

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO

AUTORES:

Joana L. Borges¹, Eduardo M. Queiroz¹, Fernando L. P. Pessoa^{1*}

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química – Departamento de Engenharia Química, Av. Horácio Macedo, 2030, CT, Bl. E, Cidade Universitária, 21941-909, Rio de Janeiro - RJ, Brasil

* pessoa@eq.ufrj.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

DIAGRAMA DE FONTES DE HIDROGÊNIO

Abstract

Traditionally, there are an excess of hydrogen at refineries, since the produced quantity is always greater than the amount consumed. This excess is used to supplement the fuel system or is directly burned in flares. Typically, the hydrogen comes from by-product process streams, the output of hydrogen-consuming processes in lower purity, the production of hydrogen from natural gas or naphtha or importation of external plants. With the increasing need of hydrogen in treatments processes and new technologies, and with the decrease of production resulting from the production of gasoline with low levels of aromatics becomes increasingly necessary to supplement the hydrogen. As the world live a moment that most of the refineries have not been in the situation of excess hydrogen, is essential to search for efficient solutions that lead from the condition of deficiency (so that the operation and profit of the refinery are limited by the mass balance of this compound) to the state of import or in situ production.

The identification of targets for minimum consumption of hydrogen in a distribution network of this compound is important to establish the minimum flow required by the refinery, helping the synthesis of a new network and the efficiency of an existing one. With this analysis, it is possible to obtain quantitative information on the distribution network and the location of bottlenecks in the system. If the system is operating at or near minimum supply it, the network can operate at maximum efficiency without violating any of the restrictions imposed by the requirements of the processes of hydrogen consumers.

This work shows the Hydrogen Sources Diagram (HSD) as an alternative to identify the target of minimum consumption of hydrogen in petroleum refineries with simultaneous synthesis of the network according to the target set. With this, it is aimed a reduction of waste, of demand for imports and of pollutants emission, allowing an improvement in financial performance of the plant. The HDS improves the distribution of hydrogen without a high investment which, in many cases it is not economically justified. The great advantage of this method lies in its simplicity, coupled with the easiness of development from manual calculations. The procedure is described in detail with a case study involving a hypothetical refinery used in the literature by other authors as a way of demonstrating the breadth of the tool developed. The results are satisfactory and in addition the network generated can easily be evolved to meet the restrictions of the plant.

Since hydrogen is also used in the manufacture of chemicals, production of ammonia and methanol, processing of metals, in the food industry and in electronic applications, besides potentially as automotive fuel, it is expected that in future the methodology can be easily adapted and widely used in plants for the production of hydrogen for energy purposes and other uses.

Introdução

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

teores de aromáticos, passa a ser cada vez mais necessária a suplementação de hidrogênio (BEALING e HUTTON, 2002).

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

Inicialmente, haviam análises realizadas internamente por empresas processadoras de petróleo relacionando-se com a aplicação de tecnologias específicas, ao invés de analisar o problema global de distribuição (ALVES e TOWLER, 2002). A partir da década de 2000, muitos trabalhos já desenvolvidos para integração mássica em redes de água foram adaptados visando otimização do uso de hidrogênio.

Muitos desses trabalhos são baseadas em métodos gráficos onde o estabelecimento da meta de mínimo suprimento é obtida, em alguns casos, mediante o estabelecimento aleatório de metas de consumo de gás (ALVES e TOWLER, 2002; EL-HALWAGI *et al.*, 2003; BANDYOPADHYAY, 2006; ZHAO *et al.* 2006). A partir dessas idéias iniciais, foram desenvolvidos métodos algébricos como adaptações dos métodos gráficos (MANAN E FOO, 2003; ALMUTLAQ *et al.* 2005; FOO E MANAN, 2006). Também métodos de otimização baseado em superestruturas ou procedimentos algébricos lineares, agregando diversas restrições (HALLALE E LIU, 2001; PILLAI E BANDYOPADHYAY, 2007; FONSECA *et al.* 2008).

