

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

Reinaldo Coelho Mirre¹ (UFRJ), Joana Lopes Borges (UFRJ), José da Paixão Lopes dos Santos (UFRJ), Eduardo Mach Queiroz (UFRJ), Fernando Luiz Pellegrini Pessoa² (UFRJ)

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Bloco E, Escola de Química, Av. Pau Brasil, s/n, Cidade Universitária, 21949-900, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mails: ⁽¹⁾ reinaldomirre@hotmail.com, ⁽²⁾ pessoa@eq.ufjf.br

No passado, a disponibilidade de hidrogênio não constituía essencialmente um grande problema para as refinarias, e a sua queima era uma prática comum. Atualmente, as tendências da indústria de petróleo apontam para um aumento da demanda de hidrogênio como utilidade nos processos de refino. A demanda de hidrogênio em uma refinaria é estabelecida por sua rede de distribuição de hidrogênio, composta pelas operações consumidoras, como o hidrocrackeamento, o hidrotreatamento e a isomerização, e suas unidades de produção, como a reforma catalítica. O aumento da demanda está intimamente relacionado a limitações ambientais e especificações de produto acerca do teor de enxofre nos combustíveis, contribuindo para a maior necessidade de hidrotreatamento. Em paralelo a isso, a tendência de se processar óleos crus mais pesados eleva a necessidade do hidrocrackeamento, com a finalidade de se gerar produtos mais nobres. Por outro lado, o controle sobre os teores de aromáticos nas gasolinas vem limitando as operações de reforma catalítica, fonte tradicional de hidrogênio para os processos de refino. Com isso, torna-se necessário um melhor gerenciamento da rede de distribuição na refinaria. A integração de processos químicos tem sido um suporte para o desenvolvimento de metodologias sistemáticas para a avaliação de fontes de hidrogênio. A tecnologia do *pinch* do hidrogênio forma a base de um procedimento que estabelece a economia de seu uso, o rendimento de processos e o investimento de capital, resultando em soluções práticas e economicamente viáveis, e que adequam as novas especificações requeridas pelas refinarias. O objetivo deste trabalho é apresentar e aplicar um procedimento algorítmico que estabelece conexões ótimas entre fontes e sumidouros de hidrogênio, para a síntese de redes de distribuição em refinarias, favorecendo ações de reciclagem e reuso na planta. São utilizados exemplos da literatura baseados no diagrama de cascata de hidrogênio, que incorpora conceitos de tecnologia *pinch* (*hydrogen pinch*), para ilustrar a aplicabilidade da técnica proposta.

Palavras-chave: *Redes de Distribuição de Hidrogênio, Integração de Processos, Hydrogen Pinch*

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria de refino de petróleo e da petroquímica provocou implantação de novas tecnologias, o que acarretou aumento da importância da demanda de hidrogênio como utilidade nos processos (Alves e Towler, 2002). As operações consumidoras desta utilidade em uma refinaria são: o hidrocrackeamento, o hidrotreatamento, a isomerização, os processos de purificação, as plantas de lubrificantes, e os processos petroquímicos, que podem ser interligados ao refino de hidrogênio e favorecem a exportação do excedente da refinaria. Por outro lado, sua produção é realizada através de processos como a reforma catalítica. As interações entre esses elementos com os processos de purificação de correntes gasosas definem o comportamento da rede de distribuição e estabelecem a demanda de hidrogênio.

As novas especificações de produto, como as que limitam o teor de enxofre nos combustíveis, estimulam um maior hidrotreatamento, concorrendo, dessa forma, para o aumento da demanda de hidrogênio. Paralelamente, a tendência de se processar óleos crus mais pesados, aliada à redução de mercado de óleos combustíveis pesados, favorece o hidrocrackeamento. Do mesmo modo, o controle sobre os teores de aromáticos em gasolinas vem limitando as operações de reforma, destituindo fontes tradicionais de hidrogênio para os processos de refino. Naturalmente, o aumento da capacidade de processamento de uma refinaria também contribui para uma maior demanda de hidrogênio, o que implica não somente alterações no seu balanço como também investimentos nos sistemas de distribuição, particularmente pela maior capacidade de hidrotreatamento e hidrocrackeamento requeridos. Para reduzir o seu consumo, normalmente é empregada uma tecnologia específica para modificar os processos individuais, tais como tecnologias de purificação (PSA, adsorção por modulação de pressão; membranas; separação criogênica), permitindo maximizar o uso de hidrogênio na planta, com ações de reciclagem e reuso.

A Integração de Processos ganhou expressiva notoriedade com o desenvolvimento de estudos de recuperação de calor nos processos industriais (Integração Energética). Dentre suas mais recentes aplicações, destacam-se a síntese de redes de equipamentos de transferência de massa, o gerenciamento hídrico e de sistemas de

distribuição de hidrogênio em processos industriais. Um dos seus maiores desafios está em assegurar a praticidade das metodologias, atendendo a um cenário atualmente dominado pela competitividade e pela qualidade dos processos, preconizada pela prevenção de impactos ambientais.

