



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Josenilton de Figueiredo Romão

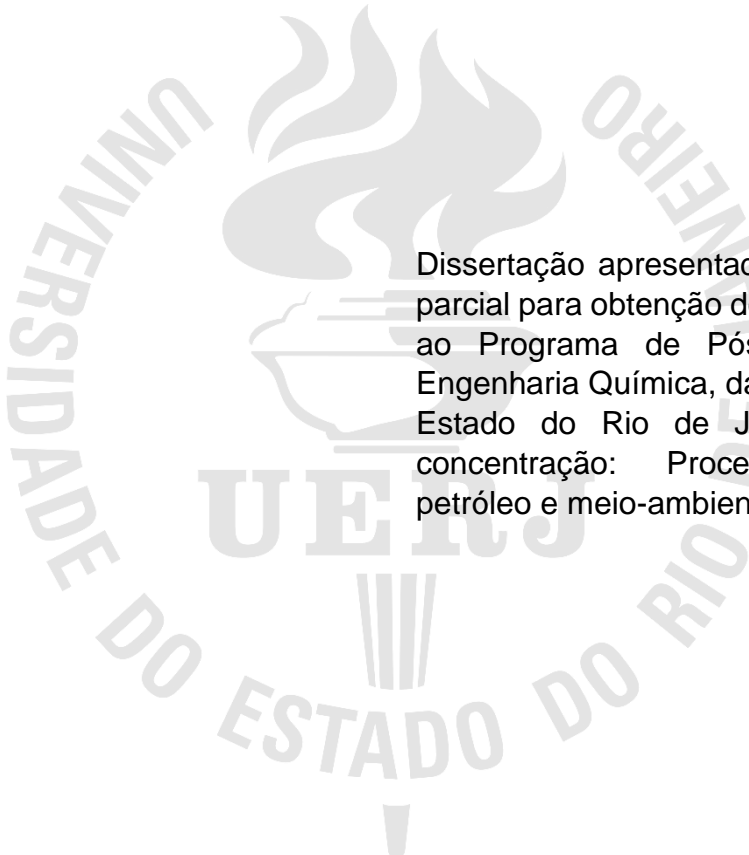
**Otimização de um complexo de produção de
gás de síntese a partir de gás natural**

Rio de janeiro

2020

Josenilton de Figueiredo Romão

**Otimização de um complexo de produção de gás
de síntese a partir de gás natural**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos químicos, petróleo e meio-ambiente.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

R761 Romão, Josenilton de Figueiredo.
Otimização de um complexo de produção de gás de síntese a partir de gás natural. – 2020.
186 f.

Orientadora: André Luiz Hemerly Costa
Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Gás natural – Teses. 2. Modelos matemáticos – Teses. 3. Processos químicos – Teses. 4. Engenharia química – Teses. I. Costa, André Luiz Hemerly. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 665.612

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Josenilton de Figueiredo Romão
Assinatura

20/02/2020
Data

Josenilton de Figueiredo Romão

**Otimização de um complexo de produção de gás
de síntese a partir de gás natural**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos químicos, petróleo e meio-ambiente.

Aprovada em 20 de fevereiro de 2020

Banca examinadora:



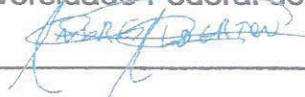
Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa (Orientador)

Instituto de Química – UERJ



Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. André Luis Alberton

Instituto de Química – UERJ



Dr. Marcus Vinicius de Oliveira Magalhães

Petróleo Brasileiro S.A.

Rio de Janeiro

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha amada esposa, Tatiane, por todas as vezes que ela precisou preencher minha ausência na árdua tarefa de educar a nossa filha, por compreender a minha ausência nas fotos das festas de aniversário que eu não pude ir e aproveitar para pedir-lhe desculpas por todas as vezes que ela se sentiu sozinha, mesmo eu estando por perto.

À minha querida filha, Sara, por compreender todas as vezes que não brincamos juntos e por todas as lições de casa em que não pude ajudá-la para poder me dedicar à conclusão desse trabalho. Espero que fique em sua memória a dedicação aos estudos.

Ao meu avô, Waldemir, que me criou e educou. Sempre serei grato pela contribuição na minha formação como pessoa.

Ao meu orientador, André Hemerly, por toda atenção e apoio. William Ward disse que “o grande professor é aquele que inspira”, e com certeza você é uma de minhas fontes de inspiração. Muito obrigado por tudo.

Aos professores, André Alberton e Argimiro Secchi, e ao colega de trabalho, Marcus Vinicius, por aceitarem o convite para participar dessa banca examinadora.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro, por sempre fazer parte da minha caminhada rumo a ser um ser humano melhor.

À Petrobras por promover e incentivar meu desenvolvimento profissional e pessoal, em especial ao meu antigo gerente, Anderson José Rangel de Oliveira, e ao meu atual, Rômulo César Gois Borba Melo, por terem sido extremamente compreensivos sempre que precisei dedicar tempo ao desenvolvimento desse trabalho em horário conflitante com o do trabalho, e pelo apoio dado no momento de dúvida.

O sucesso consiste em ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.

Winston Churchill.

RESUMO

ROMÃO, J. F. *Otimização de um complexo de produção de gás de síntese a partir de gás natural*. 2020. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

O aumento da demanda de gás natural em níveis globais tem estimulado vários estudos sobre a otimização da produção de gás de síntese. Entretanto, as formas de abordagem desse problema na literatura possuem diversas limitações, tais como, modelagem do processo restrita ao reator, utilização de índices técnicos constantes ou análises econômicas simplificadas. Visando preencher estas lacunas, o propósito desse trabalho é propor uma formulação mais geral para a solução do problema de síntese de processos de um complexo de produção de gás de síntese, onde se apresentam três tecnologias de produção de gás candidatas, além de haver a possibilidade de seleção de uma unidade de remoção de CO₂. Duas formulações são exploradas, uma delas envolve a minimização do custo total anualizado e a outra envolve um problema multiobjetivo que considera a maximização do lucro e a minimização de emissões de gases de efeito estufa. Ambas as formulações são organizadas em uma estrutura geral, na qual as restrições de balanço de massa são empregadas para descrever a relação entre as diversas unidades na superestrutura. O comportamento de cada unidade é representado na otimização através de um conjunto de restrições associadas a modelos polinomiais. Os parâmetros destes modelos foram obtidos através da aplicação de um procedimento de estimação de parâmetros utilizando dados oriundos do software Hysys[®]. As simulações para geração do conjunto de pontos para a modelagem empírica dos processos são baseadas em fluxogramas completos. A formulação do problema de otimização também contém uma avaliação econômica abrangente que leva em conta os custos operacionais fixos e variáveis além dos custos fixos de investimento. Os resultados mostram que a ferramenta desenvolvida pode ser aplicada com sucesso para a determinação da configuração de menor custo para um complexo de processamento de gás natural. Adicionalmente, a frente de Pareto de um problema de projeto foi gerada para ilustrar também a utilização da ferramenta no problema de otimização multiobjetivo para a conciliação entre aspectos econômicos e ambientais.

Palavras-chave: Otimização de processos. Otimização multiobjetivo. Programação não linear inteira mista. Modelagem matemática. Modelos substitutos. Estimação de parâmetros. Gás de síntese. Gás natural.

ABSTRACT

ROMÃO, J. F. *Optimization of a synthesis gas production complex from natural gas*. 2020. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

The increase in the demand for natural gas at global levels has stimulated several studies about the optimization of synthesis gas production. However, the ways of approaching this problem in the literature have several limitations, such as, process modeling restricted to the reactor, utilization of constant technical indices or simplified economic analysis. Aiming to fill these gaps, the purpose of this work is to propose a more general formulation for the solution of the process synthesis problem of a synthesis gas production complex, where it is presented three candidate technologies for the gas production, in addition to the possibility of selecting a CO₂ removal unit. Two formulations are explored, one of them involves the minimization of the total annualized cost and the other involves a multi-objective problem that considers profit maximization and greenhouse gas emissions minimization. Both formulations are organized in a general structure, where the mass balances constraints are employed to describe the relations among the different units present in the superstructure. The behavior of each unit is represented in the optimization through a set of constraints associated to polynomial models. The parameters of these models were obtained through the application of a parameter estimation procedure employing data from a commercial simulator. The simulations for the generation of the set of points for the empirical process modeling are based on complete flowsheets. The problem formulation also contains a comprehensive economic assessment that considered fixed and variable operating costs in addition to fixed investment costs. The results show that the developed tool can be applied successfully for the determination of the least cost configuration of a natural gas processing complex. Additionally, a Pareto front of the design problem was generated to illustrate the utilization of the tool in the multi-objective optimization problem for the compromise between economic and environmental aspects.

Keywords: Process optimization. Multi-objective optimization. Mixed integer nonlinear programming. Mathematical modeling. Surrogate models. Parameter estimation. Syngas. Natural gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Demanda total de energia primária	19
Figura 2 – Principais rotas de monetização do gás natural	21
Figura 3 – Fluxograma de processo da Reforma a vapor	34
Figura 4 – Fluxograma de processo da Reforma autotérmica.....	35
Figura 5 – Fluxograma de processo da Reforma a seco.....	36
Figura 6 – Processo de separação de CO ₂ do gás de síntese via aminas.....	37
Figura 7 – Entradas e saídas do modelo substituto para os processos de reforma ..	41
Figura 8 – Entradas e saídas do modelo substituto para o processo de separação de CO ₂	41
Figura 9 – Projeção bidimensional das malhas de pontos utilizadas para o ajuste e para verificação de desempenho dos modelos empíricos.....	48
Figura 10 – Análise estatística da estimação de parâmetros para reforma a vapor ..	50
Figura 11 – Análise estatística da estimação de parâmetros para reforma autotérmica	50
Figura 12 – Análise estatística da estimação de parâmetros para reforma a seco ...	51
Figura 13 – Análise estatística da estimação de parâmetros para separação de CO ₂	51
Figura 14 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a reforma a vapor	53
Figura 15 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a reforma autotérmica	53
Figura 16 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a reforma a seco	54
Figura 17 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a separação de CO ₂	54
Figura 18 – Entradas e saídas do modelo substituto para estimativa dos custos com investimentos das unidades de reforma	66
Figura 19 – Entradas e saídas do modelo substituto para estimativa dos custos com investimentos da unidade de separação de CO ₂	67
Figura 20 – Visão geral do empreendimento.....	69
Figura 21 – Modelo que representa o comportamento uma unidade de processo....	73
Figura 22 – Superestrutura do problema: correntes de processo	75