Neste trabalho apresenta-se o Diagrama de Fontes de Hidrogênio como uma ferramenta de Integração de Processos para a análise de metas de mínimo consumo de hidrogênio acoplada a um procedimento de síntese da rede. O DFH é uma extensão do procedimento Diagrama de Fontes de Água (DFA) apresentado por Castro *et al.* (1999), e posteriormente estendido por Gomes *et al.* (2007).

Metodologia

Primeiro passo: fazer mapeamento e montar Tabela de Oportunidades → Inicialmente, deve-se fazer um mapeamento dos processos consumidores e fontes de hidrogênio na refinaria. Em seguida, monta-se uma Tabela de Oportunidades com as informações de vazões e concentrações extraídas desse mapeamento. Conforme explicado em Mirre *et al.* (2008), em geral, as vazões de *make-up*, reciclo e purga do balanço material da rede precisam ser manipuladas para representarem efetivamente os valores de entrada e saída dos processos.

Segundo passo: classificar as operações e calcular a transferência de massa → Todos os processos consumidores de hidrogênio têm sua vazão reduzida ao longo da operação, uma vez que há consumo tanto de hidrogênio quanto de contaminantes nestas operações. As redes gasosas distinguem-se de redes de água, pois nestas, em geral, a perda ocorre por processos de evaporação e não por reação. Em redes aquosas, sempre é possível considerar uma vazão de água isenta de contaminantes.

Em redes de distribuição de hidrogênio, divide-se, pois, cada operação em duas, sendo uma atravessada por uma corrente de vazão constante e a outra de perda (consumo pelo processo). Para proceder a divisão das operações basta considerar a primeira operação com vazão idêntica à operação de saída original e a segunda com vazão igual à subtração da vazão de entrada com a vazão de saída originais. As concentrações não sofrem nenhum tipo de alteração.

Um processo com vazão de entrada F_e e composição P_e que gere uma corrente de saída com concentração P_s e vazão F_s pode ter a massa transferida calculada através da Equação 1.

$$\Delta H = F_e P_e - F_s P_s \quad (1)$$

Terceiro passo: definir os intervalos de % em mol de hidrogênio no processo→O DFH é construído a partir de intervalos de concentração limitados pela concentração das fontes externas de hidrogênio e as concentrações de entrada e saída das operações consumidoras. As concentrações de entrada e saída das correntes em cada operação definem um intervalo de concentração. Limita-se o diagrama com a fonte de maior concentração de hidrogênio (em geral a fonte de importação). Em seguida as fontes internas de hidrogênio (com concentrações iguais às de entrada e saída das operações) são arrumadas de forma decrescente em concentração, definindo os intervalos de concentração.

Quarto passo: representar as operações no diagrama →Cada operação é representada por uma seta, partindo da respectiva concentração de entrada para sua saída. A identificação da operação e sua vazão limite são apresentadas em duas colunas no lado esquerdo do diagrama.

Quinto passo: calcular a massa de hidrogênio transferida nos intervalos do diagrama em cada operação →Em seguida, é calculada a quantidade de hidrogênio que deve ser transferida (reação) em cada operação em cada intervalo. O procedimento é baseado na hipótese de carga constante de hidrogênio reagido em cada processo.

Sexto passo: identificar as fontes disponíveis em cada intervalo→Em cada intervalo é preciso inicialmente identificar todas as possíveis fontes de hidrogênio. Essas fontes podem ser tanto primárias (externas) quanto provenientes de outras operações localizadas em intervalos anteriores (internas). As operações classificadas como perdas são fontes internas de hidrogênio apenas para a própria operação, não sendo contadas como fonte interna após seu intervalo de concentração final.