Este trabalho tem como objetivo apresentar e aplicar um procedimento algorítmico, que estabelece conexões ótimas entre fontes e sumidouros de hidrogênio, como uma importante ferramenta para a síntese de redes de distribuição em refinarias, mediante ações que visem à maximização de seu uso, como a reciclagem e o reuso na planta. Para tanto, é apresentado um programa computacional denominado HYDROMIN, implementado em linguagem FORTRAN for Windows®, para a aplicação da metodologia em estudo. São utilizados exemplos da literatura baseados no Diagrama de Cascata de Hidrogênio (Manan e Foo, 2003), que incorpora conceitos de tecnologia *pinch* (*hydrogen pinch*), para ilustrar a aplicabilidade da ferramenta desenvolvida.

A metodologia desenvolvida é empregada para estabelecimento da meta de mínima importação de hidrogênio à planta de refino e determinação da localização da corrente *pinch*. A partir destas informações é possível economizar hidrogênio e, com isso, reduzir os custos associados com a sua produção, e ainda para adequar novas especificações de combustíveis com um nível mínimo de investimento de capital. Os dados fornecidos pelo programa também podem ser utilizados para estudos, posteriores, de aumento da capacidade da refinaria, bem como de flexibilização do processamento do óleo e incremento da lucratividade.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Ao longo da presente década foram desenvolvidos métodos sistemáticos, baseados em conceitos da tecnologia *pinch* de energia (Linnhoff e Hindmarsh, 1983), que se propõem a fornecer informações quantitativas e identificar a existência de gargalos no sistema de distribuição de hidrogênio. Estes métodos estabelecem a mínima vazão de hidrogênio puro requerida pela refinaria antes de qualquer síntese de sistema. O conhecimento deste suprimento mínimo necessário é de suma importância. Caso o sistema esteja operando no suprimento mínimo ou próximo dele, a rede operará na máxima eficiência possível sem violar quaisquer das restrições impostas pelos requerimentos dos processos consumidores de hidrogênio. Obtêm-se, com isso, soluções práticas e economicamente viáveis que adequam as novas especificações das refinarias atuais ao incorporar à economia do excesso de hidrogênio, o rendimento de processos e o investimento de capital.

A maioria das análises de distribuição de hidrogênio em refinarias foi realizada internamente por empresas processadoras de petróleo e relaciona-se com a aplicação de tecnologias particulares, ao invés de analisar o problema global de distribuição (Alves, 1999 *apud* Alves e Towler, 2002). Em 1996, Towler e colaboradores avaliaram apenas o custo de recuperação do hidrogênio, sem considerar as restrições físicas influenciadoras do projeto da rede, o que somente foram ponderadas a partir do trabalho de Alves (1999), com a proposta de uma metodologia para o estabelecer a meta de suprimento mínimo de hidrogênio na planta, independente do projeto do sistema de distribuição. As correntes são tratadas em termos de sua qualidade e quantidade. Comparando com a aplicação da análise energética, a quantidade, que era medida em termos de temperatura passa a ser dada em termos de vazão volumétrica. Já a qualidade é função da pureza da corrente. Entretanto, redes de hidrogênio têm múltiplos contaminantes, os quais podem ser tratados como uma única impureza, dependendo do impacto de contaminantes particulares sobre outros processos (Alves, 1999). O primeiro passo é coletar os dados necessários para as unidades que representam o sistema de hidrogênio, como vazão, pureza e pressão de alimentação da unidade, correntes de reciclo e de purga. Em seguida calcula-se o excesso de hidrogênio (*hydrogen surplus*) a partir de um diagrama de pureza do hidrogênio *versus* vazão molar de gás (onde plota-se separadamente dados de correntes fontes e sumidouros de hidrogênio). Com isso, é construído um diagrama da pureza *versus* o excesso de hidrogênio (*Hydrogen Surplus Diagram*), análogo à grande curva composta para os sistemas energéticos. Este diagrama permite ao engenheiro encontrar o *pinch* do hidrogênio e estabelecer metas para a recuperação de hidrogênio, a produção de hidrogênio na planta e requerimentos de importação. A meta de mínimo suprimento é obtida mediante um procedimento gráfico iterativo, com estabelecimento aleatório de metas de consumo de gás.

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

Em 2003, El-Halwagi e colaboradores propuseram um procedimento gráfico não-iterativo para a determinação da meta de mínimo consumo de utilidade. Inicialmente as condições ótimas foram derivadas de uma formulação de programação dinâmica seguida de solução analítica para otimização paramétrica. Em seguida, os resultados foram empregados no desenvolvimento de uma representação gráfica de carga composta *versus* vazão, baseada na tecnologia *pinch*. Entretanto, o procedimento não considera a pureza da corrente de suprimento de hidrogênio (que afeta a localização do ponto *pinch*) e só pode ser utilizado para correntes puras, o

que dificilmente ocorre na prática. Diante disso, Sentjens e Kerkhof (2003) aplicaram o método gráfico aos dados reais de uma refinaria, estabelecendo o consumo de hidrogênio. Analisaram a sensibilidade do excesso de hidrogênio em função da pureza de uma determinada operação consumidora.