Figura 23 – Superestrutura do problema: correntes de utilidades.....	75
Figura 24 – Superestrutura do problema: Interdependências entre as unidades	76
Figura 25 – Custo total anualizado e emissão de dióxido de carbono para diferentes características demandadas para corrente de gás de síntese	95
Figura 26 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H ₂ /CO igual a 0,60.....	97
Figura 27 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H ₂ /CO igual a 1,00.....	98
Figura 28 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H ₂ /CO igual a 1,50.....	100
Figura 29 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H ₂ /CO igual a 2,00.....	101
Figura 30 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H ₂ /CO igual a 2,50.....	102
Figura 31 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H ₂ /CO igual a 3,00.....	104
Figura 32 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H ₂ /CO igual a 3,50.....	105
Figura 33 – Arranjo do complexo para o objetivo de mínimo custo total anualizado (múltiplos coletores)	108
Figura 34 – Fronteira de Pareto resultado da otimização multi-objetivo.....	110
Figura 35 – Carga nominal dos processos variando com a emissão de CO ₂ da planta	111
Figura 36 – PFD simulado da Reforma a vapor	118
Figura 37 – PFD simulado da Reforma autotérmica	119
Figura 38 – PFD simulado da Reforma a seco.....	120
Figura 39 – PFD simulado da Remoção de CO ₂	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixas das variáveis independentes.....	39
Tabela 2 – Correlação entre categorias dos gráficos e coeficientes técnicos	49
Tabela 3 – Fatores típicos para estimativa do custo total de investimento.....	58
Tabela 4 – Parâmetros para correlação de estimativa de custo de equipamentos ...	59
Tabela 5 – Estimativas de custo com investimento para os casos base	61
Tabela 6 – Fatores típicos para estimativa do custo fixo de produção	62
Tabela 7 – Estimativa de custo com mão de obra executante por tipo de processo .	64
Tabela 8 – Estimativa de custo com mão de obra por tipo de processo	64
Tabela 9 – Critérios de qualidade do gás de síntese para atendimento a cada processo demandante	89
Tabela 10 – Dimensão e tempo de processamento do problema	91
Tabela 11 – Parâmetros de custo e cargas de referência	92
Tabela 12 – Consumo e produção de utilidades para o sub-cenário de produção de corrente única de gás de síntese	106
Tabela 13 – Consumo e produção de utilidades para o sub-cenário de produção de múltiplas correntes de gás de síntese	109
Tabela 14 – Balanço material: Reforma a vapor	122
Tabela 15 – Balanço material: Reforma autotérmica	127
Tabela 16 – Balanço material: Reforma a seco.....	132
Tabela 17 – Balanço material: Remoção de CO ₂	136
Tabela 18 – Tabela de parâmetros dos coeficientes técnicos.....	182

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

<i>TAP</i>	Lucro total anualizado
<i>TAC</i>	Custo total anualizado
<i>CCOP</i>	Custo anual de produção
<i>ACC</i>	Custo anual de investimento
<i>VCOP</i>	Custos variáveis de produção
<i>FCOP</i>	Custos fixos de produção
<i>TAP</i>	Lucro total anualizado
<i>TFCC</i>	Custo total do investimento
<i>ISBL</i>	Custo ISBL
<i>OSBL</i>	Custo OSBL
<i>FC</i>	Custo fixo investido
<i>D&E</i>	Custo com projeto e engenharia
<i>X</i>	Custo com encargos com contingências
<i>OL</i>	Custo com mão de obra
<i>R</i>	Receita

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas:

a	Parâmetro de correlação de custo
b	Parâmetro de correlação de custo
c	Representa os principais componentes presentes no gás de síntese e que determinam as suas características
C	{H ₂ : Hidrogênio, CO: Monóxido de carbono, CO ₂ : Dióxido de carbono}
C_e	Custo com a aquisição de equipamentos
C_{inv_j}	Custo de investimento da unidade j com exceção da UDEA (\$)
$C_{inv_{UDEA}}$	Custo de investimento da UDEA (\$)
$\hat{C}r_{m_i}$	Custo da matéria prima i (\$/t)
$\hat{C}ut_u$	Custo da utilidade u (\$/t ou \$/MWh)
$\hat{C}tax_g$	Custo associado a emissão do gás g (\$/t)
D_n	Diâmetro nominal do equipamento (m)
E	Eficiência da soldagem
$E_{ghg_{g,j}}$	Vazão do gás de efeito estufa g que sai no gás de chaminé do forno do processo j (t/h)
E_{tghg_g}	Vazão total do gás de efeito estufa g que sai nos gases de chaminé dos fornos das unidades selecionadas (t/h)
$F_{i,j,j'}$	Vazão mássica do produto i que sai do processo j para o processo j' (t/h)
$F_{i,j',j}$	Vazão mássica da matéria-prima ou reagente i que vem do processo j' para o processo j (t/h)
$f_{mp_{c,j}}$	Fração mássica do componente c contido no gás de síntese produzido pelo processo j
$f_{mp_{te_{c,i}}}$	Fração mássica do componente c na corrente de produto i
$\hat{F}ng_b$	Carga de referência de gás natural admitida na unidade de reforma j , no caso base de simulação (100 t/h)
$F_{p_{i,j}}$	Vazão mássica do produto i fabricado pelo processo j (t/h)
$F_{pte_{i,j}}$	Vazão mássica vendida do produto i fabricado pelo processo j (t/h)
$F_{r_{i,j}}$	Vazão mássica de matéria-prima ou reagente i admitida no processo j (t/h)

$F_{rfe_{i,j}}$	Vazão mássica comprada da matéria-prima ou reagente i para o processo j (t/h)
\hat{F}_{sgb}	Carga de referência de gás síntese admitida na unidade de UDEA, no caso base de simulação (100 t/h)
F_{tpte_i}	Vazão total do produto ou subproduto vendido i (t/h)
F_{trfe_i}	Vazão total da matéria-prima comprada i (t/h)
g	Representa os gases de efeito estufa que saem pela chaminé dos fornos
G	{CO ₂ : dióxido de carbono}
\hat{H}	Horas de operação por ano (7920 h/a)
i	Representa as matérias-primas, os produtos e os subprodutos
I	{NG: gás natural, S: vapor, O ₂ : oxigênio, CO ₂ : dióxido de carbono, SG: gás de síntese, SG2MeOH: gás de síntese para produção de metanol, SG2Urea: gás de síntese para produção de fertilizantes, SG2FT: gás de síntese para a produção de combustíveis líquidos}
i_{rr}	Taxa de juros (% a.a.)
j	Representa as unidades de processo candidatas
J	{SR: Reforma a vapor, ATR: Reforma autotérmica, DR: Reforma a seco, UDEA: Remoção de dióxido de carbono}
k	Observação experimental
K	Total de observações experimentais
L_v	Comprimento/altura do vaso (m)
n	Expoente da correlação que depende do tipo de equipamento
N_{CO}	Quantidade de matéria em monóxido de carbono no gás de síntese
N_{CO_2}	Quantidade de matéria em dióxido de carbono no gás de síntese
NE	Número estequiométrico do gás de síntese utilizado como parâmetro de qualidade para produção de metanol
N_{H_2}	Quantidade de matéria em hidrogênio no gás de síntese
P_{int}	Pressão interna do equipamento (kgf/cm ²)
PS	Tensão permissiva (kgf/cm ²)
\hat{P}_{prod_i}	Preço de venda do produto ou subproduto i (\$/t)
$Q_{u,j',j}$	Taxa relacionada a utilidade u que vem do processo j' para o processo j (t/h ou MW)
$Q_{u,j,j'}$	Taxa relacionada a utilidade u que sai do processo j para o processo j' (t/h ou MW)

$Qtufe_u$	Taxa total da utilidade comprada u (t/h ou MW)
$Qtute_u$	Taxa total da utilidade vendida u (t/h ou MW)
$Qufe_{u,j}$	Taxa comprada da utilidade u admitida no processo j (t/h ou MW);
$Qui_{u,j}$	Taxa relacionada à utilidade u admitida no processo j (t/h ou MW)
$Quo_{u,j}$	Taxa relacionada à utilidade u produzida pelo processo j (t/h ou MW)
$Qute_{u,j}$	Taxa vendida da utilidade u produzida pelo processo j (t/h ou MW)
RM	Razão molar entre hidrogênio e monóxido de carbono no gás de síntese utilizado como parâmetro de qualidade para produção de combustíveis líquidos sintéticos
S	Variável relacionada ao tamanho do equipamento
SC	Coeficiente estequiométrico do gás de síntese utilizado como parâmetro de qualidade para produção de amônia e ureia
S_{qr}	Soma dos quadrados dos resíduos
t	Tempo de vida do projeto (a)
t_w	Espessura da parede do vaso (m)
u	Representa as utilidades consumidas e produzidas
U	{S: vapor, DW: água desmineralizada, FG: gás combustível, EP: energia elétrica}
x_v	Variáveis de entrada do modelo de segunda ordem
$x_{j,v}$	ou Variável relacionada ao processo j e à propriedade v
$x_{j,v'}$	
y	Fator de resposta do modelo de segunda ordem
$(y_c)_k$	Valor predito k
$(y_e)_k$	Valor “experimental” k

Letras gregas:

$\hat{\alpha}$	Fator de escala (0,6)
$\hat{\beta}_0$	Parâmetro independente do modelo de segunda ordem
$\hat{\beta}_v$	Parâmetro linear do modelo de segunda ordem
$\hat{\beta}_{vv'}$	Parâmetro bilinear do modelo de segunda ordem
$\hat{\beta}_{vv}$	Parâmetro polinomial do modelo de segunda ordem
ΔH	Entalpia (kJ/mol)
$\varepsilon_{g,j}$	Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica de emissão do gás de efeito estufa g e a vazão mássica de gás natural do caso base que é admitida na unidade j
$\hat{\theta}_{\varepsilon_{g,j,v,v'}}$	Parâmetro $\hat{\theta}$ do modelo polinomial, que está relacionado com o coeficiente técnico ε
$\hat{\theta}_{\iota_{j,v,v'}}$	Parâmetro $\hat{\theta}$ do modelo polinomial, que está relacionado com o coeficiente técnico ι
$\hat{\theta}_{\pi_{i,j,v,v'}}$	Parâmetro $\hat{\theta}$ do modelo polinomial, que está relacionado com o coeficiente técnico π
$\hat{\theta}_{\rho_{i,j,v,v'}}$	Parâmetro $\hat{\theta}$ do modelo polinomial, que está relacionado com o coeficiente técnico ρ
$\hat{\theta}_{\varphi_{c,j,v,v'}}$	Parâmetro $\hat{\theta}$ do modelo polinomial, que está relacionado com o coeficiente técnico φ
$\hat{\theta}_{\chi_{u,j,v,v'}}$	Parâmetro $\hat{\theta}$ do modelo polinomial, que está relacionado com o coeficiente técnico χ
$\hat{\theta}_{\omega_{u,j,v,v'}}$	Parâmetro $\hat{\theta}$ do modelo polinomial, que está relacionado com o coeficiente técnico ω
ι_j	Coeficiente técnico que representa a razão entre o custo de investimento na unidade j e a vazão mássica de gás natural do caso base que é admitida nessa unidade (\$/(t/h))
$\pi_{i,j}$	Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica de produto i e a vazão mássica de gás natural do caso base que é admitida na unidade j

$\rho_{i,j}$	Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica da matéria-prima i e a vazão mássica de gás natural do caso base que é admitida na unidade j
ρ_s	Massa específica do metal
$\varphi_{c,j}$	Coeficiente técnico que representa a fração mássica do componente c contido no gás de síntese produzido pelo processo j
$\chi_{u,j}$	Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica da utilidade comprada u e a vazão mássica de gás natural do caso base que é admitida na unidade j
$\omega_{u,j}$	Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica da utilidade vendida u e a vazão mássica de gás natural do caso base que é admitida na unidade j

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
Estrutura da dissertação	18
1. REVISÃO DA LITERATURA	19
1.1. Gás natural	19
1.1.1. <u>Gás natural como matéria-prima</u>	20
1.1.2. <u>Monetização do gás natural</u>	20
1.2. Otimização do fluxograma de processo para produção de gás de síntese	21
1.3. Visão geral da literatura	24
1.4. A inserção do presente trabalho na literatura	25
2. MODELAGEM	26
2.1. Unidades candidatas	26
2.2. Simulação dos casos base	27
2.2.1. <u>Reforma a vapor</u>	28
2.2.2. <u>Reforma autotérmica</u>	29
2.2.3. <u>Reforma a seco</u>	30
2.2.4. <u>Unidade de separação de CO₂</u>	32
2.3. Desenvolvimento do modelo substituto (“surrogate model”)	38
2.3.1. <u>Seleção do modelo</u>	38
2.3.2. <u>Escolha das variáveis de entrada</u>	39
2.3.3. <u>Escolha das variáveis de saída</u>	40
2.3.4. <u>Formulação dos modelos matemáticos</u>	42
2.3.5. <u>Descrição matemática dos modelos</u>	43
2.4. Avaliação da qualidade do ajuste e da acurácia dos modelos	47
3. ANÁLISE ECONÔMICA	55
3.1. Custo total anualizado (TAC)	55
3.1.1. <u>Custo total de investimento (TFCC)</u>	57
3.1.1.1. Custo com a aquisição de equipamentos (C_e)	58
3.1.2. <u>Custo variável de produção (VCOP)</u>	61
3.1.3. <u>Custo fixo de produção (FCOP)</u>	62
3.1.3.1. Custos com mão de obra	63
3.2. Lucro total anualizado (TAP)	65

