11	263,61	255,11	246,61	238,11	229,61	221,11	212,61
94,9	196,74	282,15	272,66	263,17	253,68	244,19	234,7	225,21	215,72	206,23
110	197,3	296,3	285,3	274,3	263,3	252,3	241,3	230,3	219,3	208,3
135	198,23	319,73	306,23	292,73	279,23	265,73	252,23	238,73	225,23	211,73

Os resultados de custos considerando a utilização de purgas demonstram que só é válido cogitar a purificação de vazões maiores que 50 mol/s na rede, caso o preço da mesma seja menor que 80% do preço da importação de hidrogênio. Caso esse critério seja adotado, é possível notar que o custo mínimo se dá com uma vazão a ser purificada de aproximadamente 60 mol/s. A única exceção é quando A tem valor igual ou menor que 0,1, quando a vazão de 75 mol/s oferece melhor resultado. A Figura 32 apresenta a variação do custo total com a vazão a ser purificada para diferentes valores de A.

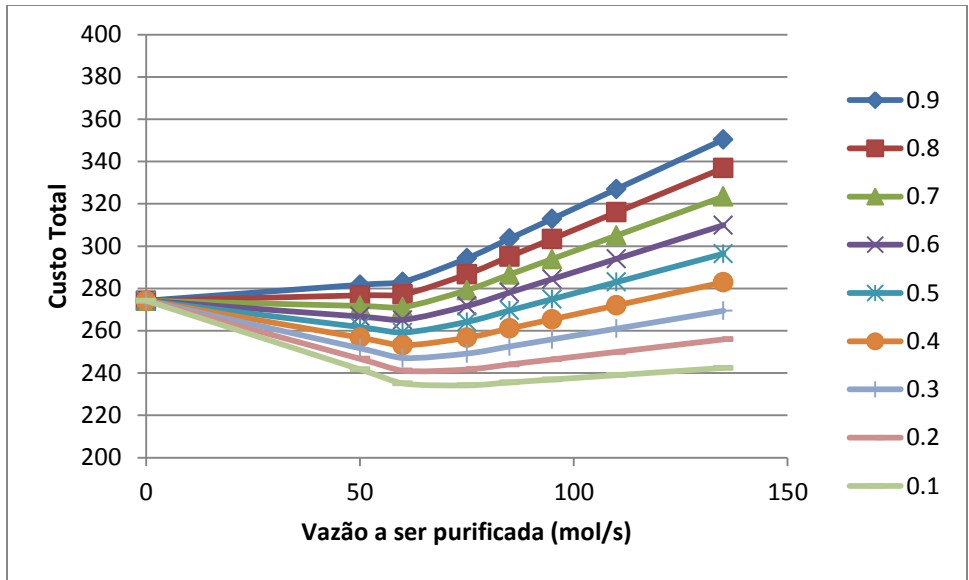


Figura 32: Gráfico de custos para casos com purga

O caso sem purga demonstrou resultados diferentes. Para valores de A iguais ou maiores que 0,8, a purificação não é viável, e para valores abaixo, a vazão que fornece melhor custo é a de 94,8 mol/s. O gráfico representando a variação do custo total com a vazão a ser purificada para diferentes valores de A é apresentado na Figura 33:

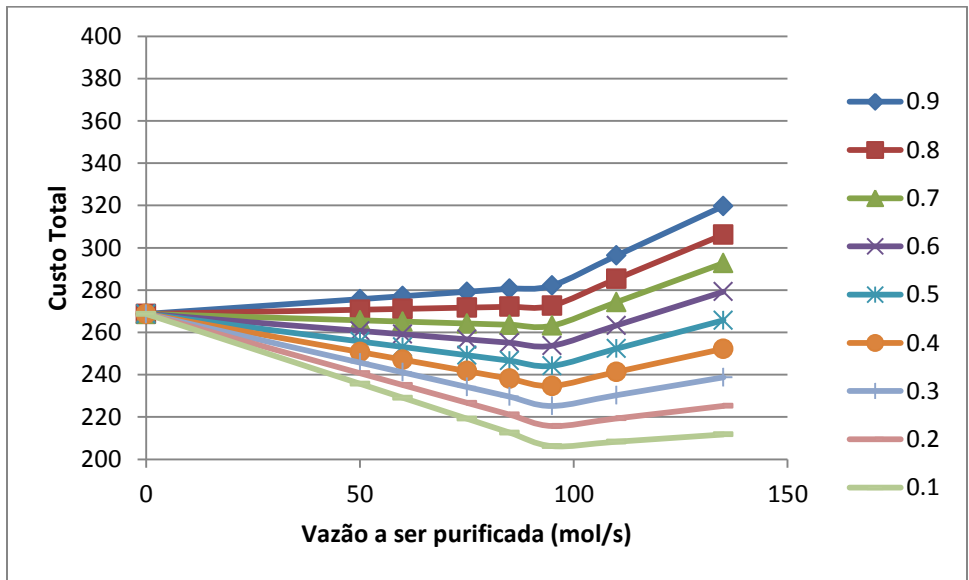


Figura 33: Gráfico de custo para casos sem purga

Nota-se que os custos do melhor caso sem purga são menores que o melhor caso com purga. Isto acontece pela maior disponibilidade de corrente quando não há perdas com purga, exigindo menor consumo de hidrogênio importado.

## Capítulo V - Considerações Finais

No cenário atual, pode-se perceber o hidrogênio como recurso fundamental na indústria do petróleo e do gás natural. O presente estudo se insere nesse contexto, contribuindo para a economia desse insumo e, conseqüentemente, reduzindo gastos com a sua importação, além de evitar o seu desperdício.

Comparando-se os resultados obtidos com o DFH com os obtidos por Liu *et al.* (2013), percebe-se que os resultados são próximos, indicando a eficiência do método. Além disso, vale ressaltar que a aplicação do DFH é mais simples do que a dos outros métodos apresentados pela literatura.

Entretanto, o DFH não é capaz de identificar vazões ótimas para purificação, sendo necessário utilizar vazões encontradas em outros métodos ou aplicar o método para diversas vazões de purificação pelo método de tentativa e erro. Ainda, algumas considerações usadas para simplificar o método, apesar de possíveis, podem provocar alterações indesejáveis nos resultados. Por exemplo, as pressões das correntes não foram utilizadas no método de seleção de fontes, indicado como necessário por Figueiredo (2013), uma vez que o uso de compressores encarece o processo. Também se considerou consumo de hidrogênio indiferente da concentração da corrente, hipótese que pode não ser a mais realista, mas é preciso a fim de simplificar o método.

Quanto aos objetivos do estudo de casos, o primeiro é utilizado como base para comparação para os estudos de caso apresentados posteriormente. O segundo estudo de caso objetiva demonstrar o quão importante é o uso de outras fontes internas na indústria, uma vez que a importação de H<sub>2</sub> nesse estudo foi muito maior do que a do estudo original.

Por fim, no terceiro caso há adição de uma fonte interna vinda da purificação da corrente de saída de um dos consumidores anteriormente apresentados, o que potencialmente reduz a utilização da fonte externa, mas não significa necessariamente que os gastos no processo serão menores, uma vez que o gasto com a purificação pode não ser menor do que os gastos com a importação. Por isso, nesse último estudo foram testadas várias vazões de purificação e seus custos foram comparados, não só entre si, mas também com os estudos de caso apresentados previamente.

A partir da análise de custos, nota-se que para altos valores do parâmetro A, que relaciona o custo da purificação com o custo da importação, é preferível a importação do

material, mas para valores de A mais baixos, recomenda-se a purificação de vazões próximas a 60 mol/s quando há utilização da purga e a 100 mol/s quando não há purga.

Inicialmente, a maior dificuldade foi a compreensão do método. Contudo, conforme o estudo progrediu, percebeu-se a simplicidade do mesmo.

Para trabalhos futuros, recomenda-se a inserção da pressão das correntes na resolução do método. Apesar de aumentar a dificuldade de sua resolução, os resultados obtidos são mais próximos aos da realidade de uma refinaria.