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

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

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

Zhao e colaboradores (2006) propuseram um método gráfico mais simples que os anteriores, com poucos cálculos, que pode ser utilizado na determinação da demanda mínima de hidrogênio em qualquer concentração; entretanto, assim como o de Alves e Towler (2002), requer um procedimento de tentativa-e-erro para localizar o ponto de ocorrência do *pinch*.

O método *pinch* é útil para propostas conceituais, contudo possui algumas limitações quando aplicados a sistemas reais, como, por exemplo, não levar em conta as pressões das correntes, assumindo que qualquer fonte possa ser alimentada para qualquer sumidouro, mesmo se houver pressão insuficiente. Cada uma das opções tecnológicas já desenvolvidas apresenta um comportamento próprio em termos dos seus resultados e custos. É preciso, entretanto, atender e contemplar as exigências e restrições dos procedimentos e sistemas existentes e, por isso, há necessidade de aprimoramento destas metodologias.

3. METODOLOGIA

3.1 Metodologia de Redes de Integração de Processos – Definição do problema

Este trabalho utiliza a metodologia desenvolvida por Manan e Foo (2003), relacionada à cascata de hidrogênio, para validar a ferramenta computacional desenvolvida. A descrição do procedimento é feita com base em dados de um estudo de caso abordado por Alves e Towler (2002), e reportado por Manan e Foo (2003). São resolvidos dois estudos de caso com o programa HYDROMIN, baseado na cascata de hidrogênio, visando estabelecer o mínimo consumo do sistema de gerenciamento.

Considerando o caso de uma refinaria hipotética, as informações necessárias para a utilização da metodologia, são extraídas a partir de dados de fontes e consumidores de hidrogênio. O método é análogo ao problema de síntese de redes de trocadores de calor. Os consumidores são processos que necessitam de hidrogênio e as fontes são correntes que contêm hidrogênio e podem ser usadas para alimentar os consumidores.

Cada processo consumidor requer uma corrente de gás, F_C , com uma pureza de hidrogênio, P_C . A fonte associada ao processo consumidor de hidrogênio tem o fluxo de gás F_S , e P_S . A Figura 1 ilustra um diagrama de processo consumidor de hidrogênio, incluindo a vazão de reciclo (F_R), e indicando os pontos representativos da fonte e do consumidor associados a estes. A vazão e a composição da corrente de entrada do reator representam a parte consumidora de hidrogênio deste processo, que é tratada como um bloco envolvido pelo retângulo tracejado da Figura 1, na refinaria hipotética de Alves e Towler (2002).

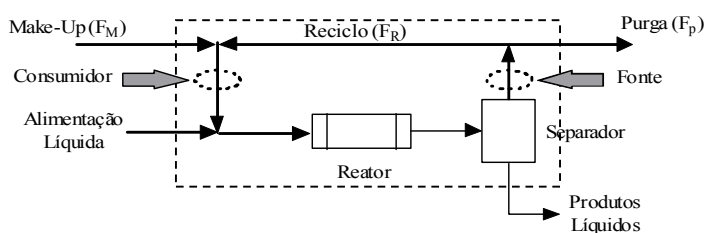


Figura 1. Representação das fontes e dos consumidores de hidrogênio nos processos que consomem hidrogênio (Hallale e Liu, 2001)

A fonte de hidrogênio nesse caso é representada pela corrente que eflui do separador. Os dados do consumidor e da fonte são determinados a partir de informações das correntes de *make-up*, de purga e de reciclo, obtidas de um balanço material. Sendo assim, a corrente que representa o consumidor é definida pelo balanço material da Equação 1, e a pureza do hidrogênio é dada pela Equação 2.

$$F_c = F_M + F_R \quad (1)$$

$$P_c = \frac{F_M P_M + F_R P_p}{F_c} \quad (2)$$

Em relação à fonte, as correntes são determinadas segundo as Equações 3 e 4.

$$F_s = F_p + F_R \quad (3)$$

$$P_s = P_p = P_R \quad (4)$$

onde F_M , F_R e F_p são as correntes de gás do *make-up*, reciclo e purga, respectivamente, e P_M , P_p e P_R são as purezas de hidrogênio do *make-up*, purga e reciclo, respectivamente.

A Figura 2 mostra a rede de hidrogênio do estudo de caso apresentado por Alves e Towler (2002) e utilizado para a resolução do diagrama de cascata de Foo e Manan (2006). Neste esquema, o consumo de hidrogênio fresco é de 277,20 mol/s, e existem quatro processos consumidores de hidrogênio: unidade de hidrocrackeamento (HCU), hidrotratamento de nafta (NHT), hidrotratamento de nafta craqueada (CNHT), e hidrotratamento de diesel (DHT). Consideram-se ainda duas facilidades para a produção de hidrogênio nesta rede: unidade de reforma catalítica (CRU) e unidade de reforma a vapor (SRU), as quais representam fontes internas, que requerem a maximização do seu uso. O suprimento de hidrogênio fresco contendo 5,0 % de impureza encontra-se disponível para este problema. Os dados limites para todas as fontes e sumidouros de hidrogênio são mostrados na Tabela 1. É importante destacar que os dados limites para a rede de hidrogênio não podem ser obtidos diretamente do diagrama do processo, tal como na Figura 1; o procedimento detalhado para extraí-los é apresentado em Alves e Towler (2002). A partir das correntes do sistema de distribuição, os dados das fontes e dos consumidores associados aos processos consumidores de hidrogênio foram calculados usando as Equações 1 a 4.