3.2.1.	<u>Receita (R)</u>	65
3.3.	Modelo substituto para estimativa do custo com investimento	66
4.	OTIMIZAÇÃO	69
4.1.	Preparação da superestrutura	70
4.2.	Formulação	77
4.2.1.	<u>Problema mono-objetivo</u>	77
4.2.2.	<u>Problema multiobjetivo</u>	80
4.2.3.	<u>Restrições de capacidade máxima das unidades de processo</u>	83
4.2.4.	<u>Restrições de demandas dos processos consumidores de gás de síntese</u> ..	84
4.2.5.	<u>Restrições de balanço de massa em cada unidade</u>	84
4.2.6.	<u>Restrições de balanços de massa nos divisores e nos misturadores da superestrutura</u>	86
4.2.7.	<u>Restrições associadas às características das correntes de gás de síntese</u> .	88
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
5.2.	Parâmetros dos problemas de otimização	92
5.3.	Minimização de custo	93
5.3.1.	<u>Produção de uma única corrente de gás de síntese</u>	93
5.3.2.	<u>Produção de correntes de gás de síntese com características diversas</u>	107
5.4.	Otimização multi-objetivo	109
	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	112
	REFERÊNCIAS	114
	APÊNDICE A – Simulação	117
	APÊNDICE B – Tabelas de parâmetros dos modelos substitutos	182

INTRODUÇÃO

A disponibilidade de gás natural no mundo vem crescendo significativamente nos últimos anos com a descoberta de reservas como as de gás de xisto nos Estados Unidos (EIA, 2019) e de gás associado ao petróleo do Pré-sal no Brasil (MACHADO, 2019), abrindo assim a possibilidade de conversão dessa matéria-prima em produtos de maior valor agregado, ao invés de utilizá-lo exclusivamente em função de seu conteúdo energético. Em relação à conversão do gás natural, destacam-se as rotas químicas associadas à produção de gás de síntese. O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e óxidos de carbono, sendo uma corrente intermediária para a produção de vários produtos importantes, tais como, metanol, amônia, dimetil éter, ácido acético e combustíveis líquidos sintéticos.

Em função desse cenário, a presente dissertação apresenta uma investigação da otimização do projeto de um complexo para a produção de gás de síntese, via processamento de gás natural.

As tecnologias candidatas na otimização do projeto do complexo para a produção de gás de síntese exploradas na dissertação foram a tradicional reforma a vapor, a reforma autotérmica e a reforma a seco, escolhidas isoladamente ou em combinação. A seleção de processos e dos valores das variáveis operacionais é essencial na busca do fluxograma de processo ótimo e na avaliação dos seus impactos técnico-econômicos e ambientais.

A reforma a vapor é um processo amplamente usado em refinarias para geração de hidrogênio, necessário nos processos de hidrotreatamento e hidrocrackeamento. Nesse processo, os hidrocarbonetos contidos no gás natural reagem com o vapor de água na presença de catalisador, produzindo óxidos de carbono e hidrogênio. A reforma a vapor tem como desvantagem o fato de envolver uma reação altamente endotérmica, o que implica na necessidade de grandes fornos e uma elevada emissão de dióxido de carbono. Porém, é a alternativa que produz gás de síntese com o maior teor de hidrogênio, sendo, portanto, o mais indicado para síntese de amônia e ureia.

A reforma autotérmica é um processo levemente exotérmico, no qual os hidrocarbonetos contidos no gás natural reagem com oxigênio puro em um reator especial para produção de gás de síntese. O teor de hidrogênio no gás de síntese gerado nessa alternativa é inferior àquele obtido no processo de reforma a vapor, sendo usualmente indicada para a produção de metanol e, por utilizar um forno muito pequeno quando comparado ao forno da reforma a vapor, apresenta uma emissão muito menor de dióxido de carbono em relação aos outros processos candidatos.

A reforma a seco é um processo fortemente endotérmico, que produz gás de síntese a partir da reação do dióxido de carbono com os hidrocarbonetos contidos no gás natural. Este processo produz um gás de síntese com menor teor de hidrogênio dentre as tecnologias candidatas e apresenta um alto custo de implantação, estando também associado a maiores emissões de CO₂. Do ponto de vista comercial, esta alternativa não apresentou grandes usos industriais até agora, porém devido a sua capacidade de processar diretamente dióxido de carbono, tem sido largamente estudada na literatura.

De forma complementar, a análise também contemplou uma unidade de separação de CO₂ por absorção utilizando amina. Esta unidade não implica em nenhum processo reacional para produção de gás de síntese, porém foi inserida na análise pois abre a possibilidade no âmbito da otimização de ajustar a composição de uma corrente de gás de síntese através da retirada de CO₂ da mesma.

As abordagens anteriores da literatura visando a otimização do processo e a determinação da rota mais adequada para o processamento de gás natural apresentam diversas limitações, tais como modelos simplificados das unidades industriais (MARTINEZ-GOMES et al., 2017) e não inclusão das variáveis de processo na otimização (CHOI et al., 2008).

Diante das limitações da literatura e da importância do tema, o objetivo principal desse trabalho é executar uma abordagem mais completa na otimização de um complexo de processamento de gás natural, na qual o modelo de cada unidade contemplaria de forma detalhada os sistemas de reação, de separação e de reciclo. Os resultados obtidos através destes modelos via simulação no software Hysys[®] serviram de base para a geração de modelos empíricos que foram inseridos na otimização na forma de um problema de programação não-linear inteira mista (MINLP) para proposição do fluxograma de processo ótimo da planta. Este problema tem como função objetivo a minimização do custo total anualizado para a produção de uma ou

mais correntes de gás de síntese de acordo com as demandas das demais unidades presentes no complexo que irão utilizar o gás de síntese como matéria-prima (e.g. metanol, ureia, combustíveis líquidos). Adicionalmente, foi realizada também uma análise de otimização multiobjetivo contemplando a maximização do lucro total anualizado e a minimização das emissões de dióxido de carbono.

Estrutura da dissertação

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, organizado conforme descrito a seguir:

O primeiro capítulo traz a revisão da literatura referente ao tema de pesquisa.

O segundo capítulo apresenta a modelagem dos processos estudados, descrevendo a estrutura da geração dos casos simulados e a estimação de parâmetros para a construção dos modelos empíricos adotados.

Já o terceiro capítulo tem por propósito apresentar a metodologia utilizada para realizar a análise econômica do problema proposto.

O quarto capítulo apresenta a estrutura geral da formulação da otimização, incluindo também a abordagem multiobjetivo explorada nesse trabalho.

O quinto capítulo exhibe os resultados obtidos relativos à otimização nas suas diferentes modalidades.

Por fim, no sexto capítulo, estão as considerações finais da pesquisa, as lições aprendidas com o estudo, as recomendações de pesquisas futuras e as conclusões.

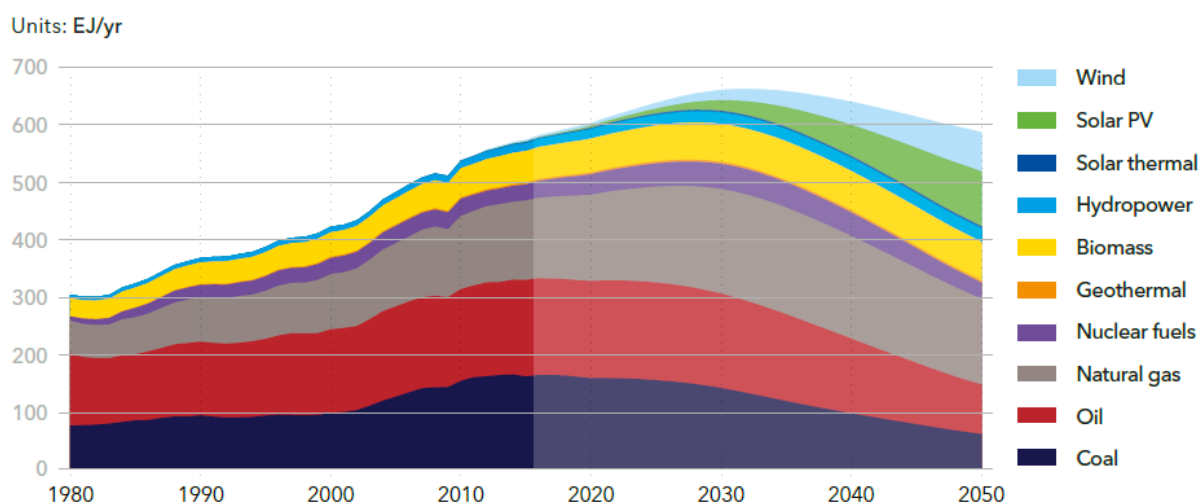
1. REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo apresentam-se as principais contribuições da literatura a respeito dos temas relevantes para a realização do trabalho.

1.1. Gás natural

O relatório de Perspectiva Mundial de Energia (WEO) da Agência Internacional de Energia (IEA, 2018) prevê que o gás natural é o único combustível fóssil para o qual a demanda global cresce em todos os cenários nos próximos anos, como ilustrado na Figura 1. Nos Estados Unidos, o gás natural ultrapassará o petróleo e se tornará o combustível mais consumido até 2030. Basicamente o gás natural assume cada vez mais o papel de um combustível fóssil de transição para uma base energética futura limpa.

Figura 1 – Demanda total de energia primária



Fonte: IEA / WORLD ENERGY OUTLOOK, 2018

Descobertas recentes de grandes reservas, como as de gás de xisto nos Estados Unidos e de gás associado ao petróleo do Pré-sal da Bacia de Santos no Brasil, têm estimulado o emprego econômico desta matéria-prima.

1.1.1. Gás natural como matéria-prima

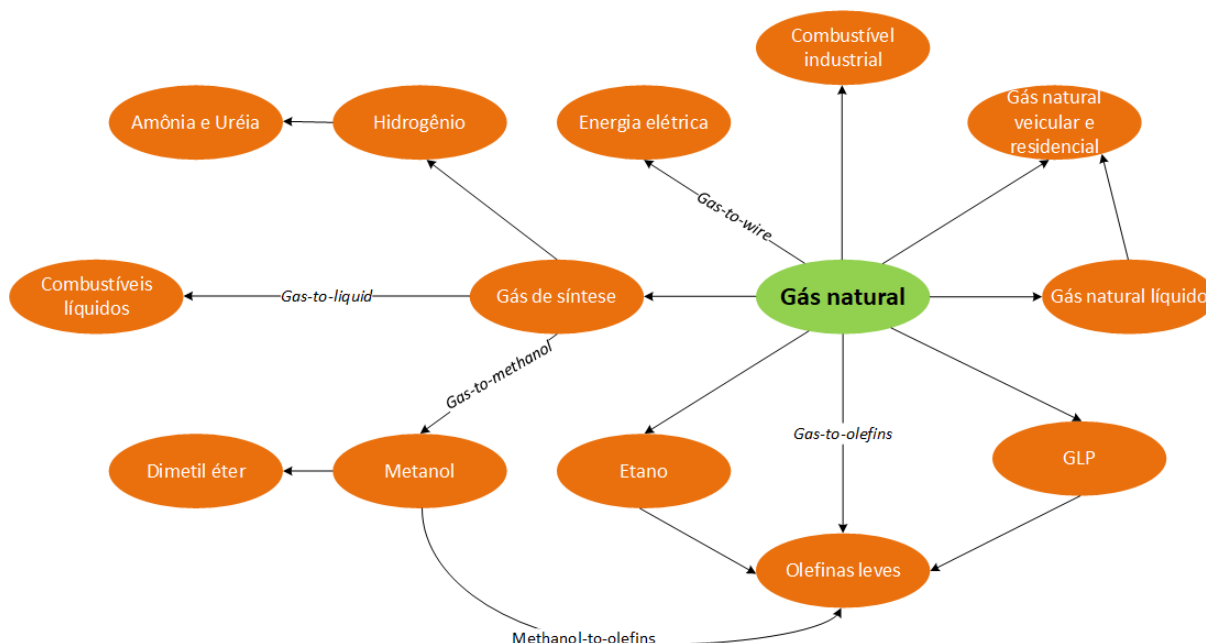
O processamento de gás natural via produção de gás de síntese é uma tecnologia essencial para monetização do gás natural. Três das principais rotas para geração de gás de síntese são as seguintes: Reforma a vapor, Reforma autotérmica e Reforma a seco (LIU et al., 2010). Cada tecnologia apresentada utiliza reagentes diferentes, sejam: vapor d'água, oxigênio em conjunto com vapor e dióxido de carbono.