Sétimo passo: calcular a vazão de hidrogênio em cada operação em cada intervalo→São respeitadas as regras heurísticas aplicadas no DFA (GOMES *et al.*, 2007): prioridade de uso de fontes internas antes de fontes externas; prioridade de uso de correntes menos concentradas em hidrogênio antes de correntes mais concentradas; transferência da máxima quantidade possível de massa em um intervalo; para operações presentes em mais de um intervalo, ao mudar de intervalo, a corrente deve continuar o fluxo através da mesma operação até o final; essa heurística evita divisão de operações.

O cálculo da vazão requerida da fonte p pela operação k , no intervalo de concentração i pode ser realizado com o auxílio das Equações 2 (relativa às fontes externas) e 3 (relativa às fontes internas).

$$F_{pki}^e = \frac{\Delta H_{ki} - \sum_{j=1}^{N_{fin,i}} (F_{jki}^i [P_{fi} - P_{ij}])}{P_{fi} - P_{ep}} \quad (2)$$

$$F_{pki}^i = \frac{\Delta H_{ki} - \sum_{j=p-1}^p (F_{jki}^i [P_{fi} - P_{ij}])}{P_{fi} - P_{ep}} \quad (3)$$

onde: F_{pki}^e é a vazão requerida da fonte externa p pela operação k no intervalo i ; F_{pki}^i é a vazão requerida da fonte interna p pela operação k no intervalo i ; ΔH_{ki} é a quantidade de hidrogênio que precisa ser transferida na operação k no intervalo i ; F_{jki}^i é a vazão utilizada da fonte j pela operação k no intervalo i ; P_{fi} é a concentração final do intervalo i , P_{ij} é a concentração na qual a fonte j é usada no intervalo i ; P_{ep} é a concentração da fonte externa p ; $N_{fm,i}$ é o número de fontes internas disponíveis no intervalo i . A parcela do somatório em ambas as equações representa a quantidade de hidrogênio já transferida pelas fontes internas, na operação k no intervalo i , que têm preferência sobre as demais fontes.

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

Resultados e Discussão

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

Os limites operacionais da planta podem ser encontrados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Limites operacionais das unidades consumidoras de hidrogênio (ALVES e TOWLER, 2002)

Processo	Make-up		Purga		Reciclo
	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H ₂)	Vazão (mol/s)	Composição (mol %H ₂)	Vazão (mol/s)
HCU	762.4	93.36	69.3	75.00	1732.6
NHT	138.6	80.00	97.00	75.00	41.6
DHT	277.2	82.14	69.3	73.00	277.2
CNHT	304.9	82.14	41.6	70.00	415.8

Tabela 2: Limites operacionais das unidades produtoras de hidrogênio (ALVES e TOWLER, 2002)

Suprimento H ₂	Vazão operacional (mol/s)	Vazão máxima (mol/s)	Composição (mol %H ₂)
SRU	623.8	623.8	93.00
CRU	415.8	415.8	80.00
importação	277.2	346.5	95.00

A Tabela 3 representa a Tabela de Oportunidades do problema já com a classificação das operações realizadas segundo o **passo 2**.

Tabela 3: Tabela de Oportunidades com classificação das correntes conforme metodologia proposta

Operação	F (mol/s)	P _E (mol %H ₂)	P _S (mol %H ₂)	Tipo
1	1801,19	80,61	75,00	Vazão constante
1'	693,81	80,61	75,00	Perda
2	138,6	78,85	75,00	Vazão constante
2'	41,6	78,85	75,00	Perda
3	346,5	77,57	73,00	Vazão constante
3'	207,9	77,57	73,00	Perda
4	457,4	75,14	70,00	Vazão constante
4'	263,3	75,14	70,00	Perda
SRU	623,8		93,00	Fonte
CRU	415,8		80,00	Fonte
Importação	346,5		95,00	Fonte

A Figura 1 apresenta todas as vazões calculadas para cada operação em cada intervalo (**passo 7**). Os valores da quantidade de hidrogênio que deveria ser transferido em cada operação em cada intervalo (**passo 5**) podem ser identificados entre parênteses em cada intervalo acima da respectiva operação.