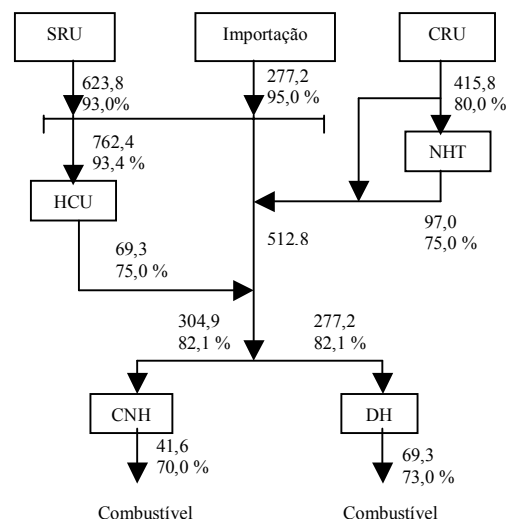


Figura 2. Rede de hidrogênio de refinaria: os dados representam a vazão total de gás, em mol/s, e a pureza do hidrogênio (mol %) (Alves e Towler, 2002, In: Foo e Manan, 2006)

A primeira etapa da cascata de hidrogênio é realizar um balanço intervalar do componente e determinar os consumidores e as fontes em cada nível de pureza (P_n), conforme a Tabela 1; na primeira coluna, estão os níveis de pureza arranjados em ordem decrescente. O número de intervalo de pureza (n) é definido pela Equação 5.

$$n = N_C + N_F - N_{DP} \quad (5)$$

onde N_C é o número de consumidores de hidrogênio, N_F o número de fontes de hidrogênio, e N_{DP} os níveis de pureza duplicados.

A coluna 2 da referida tabela relaciona a diferença de pureza entre os níveis, calculado de acordo com a Equação 6.

$$\Delta P = P_n - P_{n-1} \quad (6)$$

As colunas 3 e 4 da Tabela 1 contêm o somatório das vazões dos consumidores ($\sum_j F_{D,j}$) e das fontes ($\sum_i F_{S,i}$) em seus respectivos níveis de pureza. A vazão de consumo de hidrogênio é assumida como a que possui valor negativo, enquanto que a da fonte, como positivo. As vazões são somadas em cada nível para formar uma rede intervalar de vazão de hidrogênio ($\sum_j F_{D,j} + \sum_i F_{S,i}$, coluna 5); um resultado da soma com sinal negativo (-) representa um déficit no nível, caso contrário, o sinal positivo (+) representa um excesso (coluna 6).

Tabela 1. Balanço intervalar de hidrogênio (Manan e Foo, 2003)

Nº Coluna	1	2	3	4	5	6
Intervalo n	Pureza P_n (%mol)	ΔP (%mol)	$\sum F_{D,j}$ (mol/s)	$\sum F_{S,i}$ (mol/s)	$\sum F_{D,j} + \sum F_{S,i}$ (mol/s)	Fonte / Demanda
1	95,00					
2	93,00	2,00		623,80	623,80	Excesso
3	80,61	12,39	-2.495,00		-2.495,00	Déficit
4	80,00	0,61		415,80	415,80	Excesso
5	78,85	1,15	-180,20		-180,20	Déficit
6	77,57	1,28	-554,40		-554,40	Déficit
7	75,14	2,43	-720,70		-720,70	Déficit
8	75,00	0,14		1.940,50	1.940,50	Excesso
9	73,00	2,00		346,50	346,50	Excesso
10	70,00	3,00		457,40	457,70	Excesso
11	0,00	70,00				

É importante considerar tanto o balanço de vazão de hidrogênio quanto a pureza, de modo a atingir a verdadeira meta mínima de consumo de hidrogênio. O balanço de vazão de hidrogênio usando o método de cascata introduz o conceito de vazão cumulativa (F_C) de excesso (+) ou déficit (-). O diagrama de cascata de hidrogênio é iniciado estabelecendo uma vazão de hidrogênio fresco (F_{FH}) igual a zero, no primeiro estágio, como mostra a Figura 3. Com isso, a vazão de hidrogênio é somada ao primeiro nível de pureza, onde se observa que não há excesso e nem acúmulo. O resultado dessa soma é cascadeado para o segundo nível de pureza, onde há um excesso de 623,80 mol/s, gerando um acúmulo de mesmo valor. A partir desse excesso cumulativo, encontra-se somente o déficit cumulativo. Nota-se que a meta mínima será alcançada se levar em consideração o excesso ou o déficit de hidrogênio puro, sendo o produto do excesso ou déficit cumulativo de hidrogênio (F_C) e a diferença de pureza entre os níveis (ΔP). Segundo Manan e Foo (2003), o excesso de hidrogênio puro (+) significa que a sua pureza encontra-se maior que a necessária naquele intervalo. Por outro lado, o déficit de hidrogênio puro (-) significa uma insuficiência de pureza para a necessidade do intervalo.