1.1.2. Monetização do gás natural

A Figura 2 exibe os principais intermediários e produtos que podem ser fabricados a partir dos hidrocarbonetos básicos presentes no gás natural. Por exemplo, o gás rico em metano, que é o componente preponderante do gás natural, é usado para aquecimento doméstico, como insumo energético em indústrias, para geração de energia elétrica e como fonte de produtos químicos e combustíveis.

O gás natural pode ser convertido em uma variedade de derivados, direta ou indiretamente. Dentre os métodos diretos, destacam-se a oligomerização do metano a acetileno e o acoplamento oxidativo do metano a etileno. Métodos indiretos de utilização de gás natural, fatalmente requerem a produção de gás de síntese, que é composto principalmente de hidrogênio e monóxido de carbono, e que pode ser produzido por um dos seguintes processos ou uma combinação deles: reforma a vapor, reforma autotérmica e reforma a seco. Uma vez produzido, o gás de síntese pode ser transformado numa gama de intermediários e de produtos (AL-DOURI et al., 2017).

Figura 2 – Principais rotas de monetização do gás natural



Fonte: Adaptado de Nwaoha et al, 2014.

1.2. Otimização do fluxograma de processo para produção de gás de síntese

O desafio de gerar gás de síntese por meio da otimização do fluxograma de processo baseando-se em rotas tecnológicas distintas foi abordado por vários autores recentemente na literatura.

Choi et al. (2008) apresentaram uma estratégia de otimização integrada de uma planta de produção de gás de síntese industrial com reciclo de CO_2 para utilização como reagente dos processos de produção de gás de síntese em paralelo: reforma a vapor, reforma a seco de metano e reação reversa de troca de água e gás. A formulação matemática leva em conta aspectos econômicos, além de utilizar o balanço de energia como restrição para a otimização. No entanto, o estudo não aprofunda a avaliação econômica, considerando somente a soma dos custos dos equipamentos. Além disso, os rendimentos de produção de gás de síntese foram valores fixos baseados em informações da literatura.

Kralj (2014) propôs a utilização de modelos polinomiais a duas variáveis, pressão e temperatura da reação de reforma, para solução de um problema MINLP com objetivo de selecionar gás natural ou biogás como matéria-prima mais favorável para fabricação de metanol. O modelo foi elaborado por meio de pontos gerados em casos rodados no simulador Aspen Plus®. Entretanto o equacionamento resultante não levou em conta a interferência cruzada das variáveis independentes do modelo, embora o fluxograma de processo considerado fosse substancialmente completo. Cabe também reforçar que a avaliação econômica foi simplista, assim como na maioria dos trabalhos na área.

Noureldin et al. (2014) apresentaram uma abordagem que seleciona de maneira otimizada a tecnologia ou conjunto de tecnologias e condições reacionais necessárias para atender a uma qualidade específica de gás de síntese, maximizando uma função objetivo de natureza econômica ("*economic potential*") que contempla receitas e despesas. O problema é resolvido através de programação matemática utilizando o software LINGO®. A composição do gás de síntese produzido por cada tecnologia foi baseada nas condições de equilíbrio termodinâmico obtidas via minimização da função de Gibbs, tendo sido validadas através do software Aspen Plus®. Contudo, a abordagem limitou-se à análise técnico-econômica apenas dos reatores, não levando em conta as etapas de separação, de purificação e de recuperação de calor, que também representam custos expressivos do investimento.

Em outro trabalho do mesmo grupo de pesquisa, Martinez-Gomes et al. (2017) aplicaram abordagem semelhante para a otimização da produção de gás de síntese, porém estendendo-a para incluir questões de segurança. Neste caso, a modelagem termodinâmica é diretamente utilizada via o software Aspen Plus®, sendo a otimização realizada via algoritmos genéticos através de uma interface com o software Matlab®. A limitação do ponto de vista da descrição das diferentes tecnologias apenas através dos seus reatores permanece neste trabalho.

O modelo desenvolvido em Nouredin et al. (2014) foi aplicado por Afzal et al. (2018) para a investigação da redução das emissões de CO₂ para a produção de gás de síntese utilizando o processo de reforma seca combinado a outras tecnologias. Métricas técnicas, econômicas e ambientais foram usadas para avaliar as várias opções, porém a modelagem dos processos foi simplista, porque utilizou rendimentos fixos de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono baseado na estequiometria da reação de produção de gás de síntese partindo de metano. A avaliação econômica também foi enxuta, uma vez que somente custos de produção foram avaliados, ainda que se tratasse de um problema de projeto, onde os custos de investimentos são naturalmente considerados.

Al-Sobhi et al. (2018) apresentaram uma estrutura de otimização para a seleção ideal de caminhos econômicos e ambientalmente sustentáveis para processamento de gás natural, otimizando o fluxograma e as condições operacionais. Os principais processos estudados foram produção de gás natural liquefeito, de combustíveis líquidos sintéticos e de metanol, tendo sido estes simulados usando o Aspen Plus® para determinar os rendimentos de diferentes unidades de processamento em vários modos de operação, isto é, essa variável tinha caráter discreto. O modelo foi aplicado para maximizar o lucro total da planta de processamento de gás natural com penalidades por impacto ambiental.

Balasubramanian et al. (2018) exploraram a otimização de uma planta de produção de gás de síntese usando modelos de reatores rigorosos. Abordaram os processos de reforma a seco, reforma a vapor, oxidação parcial ou a combinação desses. Também desenvolveram modelos substitutos algébricos para comparação com os modelos rigorosos de simulação, concluindo que a substituição dos modelos de alta fidelidade por seus substitutos algébricos mais simples fornece uma maneira eficiente de síntese de reatores baseados em superestruturas. Usando programação não-linear inteira mista aplicada aos modelos apenas dos reatores de síntese, a utilização de CO₂ como matéria-prima foi maximizada. A limitação das contribuições anteriores da literatura em descrever o comportamento dos processos através da modelagem apenas dos reatores também é verificada neste trabalho.

1.3. Visão geral da literatura

Tal como apresentado, a análise da literatura identificou limitações recorrentes nos trabalhos anteriores a respeito da otimização da produção de gás de síntese:

a) Rendimentos fixos

Vários trabalhos anteriores utilizaram rendimentos fixos para estimativa da produção de hidrogênio e óxidos de carbono, o que limita a qualidade do resultado, pois ignora a possibilidade de ajustar as condições operacionais (e.g. pressão, temperatura e razão de alimentação) para aumentar o lucro do empreendimento.

b) Modelagem do processo unicamente através dos seus respectivos reatores

Em uma série de trabalhos, o comportamento dos processos é modelado apenas para os reatores, desprezando equipamentos importantes como caldeiras de recuperação de calor, vasos separadores, resfriadores, serpentinas, entre outros.

c) Análise econômica limitada

A análise econômica dos artigos utilizados como base para esse trabalho raramente é completa. Em poucas ocasiões foram avaliados os custos de investimentos de forma rigorosa.

1.4. A inserção do presente trabalho na literatura

Diante do panorama da literatura apresentado, o objetivo desse trabalho é preencher as principais lacunas acima descritas na solução de problemas de otimização de uma planta de produção de gás de síntese, utilizando modelos substitutos polinomiais para representação dos consumos e das produções de correntes de processo e utilidades, assim como para representação dos custos de investimento. Desta forma, é possível otimizar o sistema considerando a busca por condições operacionais ótimas.

Os modelos que descrevem cada processo na presente proposta contemplam todos os equipamentos presentes, eliminado assim a limitação de vários dos trabalhos anteriores, que se ativeram apenas aos reatores.

As unidades de processo selecionadas foram modeladas de maneira completa, considerando as operações unitárias clássicas. Adicionalmente, os custos de investimentos levaram em conta os principais custos fixos e variáveis de produção, garantindo assim a amplitude necessária para a análise econômica.

2. MODELAGEM

A otimização do complexo de conversão do gás natural envolve a inserção na sua formulação de modelos matemáticos de cada processo alternativo investigado. Como estes processos são complexos, envolvendo muitos equipamentos diferentes, cuja modelagem rigorosa contempla uma série de relações matemáticas altamente não-lineares, para garantir robustez e velocidade de convergência na otimização, optou-se por uma abordagem alternativa para a modelagem do processo, baseada em modelos empíricos capazes de descrever o comportamento da simulação de cada unidade (“*surrogate model*”).

De acordo com esta proposta, o modelo matemático a ser inserido na otimização foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa, simulações rigorosas de cada processo investigado foram realizadas utilizando o software Hysys[®]. Estas simulações foram executadas variando-se as condições operacionais de acordo com um espaço de busca a ser explorado na otimização. A partir deste conjunto de dados, a segunda etapa consistiu na proposição de modelos matemáticos empíricos e o correspondente ajuste de seus parâmetros de forma a promover a melhor aderência entre os resultados da simulação original e as respostas do modelo.

2.1. Unidades candidatas

O processo de reforma a vapor, por sua vez, representa a tecnologia mais amplamente utilizada para geração de gás de síntese (JULIAN-DURÁN et al., 2014), o que torna a sua escolha para processo candidata um tanto quanto óbvia.

Já a reforma autotérmica é geralmente associada ao processo de produção de metanol. Esse processo produz uma corrente de gás de síntese com menor teor de hidrogênio, porém demanda menos investimentos que uma unidade de reforma a vapor, além de emitir menos dióxido de carbono.

O baixo custo atual do gás natural nos Estados Unidos e o anseio de reduzir a emissão de dióxido de carbono têm estimulado o interesse no processo de reforma a seco (LUYBEN, 2014). Por essa razão, selecionou-se essa tecnologia como uma das candidatas para compor o fluxograma de processo do complexo de geração de gás de síntese.

Finalmente, a unidade de remoção de dióxido de carbono foi elencada, porque permite alterar a composição da corrente de gás de síntese, aumentando assim os graus de liberdade na busca pelo menor custo. Adicionalmente, esta unidade produz CO₂, que tanto pode ser vendido, como pode ser utilizado como matéria-prima para reforma a seco.

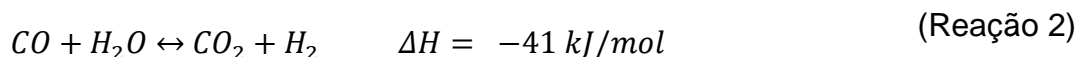
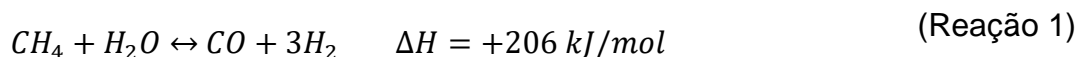
2.2. **Simulação dos casos base**

Neste subitem são apresentados memoriais descritivos de cada processo considerado na otimização. As condições de processo descritas correspondem àquelas implementadas no caso base. A partir destes valores, as condições fundamentais de processo foram posteriormente modificadas de forma a gerar o modelo do espaço de busca proposto na otimização.