É empregado reuso de hidrogênio da operação 1 nas operações 3, 3' e 4 (representado pelo círculo), reuso de hidrogênio da operação 2 na operação 4 (representado pelo triângulo) e reuso de hidrogênio da operação 3 nas operações 4 e 4' (representado pelo quadrado).

São requeridos 174 mol/s de uma corrente de importação de hidrogênio a 95,00 mol% H_2 . As demais correntes estritamente fontes disponíveis (correntes a 80,00 e 93,00 mol% H_2) foram utilizadas totalmente.

No processo original o consumo de importação a 95,00 mol % H_2 era de 277,2 mol/s. Isto significa uma redução de cerca de 37 % no consumo de hidrogênio.

Todos os métodos descritos na literatura reportam um mínimo consumo de hidrogênio de 268,82 mol/s da corrente a 95,00 mol% H_2 . Verifica-se, pois, uma diminuição comparativa de cerca de 35% no hidrogênio consumido no processo.

Síntese da rede de distribuição de hidrogênio

A partir do DFH construído na Figura 1, é possível facilmente propor um fluxograma que atenda ao mínimo consumo determinado. A mistura de correntes cria uma nova corrente, capaz de promover a mesma transferência de massa, com concentração menor ou igual que a máxima concentração de entrada permitida na unidade. A construção do fluxograma se dá, pois, pela mistura de todas as correntes fontes necessárias para determinada operação antes da entrada da mesma conforme a Figura 2.