A partir da Figura 3 observa-se a existência de intervalos com déficit de hidrogênio puro. Esse déficit significa que o hidrogênio fresco disponível é insuficiente, sendo uma consequência do fato de se ter assumido a vazão de hidrogênio (F_H) como nula. Por essa razão, hidrogênio fresco deverá ser adicionado para remover todos os déficits de hidrogênio puro, de tal modo que se viabilize a cascata. Na Figura 4, a vazão de hidrogênio fresco cumulativo ($F_{H,cum}$) em cada nível de pureza é obtida dividindo o excesso ou o déficit de hidrogênio puro cumulativo com a diferença entre a pureza de hidrogênio fresco (P_F) e o nível de pureza de interesse (P_n), como reportado pela Equação 7.

$$F_{H,cum} = \frac{\text{hidrogênio puro cumulativo}}{P_F - P_n} \quad (7)$$

Quando o valor da vazão $F_{H,cum}$ é negativo, significa que há hidrogênio fresco insuficiente e, caso positivo, o hidrogênio fresco está em excesso em um dado nível de pureza. Portanto, para permitir que todos os pontos do sistema de distribuição tenham hidrogênio fresco disponível, uma vazão (F_H) da mesma magnitude do maior valor absoluto dentre os valores negativos de $F_{H,cum}$ será fornecido ao maior nível de pureza, de acordo com a Figura 4. A adição dessa quantidade de hidrogênio fresco produz uma cascata viável, ou seja, onde o material puro cumulativo é sempre positivo ou, no mínimo, zero. Os resultados da análise de cascata de gás mostrados na Tabela 2 (GCT) definem a vazão mínima de hidrogênio fresco (F_F) e a vazão mínima de descarte (F_D), em 268,82 mol/s e 102,52 mol/s, respectivamente. Estes valores coincidem com os obtidos pelos métodos gráficos (El-Halwagi *et al.*, 2003, e Alves e Towler, 2002). O *pinch* é identificado no décimo nível (processo CNHT), na concentração de 70 %, e as vazões F_i e F_j representam os valores correspondentes aos processos fontes e sumidouros, respectivamente.

	$F_H = 0$	Material cumulativo Excesso/Deficit F_c	Material puro Excesso/Deficit	Material puro cumulativo	Vazão de Material fresco (mol/s) $F_{H,cum}$
$P_1 = 95$	0				
$\Delta P = 2$					
$P_2 = 93$	623,8	0,0 mol/s	0,00 mol/s	0,00 mol/s	
$\Delta P = 12,39$					
$P_3 = 80,61$	-2495	623,8 mol/s	7728,88 mol/s	7728,88 mol/s	537,1 mol/s
$\Delta P = 0,61$					
$P_4 = 80,00$	415,8	-1871,2 mol/s	-1141,4 mol/s	6587,48 mol/s	439,16 mol/s
$\Delta P = 1,15$					
$P_5 = 78,85$	-180,2	-1455,4 mol/s	-1673,71 mol/s	4913,77 mol/s	304,25 mol/s
$\Delta P = 1,28$					
$P_6 = 77,57$	-554,4	-1635,6 mol/s	-2093,57 mol/s	2820,27 mol/s	161,81 mol/s
$\Delta P = 2,24$					
$P_7 = 75,14$	-720,7	-2140 mol/s	-5321,7 mol/s	-2501,44 mol/s	-125,95 mol/s
$\Delta P = 0,14$					
$P_8 = 75$	1940,5	-2910,7 mol/s	-393,5 mol/s	-2894,93 mol/s	-144,75 mol/s
$\Delta P = 2$					
$P_9 = 73$	348,5	-970,2 mol/s	-1940,4 mol/s	-4835,34 mol/s	-219,78 mol/s
$\Delta P = 3$					
$P_{10} = 70,00$	457,4	-623,7 mol/s	-1871,1 mol/s	-6706,43 mol/s	-268,25 mol/s
$\Delta P = 70$					
$P_{11} = 0$		-166,3 mol/s	-1164,1 mol/s	-7870,83 mol/s	-82,85 mol/s

Figura 3. Diagrama de Cascata de Hidrogênio (Foo e Manan, 2003)

	$F_H = 268,25$	Material cumulativo Excesso/Deficit F_c	Material puro Excesso/Deficit	Material puro cumulativo
$P_1 = 95$	0			
$\Delta P = 2$				
$P_2 = 93$	623,8	268,70 mol/s	5,374 mol/s	5,37 mol/s
$\Delta P = 12,39$				
$P_3 = 80,61$	-2495	892,50 mol/s	110,58 mol/s	115,95 mol/s
$\Delta P = 0,61$				
$P_4 = 80,00$	415,8	-1602,50 mol/s	-9,78 mol/s	106,17 mol/s
$\Delta P = 1,15$				
$P_5 = 78,85$	-180,2	-1186,70 mol/s	-13,70 mol/s	92,47 mol/s
$\Delta P = 1,28$				
$P_6 = 77,57$	-554,4	-1366,90 mol/s	-17,44 mol/s	75,04 mol/s
$\Delta P = 2,24$				
$P_7 = 75,14$	-720,7	-1921,30 mol/s	-46,77 mol/s	28,27 mol/s
$\Delta P = 0,14$				
$P_8 = 75$	1940,5	-2641,99 mol/s	-3,59 mol/s	24,68 mol/s
$\Delta P = 2$				
$P_9 = 73$	348,5	-701,50 mol/s	-14,03 mol/s	10,65 mol/s
$\Delta P = 3$				
$P_{10} = 70,00$	457,4	-354,99 mol/s	-10,65 mol/s	$\approx 0,0$ mol/s
$\Delta P = 70$				
$P_{11} = 0$		-102,4 mol/s	-71,68 mol/s	71,68 mol/s