O Apêndice A contém os fluxogramas de processo simulados, os pacotes termodinâmicos adotados, os balanços de massa e de energia resultantes das simulações, as listas de componentes químicos, além dos modelos utilizados para representar cada equipamento para um determinado conjunto de condições referentes ao caso base.

2.2.1. Reforma a vapor

Gás natural a 28 °C e 30 kgf/cm² é inicialmente admitido em uma das serpentinas da zona de convecção do forno reformador antes de passar pelo reator de dessulfurização, onde o enxofre será eliminado da corrente, de maneira a evitar o envenenamento do catalisador de reforma. A reação de dessulfurização ocorre a 365 °C. Gás natural dessulfurizado é misturado ao vapor superaquecido e em seguida aquecido novamente na zona de convecção do forno a 600 °C, para ser introduzido nos tubos preenchidos com catalisador, na seção de radiação do forno, onde ocorrem as reações de produção de gás de síntese:



Gás reformado que sai do reator a 1.000 °C e 25 kgf/cm² é resfriado através da geração de vapor saturado a 30 kgf/cm² em uma caldeira de recuperação de calor residual. A corrente de gás de síntese que sai do trocador a 300 °C troca calor com uma corrente de água de caldeira em outro trocador de calor, até que esta atinja a saturação. Depois disso, um resfriador a ar reduz a temperatura do gás até 120 °C. O condensado formado é separado do gás em um vaso e em seguida é direcionado a outro resfriador a ar, para a redução de temperatura até 40 °C. Após a passagem em outro vaso de separação, o gás de síntese é disponibilizado no limite da bateria da unidade a 40 °C e 23,5 kgf/cm². O condensado do segundo vaso é misturado ao do primeiro, para envio a uma torre de *stripping* para retirada do dióxido de carbono presente, de forma que este possa ser recuperado e reutilizado na geração de vapor para reação, reduzindo assim a compra de água desmineralizada.

A corrente de água desmineralizada admitida no limite de bateria da unidade a 5,5 kgf/cm² e 30 °C é bombeada para ser pré-aquecida na última serpentina da zona de convecção do forno reformador. Em seguida, parte dessa água a 30 kgf/cm² e 120 °C é encaminhada para resfriar o gás reformado que sai da caldeira recuperadora, e a outra parte é direcionada à antepenúltima serpentina do forno para mudança de fase. O vapor saturado efluente a 234 °C precisa ser superaquecido a 365 °C, e para tal, passa mais uma vez em uma das serpentinas do forno. O vapor gerado é encaminhado ao coletor de vapor da planta.

Parte da água que foi encaminhada ao resfriamento do gás reformado, sai saturada do permutador e é direcionada para o tubulão da caldeira recuperadora. O vapor saturado que sai do tubulão passa por mais uma serpentina da zona de convecção para superaquecimento. Em seguida, parte do vapor gerado é destinado ao coletor de vapor da planta e a outra parte é misturada ao gás natural dessulfurizado.

Além da água desmineralizada, o ar para combustão no forno reformador também é pré-aquecido, após a passagem em duas serpentinas da zona de convecção, entrando com 30 °C e chegando aos queimadores com 475 °C.

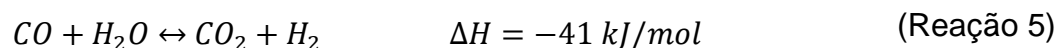
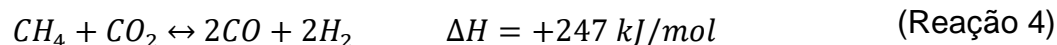
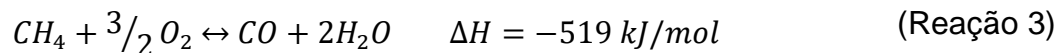
A Figura 3 contém o fluxograma do processo de reforma a vapor descrito acima.

2.2.2. Reforma autotérmica

Consiste na combinação da reforma a vapor e da oxidação parcial, onde a energia necessária para a reação é menor devido à compensação das entalpias de cada reação.

Gás natural a 28 °C e 30 kgf/cm² é admitido em uma das serpentinas da zona de convecção do forno antes de passar pelo reator de dessulfurização, onde o enxofre será eliminado da corrente de maneira a evitar o envenenamento do catalisador de reforma. A reação de dessulfurização ocorre a 365 °C. Gás natural dessulfurizado é misturado ao vapor superaquecido e em seguida introduzido na seção de radiação do forno. A mistura gás-vapor a 600 °C é enviada ao reator autotérmico, que é constituído de duas regiões. Na região superior, há um maçarico onde acontece a oxidação

parcial da mistura. Abaixo desta zona, há um leito fixo de catalisador. As reações que ocorrem neste processo são as seguintes:



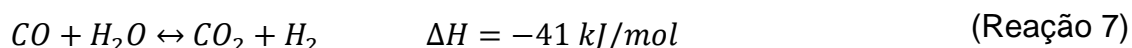
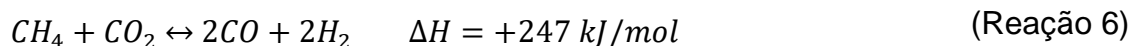
Gás reformado que sai do reator a 1.100 °C e 25 kgf/cm² é resfriado através da geração de vapor saturado a 30 kgf/cm² em uma caldeira de recuperação de calor residual. A corrente de gás de síntese que sai do trocador a 415 °C troca calor com uma corrente de água de caldeira em outro trocador de calor, até que esta atinja a saturação. Depois disso, um resfriador a ar reduz a temperatura do gás até 100 °C. O condensado formado é separado do gás em um vaso, e direcionado para outro resfriador a ar, para a redução de temperatura até 40 °C. Após a passagem em outro vaso de separação, o gás de síntese é disponibilizado no limite da bateria da unidade a 40 °C e 23,2 kgf/cm² e o condensado do segundo vaso é misturado com o do primeiro, para envio subsequente a uma torre de *stripping* para retirada de dióxido de carbono presente. O condensado recuperado é reutilizado na geração de vapor para reação, consequentemente reduzindo a compra de água desmineralizada para o processo.

A Figura 4 contém o fluxograma do processo de reforma autotérmica descrito acima.

2.2.3. Reforma a seco

Gás natural a 28 °C e 30 kgf/cm² é pré-aquecido numa das serpentinas da zona de convecção do forno reformador a 365 °C antes de ser admitido no reator de dessulfurização para remover o enxofre, evitando assim o envenenamento do catalisador da reforma. Em seguida, é misturado com dióxido de carbono a 450 °C e 28 kgf/cm² antes de adentrar novamente numa serpentina da seção de convecção do forno reformador. A mistura de gases é admitida em um permutador para trocar calor

com gás reformado efluente da zona de radiação, e sai a 830 °C. A carga pré-aquecida é então alimentada nos tubos cheios de catalisador da seção de radiação do forno reformador, onde as reações a seguir ocorrem para produzir gás de síntese:



Gás reformado que sai do reator a 1.000 °C e 25 kgf/cm² é resfriado através da troca de calor com a carga pré-aquecida, chegando a temperatura de 631 °C. Em seguida, a corrente de gás de síntese troca calor com uma corrente de água de caldeira em outro trocador de calor, até que esta atinja a saturação. Depois disso, uma bateria de resfriamento a ar reduz a temperatura do gás até 40 °C. Após a passagem por um vaso de separação, o gás de síntese é disponibilizado no limite da bateria da unidade a 40 °C e 23,5 kgf/cm² e o condensado é enviado a uma torre de *stripping* para retirada de dióxido de carbono presente. O condensado de vapor recuperado é reutilizado na geração de vapor para reação, conseqüentemente reduzindo a compra de água desmineralizada para o processo.

Água desmineralizada admitida no limite de bateria da unidade a 5,5 kgf/cm² e 30 °C é bombeada para pré-aquecimento na última serpentina da zona de convecção do forno reformador. Em seguida, parte dessa água a 29 kgf/cm² e 150 °C é encaminhada para resfriar o gás reformado que sai da caldeira recuperadora, e a outra parte é direcionada à antepenúltima serpentina do forno para mudança de fase. O vapor saturado a 232 °C efluente precisa ser superaquecido a 365 °C, e para tal, passa mais uma vez em uma das serpentinas do forno. O vapor gerado é encaminhado ao coletor de vapor da planta.

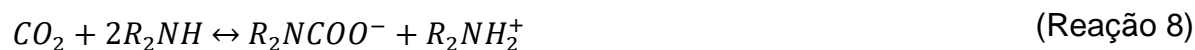
A parte da água que foi encaminhada ao resfriamento do gás reformado, sai saturada do permutador, e é direcionada para o tubulão da caldeira recuperadora. O vapor saturado que sai do tubulão passa por mais uma serpentina da zona de convecção para superaquecimento. Em seguida, parte do vapor gerado é destinado ao coletor de vapor da planta e a outra parte é misturada ao gás natural dessulfurizado.

Além da água desmineralizada, o ar para combustão no forno reformador também é pré-aquecido, após sua passagem em duas serpentinas da zona de convecção, entrando com 30 °C e chegando aos queimadores com 475 °C.

A Figura 5 contém o fluxograma do processo de reforma a seco descrito acima.

2.2.4. Unidade de separação de CO₂

Gás de síntese rico em dióxido de carbono a 40 °C e 23 kgf/cm² é alimentado na coluna de absorção, em contracorrente com a solução de dietanolamina pobre em dióxido de carbono a 43 °C e 18 kgf/cm². As reações que ocorrem quando o CO₂ entra em contato com a solução de amina são as seguintes:



O gás tratado deixa o topo da absorvedora e é disponibilizado no limite de bateria da unidade. A solução de amina rica em dióxido de carbono sai pelo fundo da coluna, e é dirigida à seção de regeneração.