## Capítulo VI - Referências Bibliográficas

- ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. Disponível em <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em Maio de 2015.
- AHMAD, M.; ZHANG, N.; JOBSON, M. Modelling and optimisation for design of hydrogen networks for multi-period operation. Elsevier. Journal of Cleaner Production. 2010.
- ARAÚJO, Carla Reis de. Processos Orgânicos. Março a Julho de 2013. Notas de Aula.
- BANDYOPADHYAY, S.; CHATURVEDI, N. D.; DESAI, A., Targeting Compression Work for Hydrogen Allocation Networks. Ind. Eng. Chem. Res. 2014.
- BIRJANDI, M.; SHAHRAKI, F.; BIRJANDI, M.; NOBANDEGANI, M. Application of global optimization strategies to refinery hydrogen network. Elsevier. International Journal of Hydrogen Energy. 2014.
- BORGES, Joana Lopes. Diagrama de Fontes de Hidrogênio. Dissertação de Mestrado. Escola de Química/UFRJ. 2009. 183 f.
- BRASIL, Nilo Indio do; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; SOUSA, Elisabeth Cristina Molina de. Processamento de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 266 p.
- CAMARGO, Paulo Roberto Costa. Processos de Refino. Disponível em <<https://pt.scribd.com/doc/61156937/35/GERACAO-DE-HIDROGENIO>>. Acesso em Março de 2015.
- CHIANG, Y. C.; CHANG, C. T. Single-Objective and Multiobjective Designs for Hydrogen Networks with Fuel Cells. Ind. Eng. Chem. Res. 2014.
- DENG, C.; PAN, H.; LEE, J.; FOO, D.; FENG, X. Synthesis of hydrogen network with hydrogen header of intermediate purity. Elsevier. International Journal of Hydrogen Energy. 2014.
- DING, Y.; FENG, X.; CHU, K. Optimization of hydrogen distribution systems with pressure constraints. Elsevier. Journal of Cleaner Production. 2011.
- FAHIM, M. A.; AL-SAHAF, T. A.; ELKILANI, A.S. Introdução ao refino de petróleo. Grã Bretanha. Elsevier, 2010. 496 p.
- FIGUEIREDO, Eduardo Augusto Henriques. Aplicação do Diagrama de Fontes de Hidrogênio a Refinarias de Petróleo. Dissertação de Mestrado. Escola de Química/UFRJ. 2013. 185p.

FONSECA, A.; SÁ, V.; BENTO, H.; TAVARES, M.; PINTO, G.; GOMES, L. Hydrogen distribution network optimization: a refinery case study. Elsevier. Journal of Cleaner Production. 2008.

FOO, D.; MANAN, Z. Setting the Minimum Utility Gas Flowrate Targets Using Cascade Analysis Technique. Ind. Eng. Chem. Res.. 2006. Vol. 45, N<sup>o</sup>. 17.

GOMES, Alexandre Castro Leiras. Processamento de Petróleo e Gás Natural. Março a Julho de 2014. Notas de Aula.

HALLALE, N.; LIU, F. Refinery hydrogen management for clean fuels production. Elsevier. Advances in Environmental Research. 2001.

JIA, N.; ZHANG, N. Multi-component optimisation for refinery hydrogen networks. Elsevier. Energy. 2011.

JIAO, Y.; SU, H.; HOU, W.; LI, P. Design and Optimization of Flexible Hydrogen Systems in Refineries. Ind. Eng. Chem. Res. 2012.

JIAO, Y.; SU, H.; LIAO, Z.; HOU, W. Modeling and Multi-objective Optimization of Refinery Hydrogen Network. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2011.

JIAO, Y.; SUA, H.; HOUB, W.; LIAOC, Z. Optimization of refinery hydrogen network based on chance constrained programming. Elsevier. Chemical Engineering Research and Design. 2011.

LIU, G.; LI, H.; FENG, X.; DENG, C. Novel Method for Targeting the Optimal Purification Feed Flow Rate of Hydrogen Network with Purification Reuse/Recycle. American Institute of Chemical Engineers. 2013.

LOU, J.; LIAO, Z.; JIAN, B.; WANG, J.; YANG, Y. Robust optimization of hydrogen network. Elsevier. International Journal of Hydrogen Energy. 2014.

QUARESMA, Ana Carolina de Lira. Redução das emissões de CO<sub>2</sub> utilizando a metodologia Diagrama de Fontes de Carbono. Projeto Final de Curso. Escola de Química/UFRJ. 2015. 53p.

TOWLER, G. P.; MANN, R.; SERRIERE, A.; J-L.,GABAUDE, C. M. D., Refinery Hydrogen Management: Cost Analysis of Chemically-Integrated Facilities, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2378-2388.

WU, S.; LIU, G.; YU, Z.; FENG, X.; LIU, Y.; DENG, C. Optimization of hydrogen networks with constraints on hydrogen concentration and pure hydrogen load considered. Elsevier. *Chemical Engineering Research and Design*. 2012.

YANG, M.; FENG, X.; KHIM, H. C.; LIU, G. Graphical Method for Integrating Purification Processes in Hydrogen Systems with Constraints of Flow Rate and Concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014.

ZHAO, Z.; LIU, G.; FENG, X. The Integration Of The Hydrogen Distribution System With Multiple Impurities. *ChemE.* 2005. Vol 85.

ZHOU, L.; LIAO, Z.; WANG, J.; JIAN, B.; YANG, Y. MPEC strategies for efficient and stable scheduling of hydrogen pipeline network operation. Elsevier. *Applied Energy*. 2014.

ZHOU, L.; LIAO, Z.; WANG, J.; JIAN, B.; YANG, Y.; HUI, D. Optimal design of sustainable hydrogen networks. Elsevier. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013.