Figura 4. Diagrama de Cascata de Hidrogênio (Manan e Foo, 2003)

Tabela 2. Cascata de gás para a integração de hidrogênio (Manan e Foo, 2003)

Intervalo n	Pureza P_n (%mol)	$\sum F_{D,j}$ (mol/s)	$\sum F_{S,i}$ (mol/s)	$\sum F_{D,j} + \sum F_{S,i}$ (mol/s)	F_C (mol/s)	Excesso Hidrogênio Puro (mol/s)	Excesso Hidrogênio Puro cumulativo (mol/s)
1	95,00				268,82		
2	93,00		623,80	623,80	268,82	5,37	5,37
3	80,61	2.495,00		-2.495,00	892,62	110,60	115,97
4	80,00		415,80	415,80	-1.602,38	-9,77	106,20
5	78,85	-180,20		-180,20	-1.186,58	-13,64	92,55
6	77,57	-554,40		-554,40	-1.366,78	-17,50	75,06
7	75,14	-720,70		-720,70	-1.921,18	-46,68	28,37
8	75,00		1.940,50	1.940,50	-2.641,88	-3,70	24,67
9	73,00		346,50	346,50	-701,38	-14,03	10,65
10	70,00		457,40	457,70	-354,88	-10,65	0,00
11	0,00				102,52	71,76	71,76

Este método foi implementado computacionalmente em linguagem FORTRAN 90/95. O programa computacional considera apenas a existência de processos consumidores de hidrogênio, razão pela qual devem ser fornecidas as informações da purga e das correntes de *make-up*. Com isso, os dados das fontes e dos consumidores são calculados automaticamente, usando as Equações 1 a 4. A partir da entrada conveniente de dados, o código computacional desenvolve a cascata e fornece a vazão mínima de hidrogênio fresco e a vazão de hidrogênio descartado para a queima e/ou como combustível. O ponto *pinch* também é fornecido e a pureza onde este ocorre. A Figura 5 esquematiza a estrutura algorítmica do programa HYDROMIN, utilizado para resolução dos estudos de caso testados neste trabalho.

A primeira etapa do algoritmo automático permite ao usuário selecionar o tipo de informação de entrada para a execução da cascata: a opção 1, ou leitura 1, indica que o usuário deve entrar com os valores de concentração e vazão das fontes e sumidouros. Já a opção 2 (leitura 2), deve ser selecionada caso se disponha das vazões de *make-up*, purga e reciclo, de modo que o programa automaticamente fornece as informações relativas às fontes e aos sumidouros, conforme reportado na Figura 1. Na etapa seguinte, o programa realiza a ordenação decrescente das concentrações de hidrogênio e, logo após, um balanço intervalar de hidrogênio é executado para a verificação dos pontos de déficit/excesso. Posteriormente, a cascata é iniciada com uma quantidade nula de hidrogênio. Após a realização de todas as etapas que compõem a cascata, conforme descrito na metodologia, verifica-se se há hidrogênio suficiente para alimentação das operações. Isso é observado através da vazão de material fresco. O fato de uma das vazões apresentar valor negativo indica um ponto deficitário de hidrogênio, situação no qual é eliminado introduzindo-se a vazão necessária; esta corresponde ao valor absoluto da vazão mais negativa de material fresco, garantindo a eliminação de todos os déficits. Essa nova vazão é introduzida no início das operações e uma nova cascata é realizada, descartando qualquer inviabilidade. Por fim, a última etapa fornece a vazão mínima do consumo de hidrogênio, a vazão de descarte, e o ponto de *pinch*, caso exista.