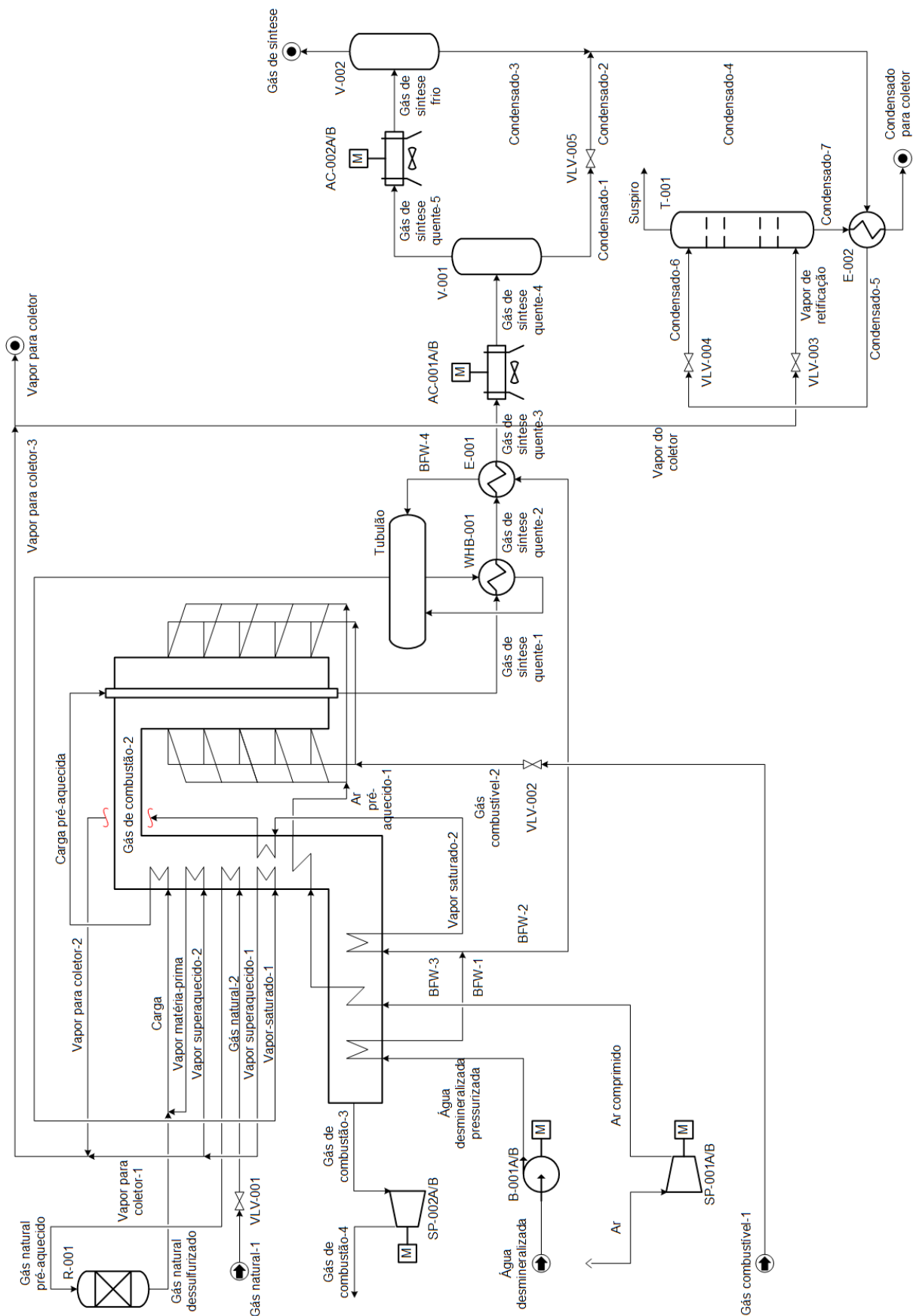
Antes de entrar na torre regeneradora, a solução de amina rica passa pelo vaso separador de hidrocarbonetos, ainda em alta pressão, onde os hidrocarbonetos dissolvidos ou arrastados são liberados na fase vapor. Desse vaso, a solução passa pelo permutador amina rica x amina pobre, para ser aquecido até 106 °C, deslocando o equilíbrio da (Reação 8) e da (Reação 9) no sentido dos reagentes. Na sequência, a corrente de amina rica é enviada à torre regeneradora, onde ocorre a separação do dióxido de carbono presente.

A energia necessária para regeneração da amina é fornecida por um refeedor que utiliza vapor d'água de baixa pressão a 150 °C e 3,8 kgf/cm², a fim de evitar temperaturas altas na parede dos tubos do refeedor, o que degradaria a amina. Vapor de média pressão a 365 °C e 29,0 kgf/cm² produzido nas unidades de reforma é recebido no limite de bateria da unidade de separação de CO₂, é expandido numa válvula e em seguida é resfriado com água desmineralizada até que sejam atingidas as condições requeridas pelo refeedor. O produto de topo da torre regeneradora, contendo basicamente CO₂, é enviado para o sistema de compressão.

A solução de amina pobre deixa o fundo da torre regeneradora, é resfriada pela corrente de amina rica, e em seguida tem sua temperatura ajustada em um resfriador final antes de retornar à torre de absorção.

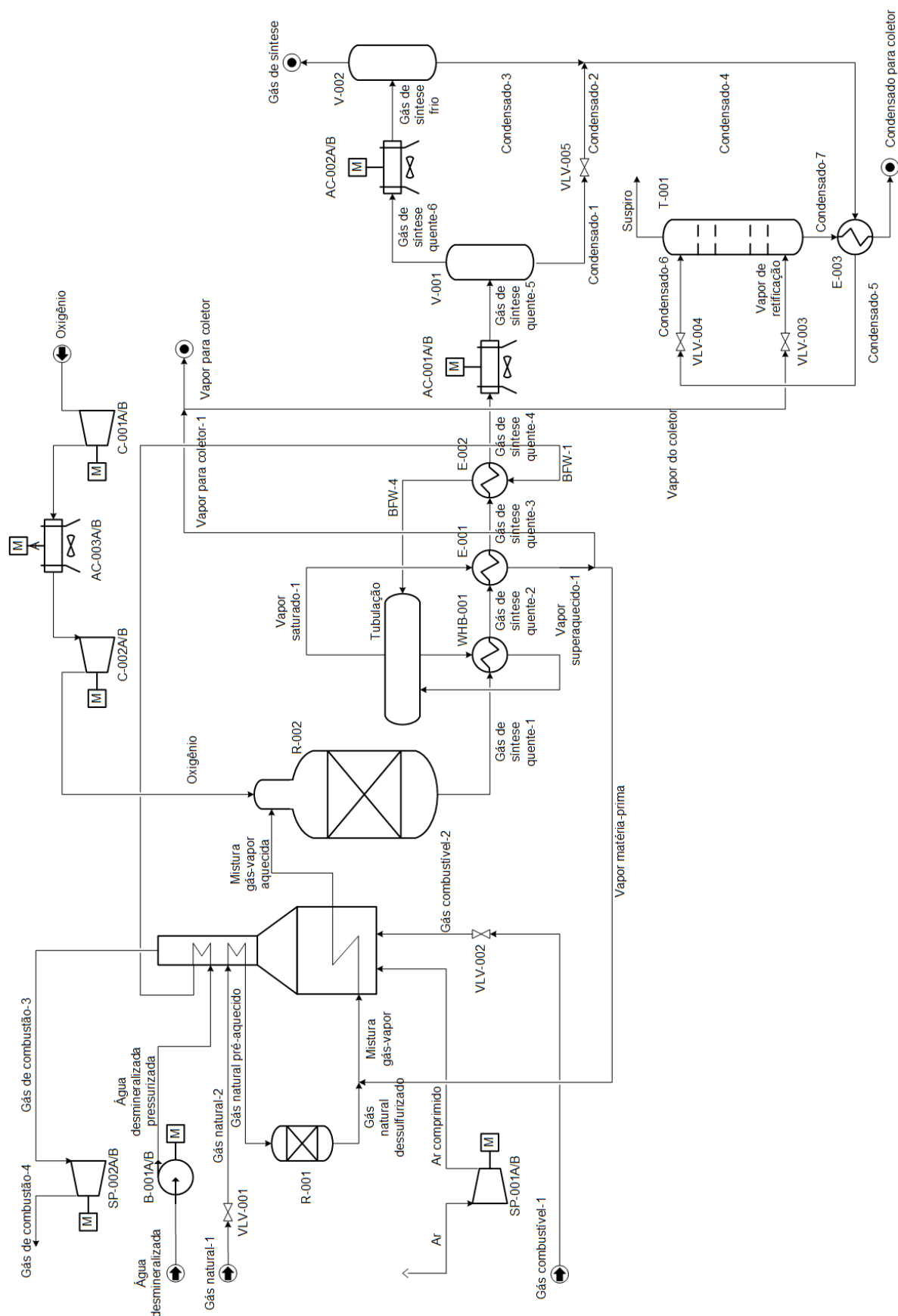
A Figura 6 contém o fluxograma do processo de separação de CO₂ descrito acima.

Figura 3 – Fluxograma de processo da Reforma a vapor



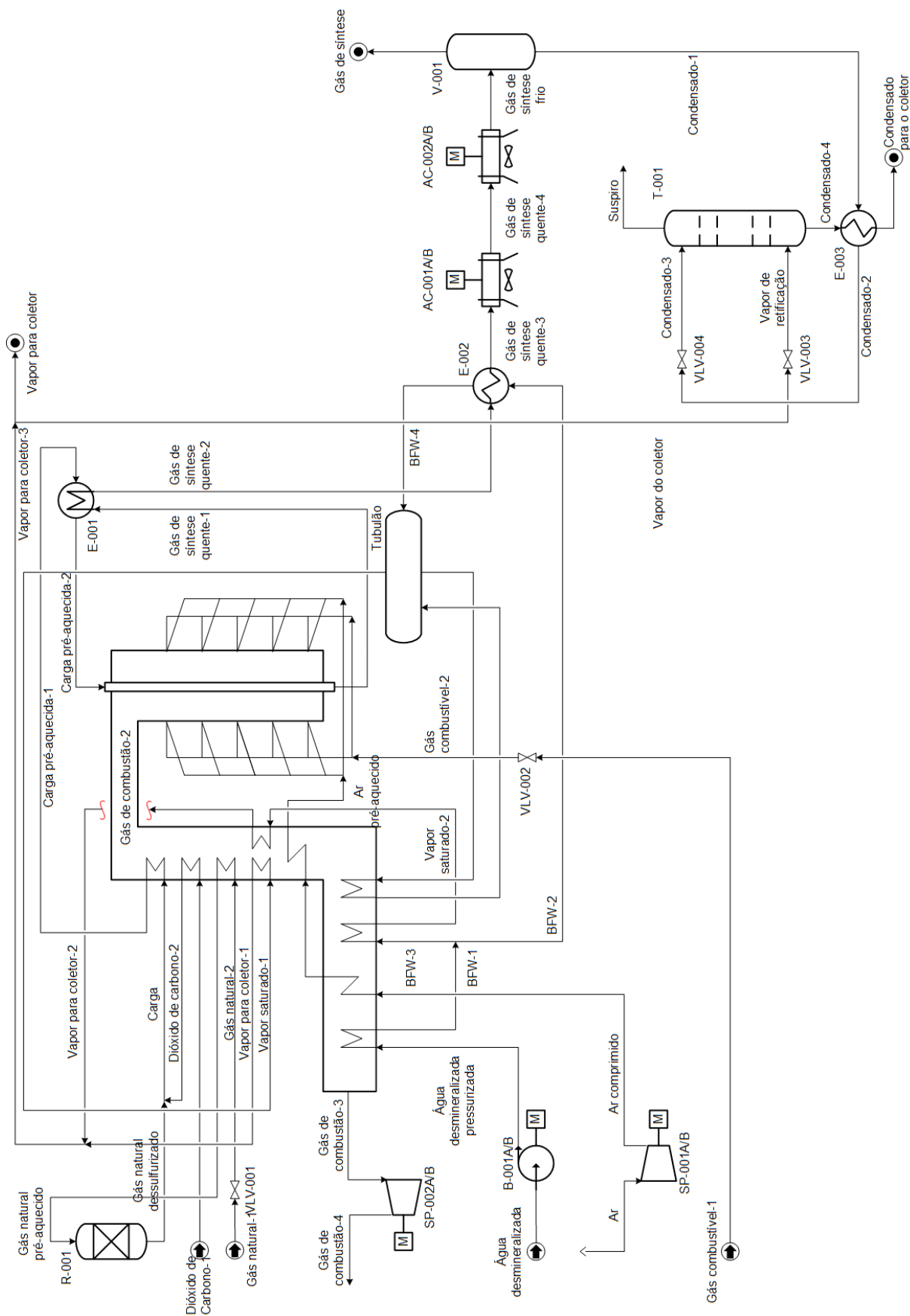
Fonte: O autor, 2019.