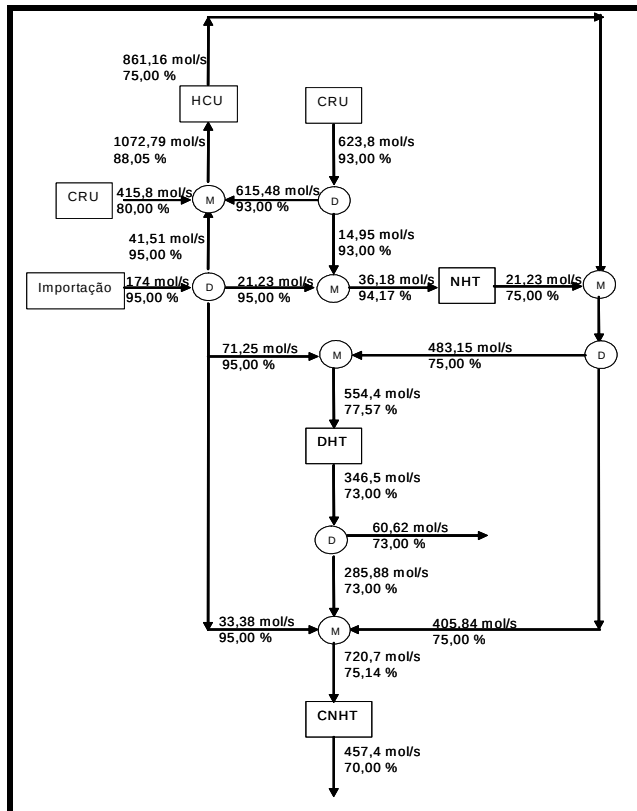


Figura 2: Fluxograma do processo para mínimo consumo de hidrogênio importado

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

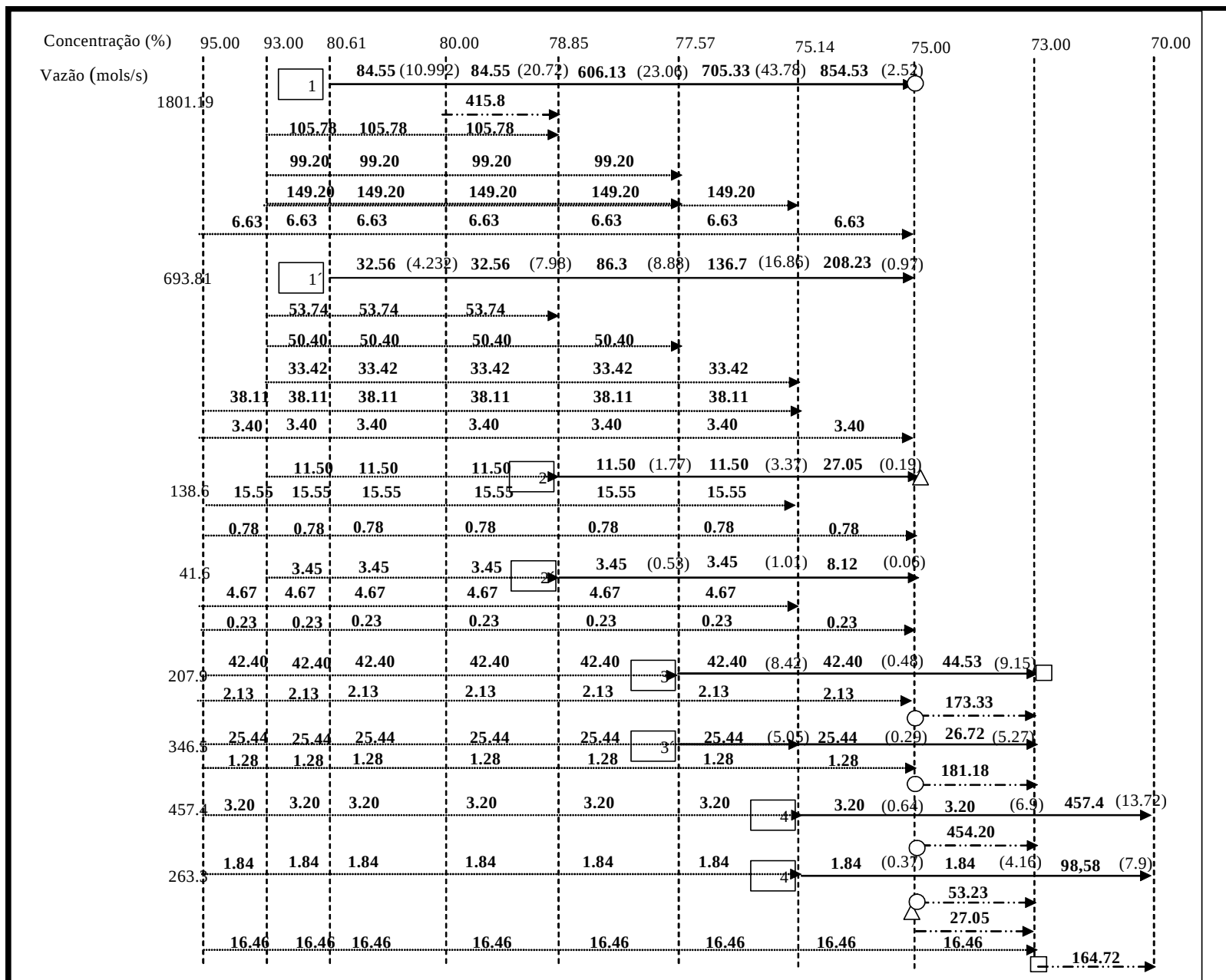


Figura 1: Diagrama de Fontes de Hidrogênio

Evolução das redes

A proposta do fluxograma da Figura 2 é a rede sintetizada pelo DFH. Entretanto, tal rede esbarra na restrição de manutenção da pressão parcial de entrada das operações.

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

Para a manutenção da pressão parcial na entrada da operação é preciso manter constante a pressão total da corrente e sua composição. Logo, a pressão parcial da corrente pode ser ajustada através da adição de uma corrente de gás inerte (por exemplo, nitrogênio) na mesma pressão do sistema até o ajuste adequado da composição. Outra possibilidade para a manutenção da pressão parcial na entrada das operações é a inclusão de reciclos internos às operações.