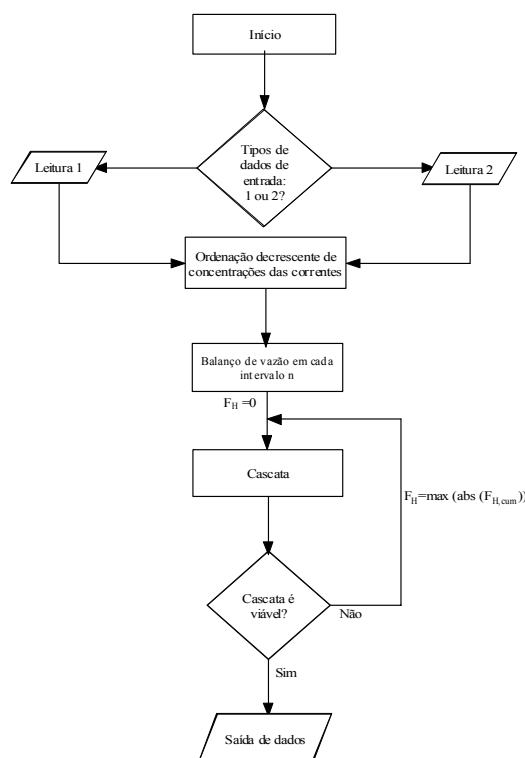


Figura 5. Algoritmo de cálculo do programa HYDROMIN

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo de Caso 1

A Tabela 3 apresenta os dados limites das fontes e sumidouros de hidrogênio representativos dos processos de uma refinaria. Neste estudo, utilizou-se uma qualidade de hidrogênio inferior em relação ao adotado por Foo e Manan (2006), ou seja, de 99,50 %; essa qualidade afeta também a pureza disponível de hidrogênio importado. O problema original reporta uma qualidade de 99,90 %. Desse modo, o problema dispõe de 7 consumidores e 8 fontes, e os resultados obtidos com o programa HYDROMIN são mostrados na Tabela 4. O mínimo consumo de hidrogênio na rede é de 126,95 mol/s, a vazão de descarte de 92,70 mol/s, e o *pinch* ocorre na pureza de 98,30%.

Tabela 3. Dados limites do estudo de caso da rede de hidrogênio (adaptado de Foo e Manan, 2006)

Sumidouros SK _j	Vazão	Pureza
j	F _j (mol/s)	P _j (mol%)
1	120,00	99,50
2	27,80	98,60
3	80,00	97,50
4	60,00	97,50
5	100,00	97,00
6	150,00	90,00
Fontes SR _i	Vazão	Pureza
i	F _i (mol/s)	P _i (mol%)
1	80,00	98,30
2	75,00	85,00
3	28,55	96,00
4	80,00	95,00
5	120,00	90,00
6	40,00	98,30
7	80,00	97,50
Suprimento fresco	a ser determinada	99,50

Tabela 4. Resultados do estudo de caso da rede de hidrogênio

Pureza (%)	Fc (mol/s)	Excesso hidrogênio puro (mol/s)	Excesso cumulativo hidrogênio puro (mol/s)
	126,95		
99,50			
98,60	6,95	0,06	0,06
98,30	-20,85	-0,06	0,00
97,50	99,15	0,79	0,79
97,00	39,15	0,20	0,99
96,00	-60,85	-0,61	0,38
95,00	-32,30	-0,32	0,06
90,00	47,70	2,38	2,44
85,00	17,70	0,88	3,33
0,00	92,70	78,79	82,12

4.2 Estudo de Caso 2

Em outro problema, definido por Sentjens e Kerkhof (2003), são utilizadas informações de uma refinaria real. As informações de vazão e pureza de hidrogênio são apresentadas para correntes de *make-up*, purga e reciclo. Os

processos consumidores são DHT, JHT, NHT e IS4, enquanto que a fonte é o processo CCR, de acordo com a Tabela 5. As referidas operações não são definidas no trabalho original, tendo, portanto, a única função de identificar as fontes e os sumidouros de hidrogênio.

Tabela 5. Dados de processos de uma refinaria (Sentjens e Kerkhof, 2003)

Processo	Make-up		Purga		Reciclo
	Vazão (Nm ³ /h)	Pureza H ₂ (% vol.)	Vazão (Nm ³ /h)	Pureza H ₂ (% vol.)	Vazão (Nm ³ /h)
DHT	13.345,80	75,70	10.159,80	70,00	1.840,80
JHT	10.207,00	75,00	5.097,60	65,00	4.248,00
NHT	14.254,40	71,40	7.729,00	60,00	4.236,20
IS4	47,20	75,00	-	-	-
CCR			27.730,00	75,00	

Os dados de processo obtidos de Sentjens e Kerkhof (2003) foram utilizados para geração da meta de mínimo consumo para o caso em que a corrente de suprimento fresco possui uma qualidade de 77%. A saída de resultados mostrada pelo programa HYDROMIN dispõe as informações de acordo com a Tabela 6. O mínimo consumo de hidrogênio fresco requerido para este problema é de 69,03 Nm³/h, e o *pinch* se encontra na pureza de 75 % entre a fonte JHT e o sumidouro NHT. Esses resultados indicam que a refinaria possui um balanço bastante equilibrado de distribuição de hidrogênio e o reúso de correntes internas à rede já é realizado de forma eficaz.