Figura 4 – Fluxograma de processo da Reforma autotérmica

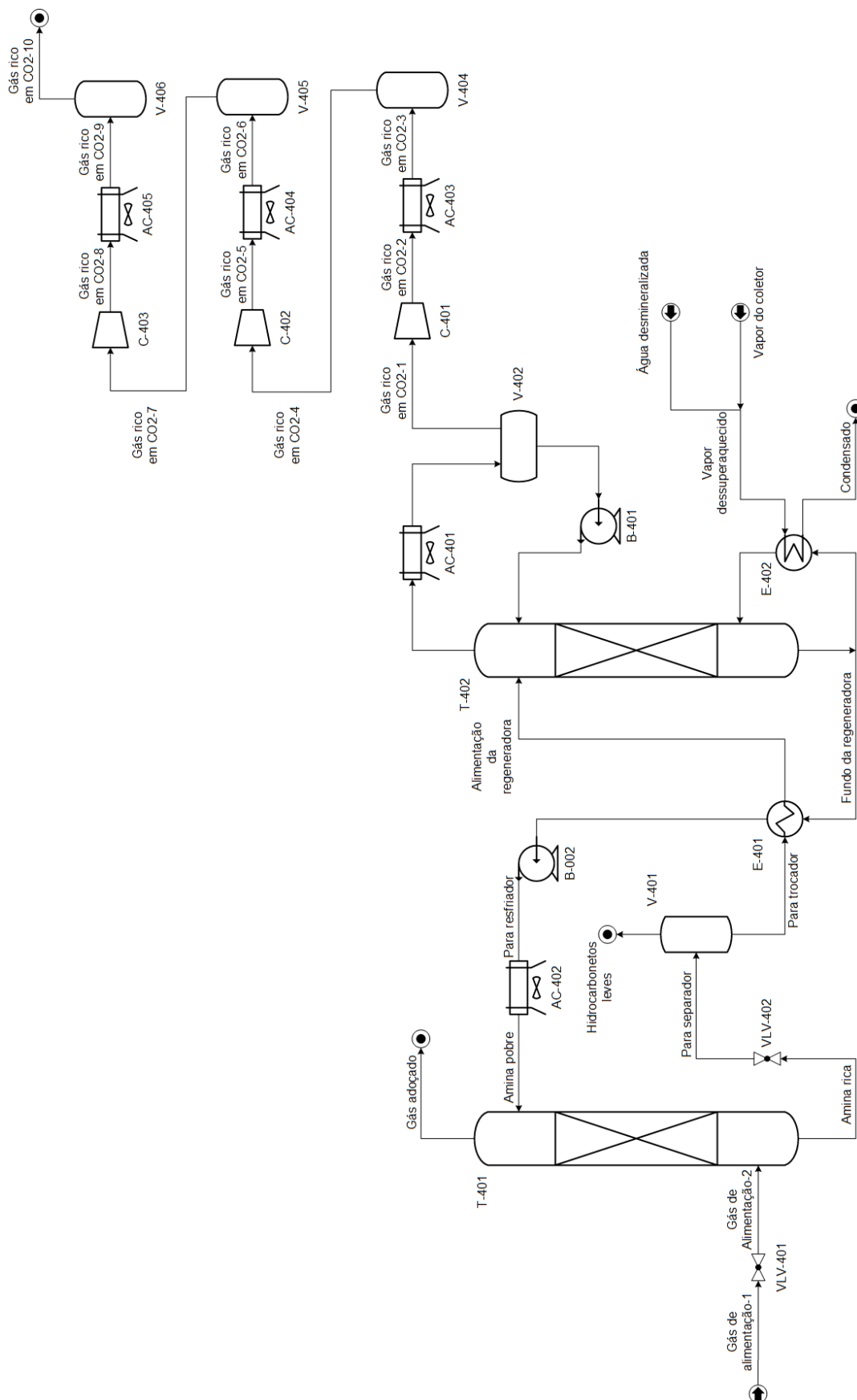


Fonte: O autor, 2019.

Figura 5 – Fluxograma de processo da Reforma a seco



Fonte: O autor, 2019.

Figura 6 – Processo de separação de CO₂ do gás de síntese via aminas

Fonte: O autor, 2019.

2.3. Desenvolvimento do modelo substituto (“surrogate model”)

Nesta seção detalha-se a metodologia para a construção e avaliação do meta-modelo escolhido. O objetivo dessa avaliação foi verificar a qualidade do ajuste do modelo aos pontos escolhidos e o seu desempenho na predição das variáveis dependentes em pontos diferentes daqueles utilizados no ajuste.

2.3.1. Seleção do modelo

Visando construir um modelo matemático capaz de descrever o comportamento de unidades de processo inteiras, optou-se por empregar equações polinomiais de segunda ordem (AYODELE; CHENG, 2015), tal qual a mostrada na Equação (1), para ajustá-las os dados oriundos da simulação rigorosa, a fim de combinar a relação entre as variáveis de entrada e as respostas.

$$y = \hat{\beta}_0 + \sum_{v=1}^V \hat{\beta}_v x_v + \sum_{v=1}^{V-1} \sum_{v'=v+1}^V \hat{\beta}_{vv'} x_v x_{v'} + \sum_{v=1}^V \hat{\beta}_{vv} x_v^2 \quad (1)$$

na qual $\hat{\beta}_0$, $\hat{\beta}_v$, $\hat{\beta}_{vv'}$ e $\hat{\beta}_{vv}$ são os parâmetros do modelo, x_v são as variáveis de entrada e y é o fator de resposta.

A opção por um modelo de segunda ordem deveu-se ao fato de ser a função não-linear mais simples e a de uso mais amplo dentre a literatura de referência deste trabalho, uma vez que representa de maneira satisfatória o comportamento das tecnologias candidatas em faixas operacionais curtas.

2.3.2. Escolha das variáveis de entrada

Foram selecionadas as principais variáveis que caracterizam o comportamento de cada processo e que formam o espaço de busca da otimização. Neste contexto, para as três unidades de reforma, as variáveis escolhidas foram a temperatura (T_{sr}) e a pressão (P_{sr}) da reação e a razão molar (R_{er}) entre os reagentes na alimentação (razão vapor/carbono nos processos de reforma a vapor e reforma autotérmica e razão dióxido de carbono/carbono na reforma a seco). Era natural esperar que a razão molar oxigênio/carbono fosse a variável mais importante para a reforma autotérmica, no entanto, optou-se por manipular a razão molar vapor/carbono, sendo a vazão de oxigênio ser determinada pelo balanço de energia, de forma a garantir a temperatura de saída do gás de síntese do reator de reforma.

O modelo da unidade de separação de CO₂ não envolve uma variável de processo a ser manipulada na otimização, porém como o gás de síntese que alimenta a unidade pode ter diferentes teores de CO₂ ($fmr_{CO_2, UDEA}$), o modelo a ser desenvolvido é descrito apenas em função desta variável.

A seleção dos intervalos das variáveis de cada unidade de processo descritos na Tabela 1 foi feita utilizando referências operacionais encontradas na literatura (AFZAL et al., 2018) e valores típicos da indústria.

Tabela 1 – Faixas das variáveis independentes

Limites	Reforma a vapor	Reforma autotérmica	Reforma a seco	Separação de CO ₂
Temperatura mínima na saída do reator	850 °C	950 °C	850 °C	N/A
Temperatura máxima na saída do reator	1.000 °C	1.100 °C	1.000 °C	N/A
Pressão mínima na saída do reator	20 kgf/cm ²	20 kgf/cm ²	20 kgf/cm ²	N/A
Pressão máxima na saída do reator	25 kgf/cm ²	25 kgf/cm ²	25 kgf/cm ²	N/A
Razão de alimentação mínima	3,0 mol/mol	0,5 mol/mol	1,0 mol/mol	N/A
Razão de alimentação máxima	3,5 mol/mol	1,0 mol/mol	1,8 mol/mol	N/A
Teor mínimo de CO ₂ no gás de síntese	N/A	N/A	N/A	10%
Teor máximo de CO ₂ no gás de síntese	N/A	N/A	N/A	50%

Fonte: AFZAL et al., 2018.

Visando evitar problemas numéricos associados à diferença de ordem de grandeza das variáveis, utilizou-se nos cálculos as variáveis independentes na forma normalizada, admitindo-se variação entre -1 e 1. A Equação (2) foi utilizada na normalização.

$$x = 2 \left(\frac{var - var_{mín}}{var_{máx} - var_{mín}} \right) - 1 \quad (2)$$

na qual x é a variável normalizada, var é a variável que se quer normalizar e $var_{mín}$ e $var_{máx}$ são seus limites mínimo e máximo, respectivamente.

A Figura 7 e a Figura 8 ilustram as relações das variáveis de entrada junto aos modelos matemáticos (x_1 é a temperatura de reação de reforma normalizada, x_2 é a pressão de reação de reforma normalizada e x_3 é a razão de alimentação dos reatores de reforma normalizada; para a unidade de separação de CO_2 , a variável x_1 significa o teor de CO_2 no gás de síntese de entrada).

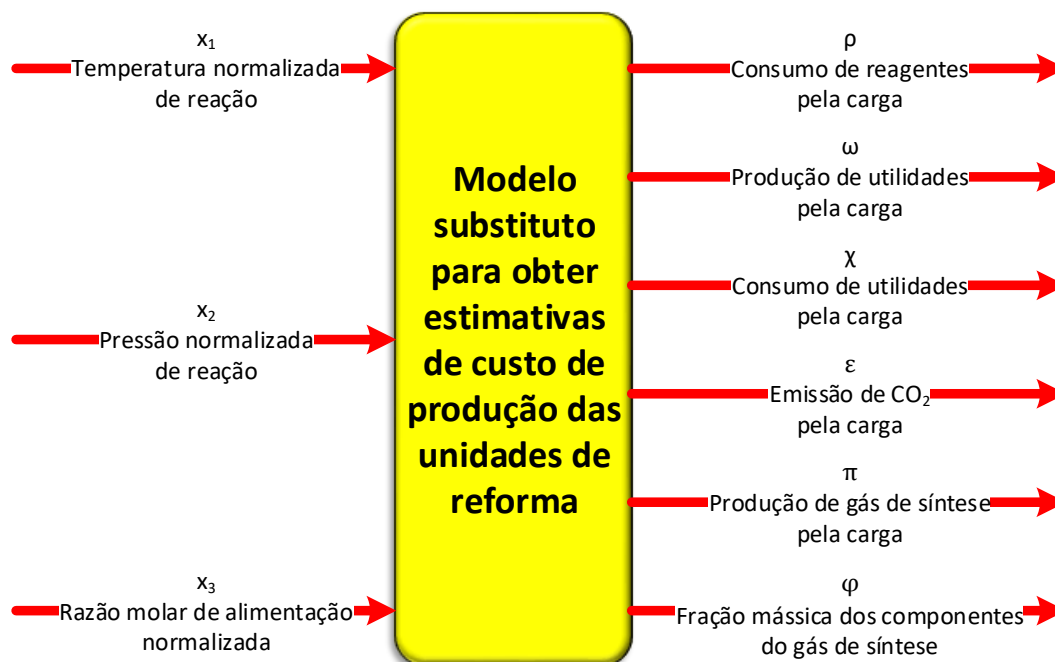
2.3.3. Escolha das variáveis de saída

Para obter uma estimativa dos custos variáveis de produção e das receitas operacionais, assim como o investimento necessário para os equipamentos, selecionaram-se como variáveis dependentes os consumos de matérias-primas, os consumos de utilidades, a geração de produtos e de subprodutos, a produção de utilidades e a emissão de dióxido de carbono nos gases de chaminé.

Foi necessário utilizar variáveis intensivas (coeficientes técnicos – LOUÇÃO JR, 2016) para poder correlacionar o comportamento observado nos casos rodados de cada processo para qualquer vazão dentro da faixa estabelecida. Para as unidades de reforma, dividiram-se as vazões mássicas das matérias-primas, dos produtos, dos subprodutos e das emissões de dióxido de carbono, além das taxas de consumo de utilidades pela vazão de carga de gás natural, para se chegar aos coeficientes técnicos descritos na Figura 7. Outra variável intensiva utilizada foi a fração mássica dos principais componentes do gás de síntese: H_2 , CO e CO_2 .