A opção pela inclusão de uma corrente de inerte não provoca alterações significativas no fluxograma da Figura 2, uma vez que a presença do inerte não interfere a transferência de hidrogênio na operação. Entretanto, a opção pela inclusão de correntes de reciclo nas operações provoca alteração no fluxograma e modificação no consumo de hidrogênio requerido. Isso se deve ao fato de que o aumento da vazão de hidrogênio e de contaminantes na entrada da operação implica aumento na transferência de hidrogênio e de contaminantes nesta operação. Ocorre, portanto, nesta situação aumento do consumo de hidrogênio importado.

Outras restrições podem ser facilmente atendidas com a evolução da rede.

Conclusões

Neste trabalho apresenta-se uma metodologia de análise para cálculo da meta de mínimo consumo de hidrogênio em refinarias de petróleo chamada **Diagrama de Fontes de Hidrogênio**. Diferentemente de outras técnicas, o Diagrama de Fontes de Hidrogênio considera a presença de múltiplos contaminantes no processo, entretanto sua participação não é relevante, porque os cálculos são feitos estritamente com base na concentração de hidrogênio.

Foram obtidos bons resultados em relação às propostas da literatura com vantagem de grande facilidade de síntese da rede com o DFH. Com as redes propostas por outros métodos apresentando comportamento econômico similar, é, pois, justificável a preferência pelo Diagrama de Fontes de Hidrogênio.

Diversas lacunas podem ser preenchidas para o aprimoramento da metodologia. Caso as composições totais das correntes estejam disponíveis, a aplicação do DFH conforme metodologia de multicontaminantes será objeto de um estudo posterior mais detalhado. Além disso, pretende-se estender a metodologia para as demais aplicações nas quais o hidrogênio se faz presente, como na síntese de amônia, no tratamento de metais e em finalidades energéticas.

Agradecimentos

E.M. Queiroz e F.L.P. Pessoa agradecem ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- 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.; 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.
- BEALING, C.; HUTTON, D. "Hydrogen-Pinch analysis: widely used to reduce utility costs, pinch analysis can also help manage hydrogen at refineries and petrochemical complexes ". *Chemical Engineering*. v. 109, no. 5, p. 56-61, 2002.
- CASTRO, P., MATOS, H., FERNANDES, M.C., PEDRO NUNES, C., "Improvements for mass-exchange networks design", *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 1649-1665, 1999.
- 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.
- FONSECA, A.; SÁ, V.; BENTO, H.; TAVARES, M. L. C.; PINTO, G.; GOMES, L. A. C. N. "Hydrogen distribution network optimization: a refinery case study". *Journal of Cleaner Production*. v. 16, p.1-9, 2007. [doi:10.1016/j.jclepro.2007.11.003](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.11.003)
- 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.
- GOMES, J.F.S.; QUEIROZ, E.M.; PESSOA, F.L.P. "Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant". *Journal of Cleaner Production*. v. 15, p. 474-485, 2007.
- HALLALE, N.; LIU, F. "Refinery hydrogen management for clean fuels production". *Advances in Environmental Research*. v. 6, p. 81-86, 2001.
- MANAN, Z. A.; FOO, D. C. Y. "Setting targets for water and hydrogen networks using cascade analysis". In: AIChE ANNUAL MEETING. San Francisco, 2003.
- MIRRE, R. C. ; BORGES, J. L. ; SANTOS, J. P. L. ; QUEIROZ, E. M. ; PESSOA, F. L. P. P. . "Análise de redes de distribuição de hidrogênio em refinarias através da técnica de integração de processos". *Petro&Química*, 306, ago. 2008.
- PILLAI, H. K.; BANDYOPADHYAY, S. "A rigorous targeting algorithm for resource allocation networks". *Chemical Engineering Science*. v. 62, p. 6212-6221, 2007.
- 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.