Tabela 6. Resultados gerados pelo programa HYDROMIN para o estudo de caso 2

P (% vol.)	Fc (Nm ³ /h)	Excesso hidrogênio puro (Nm ³ /h)	Excesso cumulativo hidrogênio puro (Nm ³ /h)
	69,03		
77,00			
	69,03	1,37	
75,01			1,37
	-15.117,57	-1,37	
75,00			0,00
	12.565,23	369,26	
72,06			369,26
	-1.889,77	-38,95	
70,00			330,31
	10.110,83	505,54	
65,00			835,85
	19.456,43	405,94	
62,91			1.241,79
	13.765,83	401,08	
60,00			1.642,87
	25.731,03	15.438,62	
0,00			17.081,49

5. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo apresentar um procedimento algorítmico a partir de uma ferramenta computacional, denominada HYDROMIN, que determina a meta de mínimo consumo de hidrogênio em uma refinaria e localiza o *pinch* da rede. Foram testados estudos de caso envolvendo dados da literatura. Em linhas gerais, o programa mostra-se flexível, atendendo à necessidade de se estabelecer as metas de consumo mínimo de hidrogênio para diferentes cenários minimizando o consumo externo (importação) desta utilidade, tendo possivelmente reflexos nos custos. Como próximas etapas para este trabalho, pretende-se estender a aplicação do problema para a consideração de sistemas de purificação de hidrogênio, contribuindo para minimizar o encargo de sua aquisição, além de considerar modelos de custos para as propostas levantadas.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao PRH/ANP/MCT, através do PRH-13, pelo suporte financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- ALMUTLAQ, A.M.; KAZANTZI; EL-HALWAGI, M.M. An algebraic approach to targeting waste discharge and impure fresh usage via material recycle/reuse networks. **Clean Technology Environmental Policy**. v. 7, p. 294-305, 2005.
- ALVES, J.J. **Analysis and design of refinery hydrogen distribution systems**. Ph.D. Thesis, UMIST, Dept. of Process Integration. Manchester. September, 1999. *Apud* ALVES, J.J.; TOWLER, G.P. Analysis of refinery hydrogen distribution systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 41, p. 5759-5769, 2002.
- ALVES, J.J.; TOWLER, G.P. Analysis of refinery hydrogen distribution systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 5759-5769, 2002.
- BANDYOPADHYAY, S. Source composite curve for waste reduction. **Chemical Engineering Journal**. v.125, p. 99-110, 2006.
- EL-HALWAGI, M.M.; GABRIEL, F.; HARELL, D. Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 4319-4328, 2003.
- FOO, D.C.Y.; MANAN, Z.A. Setting the minimum utility gas flowrate targets using cascade analysis technique. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 45, p. 5986-5995, 2006.
- HALLALE, N.; LIU, F. Refinery hydrogen management for clean fuels production. **Advances in Environmental Research**. v. 6, p. 81-86, 2001.
- LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. The pinch design method of heat exchanger networks. **Chemical Engineering Science**. v. 38 (5), p. 745-763, 1983.
- MANAN, Z. A.; FOO, D. C. Y., Setting Targets for Water and Hydrogen Networks Using Cascade Analysis, In: AICHE ANNUAL MEETING, São Francisco, CA: 2003. **Proceedings of AIChE Annual Meeting**. 2003.
- MANN, J. G.; LIU, Y. A. **Industrial water reuse and wastewater minimization**. USA: McGraw-Hill, 1999.
- SENTJENS, J.; KERKHOF, F. Consider validating process data to develop realistic hydrogen balances. **Hydrocarbon Processing**. p. 42-44, July, 2003.
- TOWLER, G. P.; MANN, R.; SERRIERE, A. J-L. *et al.* Refinery hydrogen management: cost analysis of chemically-integrated facilities. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 35(7), p. 2378-2388, 1996.
- ZHAO, Z.; LIU, G.; FENG, X. New graphical method for the integration of hydrogen distribution systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.45, p. 6512-6517, 2006.

ANALYSIS OF HYDROGEN DISTRIBUTION NETWORKS IN OIL REFINERIES USING PROCESS INTEGRATION

In the past, the hydrogen availability was not a great problem for the refineries, and its burning was usual. Currently, the trend of the oil refining industry is an increase of the hydrogen demand as utility in the refining processes. The hydrogen demand in a refinery is established by its network of distribution, composed by hydrogen-consuming processes, as the hydrocracking, the hydrotreating and the isomerization, and its hydrogen-producing processes, as the catalytic reforming. The increase in the demand is related with ambient limitations and product specifications concerning the sulfur content in fuels, contributing for a highest necessity of hydrotreating. Also, the trend of processing heavier oils raise the necessity of the hydrocracking, willing to obtain more valuable products. On the other hand, the control on aromatical content in the gasoline limits the catalytic reforming operations, traditional hydrogen source for the refining processes. So, one better management of the distribution network refinery becomes necessary. The chemical processes integration has been a support for the development of systematic methodologies for the evaluation of hydrogen sources. The hydrogen pinch technology is the base of a procedure that establishes the economic use, the processes incomes and the capital investment, results in practical and economically viable solutions, and that used to meet new fuel specifications required for the refineries. The objective of this work is to present and to apply an algorithmic procedure, that establishes excellent connections between hydrogen sources and sinks, for the synthesis of distribution networks in refineries, leading to recycle and reuse in the plant. Examples of literature based in the hydrogen cascade diagram are used, that incorporates concepts of the pinch technology, to illustrate the applicability of the proposed technique.

keywords: Hydrogen Distribution Networks, Process Integration, Hydrogen Pinch

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.