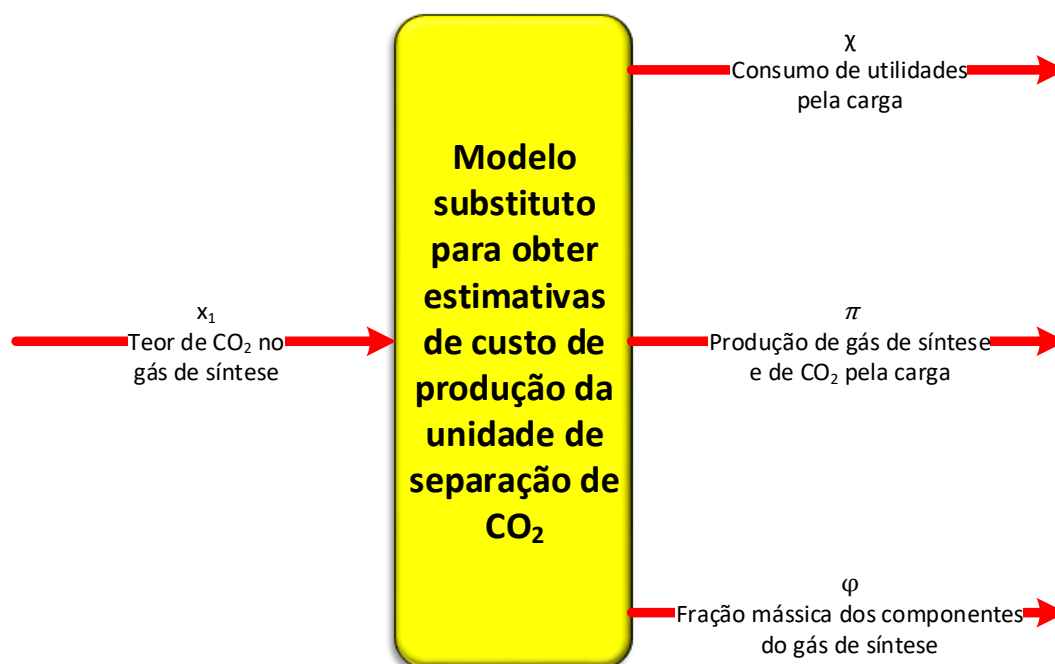
Analogamente para a unidade de separação de CO₂, as variáveis dependentes são ilustradas na Figura 8.

Figura 7 – Entradas e saídas do modelo substituto para os processos de reforma



Fonte: O autor, 2019.

Figura 8 – Entradas e saídas do modelo substituto para o processo de separação de CO₂



Fonte: O autor, 2019.

2.3.4. Formulação dos modelos matemáticos

Uma vez definido o escopo da otimização, foi realizada a convergência de todas as simulações dos casos base e, então, deu-se início ao desenvolvimento das simulações distribuídas ao longo do espaço de busca para a construção do modelo. Essencialmente, tratou-se de observar o comportamento das unidades para uma gama de valores das variáveis independentes mencionadas.

Para a construção dos meta-modelos tomaram-se 125 pontos para cada unidade de reforma e 10 pontos para unidade de separação de CO₂, oriundos dos casos rodados dos fluxogramas simulados. A quantidade de pontos utilizados como base para os modelos que descreveram as unidades de reação baseia-se na adoção de cinco valores discretos para cada variável independente, o que implica em cento e vinte e cinco combinações (5³) possíveis.

Os resultados da simulação servem como suporte para dois resultados essenciais: uma dedicada à geração de dados relacionados às correntes do processo, para suportar a estimativa dos custos operacionais e outra dedicada ao dimensionamento dos equipamentos, para suportar a estimativa dos custos de investimento.

Para a construção dos meta-modelos polinomiais foi utilizado o método de estimação de parâmetros por mínimos quadrados, que consiste na minimização da soma dos quadrados dos resíduos (Equação (3)). Define-se como resíduo, a diferença entre o valor “experimental” (y_e), que no nosso caso é representado pelo valor obtido por meio de simulação, e o valor predito (y_c).

$$S_{qr} = \sum_{k=1}^K [(y_e)_k - (y_c)_k]^2 \quad (3)$$

na qual k é o índice que representa cada uma das K observações.

2.3.5. Descrição matemática dos modelos

Na representação dos modelos, foram utilizados os seguintes índices e conjuntos:

$i \in I$: Representa as matérias-primas, os produtos e os subprodutos;

$j \in J$: Representa as unidades de processo candidatas;

$u \in U$: Representa as utilidades consumidas e produzidas;

$g \in G$: Representa os gases de efeito estufa emitidos pelos fornos;

$c \in C$: Representa os principais componentes presentes no gás de síntese e que determinam as suas características.

$v \in V$: Representa as variáveis de processo independentes;

$I = \{NG: \text{gás natural}, O_2: \text{oxigênio}, CO_2: \text{dióxido de carbono}, SG: \text{gás de síntese}\};$

$J = \{SR: \text{Reforma a vapor}, ATR: \text{Reforma autotérmica}, DR: \text{Reforma a seco}, UDEA: \text{Remoção de dióxido de carbono}\};$

$U = \{S: \text{vapor}, DW: \text{água desmineralizada}, FG: \text{gás combustível}, EP: \text{energia elétrica}\};$

$G = \{CO_2: \text{dióxido de carbono}\};$

$C = \{H_2: \text{Hidrogênio}, CO: \text{Monóxido de carbono}, CO_2: \text{Dióxido de carbono}\};$

$V = \{1,2,3\}.$

Os modelos polinomiais para representação do comportamento intrínseco dos processos de reforma podem ser visualizados nas Equações (4) a (9), conforme descrito a seguir para $j \in \{SR, ATR, DR\}$. Observação 1: Como todos os modelos são baseados em uma relação direta em relação à vazão de gás natural, a Equação (4) não se aplica ao gás natural; Observação 2: A Equação (4) não contempla o vapor d'água pois este é contabilizado no contexto das utilidades.

Modelo relacionado ao consumo de matéria-prima:

$$\rho_{i,j} = \widehat{\theta}\rho_{i,j,0,0} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\rho_{i,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^2 \sum_{v'=v+1}^3 \widehat{\theta}\rho_{i,j,v,v'}x_{j,v}x_{j,v'} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\rho_{i,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (4)$$

em que:

$\rho_{i,j}$: Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica da matéria-prima i e a vazão mássica de gás natural que é admitida na unidade j ;

$\widehat{\theta}\rho_{i,j,v,v'}$: Parâmetros do modelo polinomial relacionado ao consumo de matéria-prima;

$x_{j,v}$ ou $x_{j,v'}$: Variável relacionada ao processo j e à propriedade v .

Modelo relacionado à produção de gás de síntese:

$$\pi_{i,j} = \widehat{\theta}\pi_{i,j,0,0} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\pi_{i,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^2 \sum_{v'=v+1}^3 \widehat{\theta}\pi_{i,j,v,v'}x_{j,v}x_{j,v'} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\pi_{i,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (5)$$

em que:

$\pi_{i,j}$: Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica de produto i e a vazão mássica de gás natural que é admitida na unidade j ;

$\widehat{\theta}\pi_{i,j,v,v'}$: Parâmetros do modelo polinomial relacionado à produção de gás de síntese.

Modelo relacionado à compra de utilidades:

$$\chi_{u,j} = \widehat{\theta}\chi_{u,j,0,0} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\chi_{u,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^2 \sum_{v'=v+1}^3 \widehat{\theta}\chi_{u,j,v,v'}x_{j,v}x_{j,v'} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\chi_{u,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (6)$$

em que:

$\chi_{u,j}$: Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica da utilidade comprada u e a vazão mássica de gás natural admitida na unidade j ;

$\widehat{\theta}\chi_{u,j,v,v'}$: Parâmetros do modelo polinomial relacionado às utilidades.

Modelo relacionado à venda de utilidades:

$$\omega_{u,j} = \widehat{\theta}\omega_{u,j,0,0} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\omega_{u,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^2 \sum_{v'=v+1}^3 \widehat{\theta}\omega_{u,j,v,v'}x_{j,v}x_{j,v'} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\omega_{i,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (7)$$

em que:

$\omega_{u,j}$: Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica da utilidade vendida u e a vazão mássica de gás natural admitida na unidade j ;

$\widehat{\theta}\omega_{u,j,v,v'}$: Parâmetros do modelo polinomial relacionado à venda de utilidades.

Modelo relacionado às emissões de gases de efeito estufa:

$$\varepsilon_{g,j} = \widehat{\theta}\varepsilon_{g,j,0,0} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\varepsilon_{g,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^2 \sum_{v'=v+1}^3 \widehat{\theta}\varepsilon_{g,j,v,v'}x_{j,v}x_{j,v'} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\varepsilon_{i,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (8)$$

em que:

$\varepsilon_{g,j}$: Coeficiente técnico que representa a razão entre a vazão mássica de emissão do gás de efeito estufa g e a vazão mássica de gás natural que é admitida na unidade j ;

$\widehat{\theta}\varepsilon_{g,j,v,v'}$: Parâmetros do modelo polinomial relacionado às emissões de gases de efeito estufa.

Modelo relacionado à composição do gás de síntese:

$$\varphi_{c,j} = \widehat{\theta}\varphi_{c,j,0,0} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\varphi_{c,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^2 \sum_{v'=v+1}^3 \widehat{\theta}\varphi_{c,j,v,v'}x_{j,v}x_{j,v'} + \sum_{v=1}^3 \widehat{\theta}\varphi_{i,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (9)$$

em que:

$\varphi_{c,j}$: Coeficiente técnico que representa a fração mássica do componente c contido no gás de síntese produzido pelo processo j ;

$\widehat{\theta}\varphi_{c,j,v,v'}$: Parâmetros do modelo polinomial relacionado à composição do gás de síntese.

Modelos equivalentes para uma única variável independente aplicáveis à unidade de separação de CO₂ estão apresentados a seguir para $j \in \{\text{UDEA}\}$ (é

importante lembrar que, nestes casos, os índices técnicos são descritos em relação à vazão de gás de síntese admitida na unidade).

Modelo relacionado à produção de gás de síntese:

$$\pi_{i,j} = \widehat{\theta}\pi_{i,j,0,0} + \sum_{v=1}^1 \widehat{\theta}\pi_{i,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^1 \widehat{\theta}\pi_{i,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (10)$$

Modelo relacionado à compra de utilidades:

$$\chi_{u,j} = \widehat{\theta}\chi_{u,j,0,0} + \sum_{v=1}^1 \widehat{\theta}\chi_{u,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^1 \widehat{\theta}\chi_{u,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (11)$$

Modelo relacionado à venda de utilidades:

$$\omega_{u,j} = 0 \quad (12)$$

Modelo relacionado às emissões de gases de efeito estufa:

$$\varepsilon_{g,j} = 0 \quad (13)$$

Modelo relacionado à composição do gás de síntese:

$$\varphi_{c,j} = \widehat{\theta}\varphi_{c,j,0,0} + \sum_{v=1}^1 \widehat{\theta}\varphi_{c,j,v,0}x_{j,v} + \sum_{v=1}^1 \widehat{\theta}\varphi_{c,j,v,v}x_{j,v}^2 \quad (14)$$

Os modelos substitutos para suporte à estimativa dos custos com investimentos serão discutidos no Capítulo 3 desse trabalho.

O meio escolhido para estimação dos parâmetros dos modelos polinomiais foi o suplemento Solver do Microsoft Excel[®] configurado com o método de solução do gradiente reduzido generalizado. Não foi desconsiderado nenhum termo da função quadrática, isto é, o número de parâmetros a estimar foi 10 para cada coeficiente técnico no caso dos modelos das unidades de reforma e 3 para a unidade de separação de CO₂.

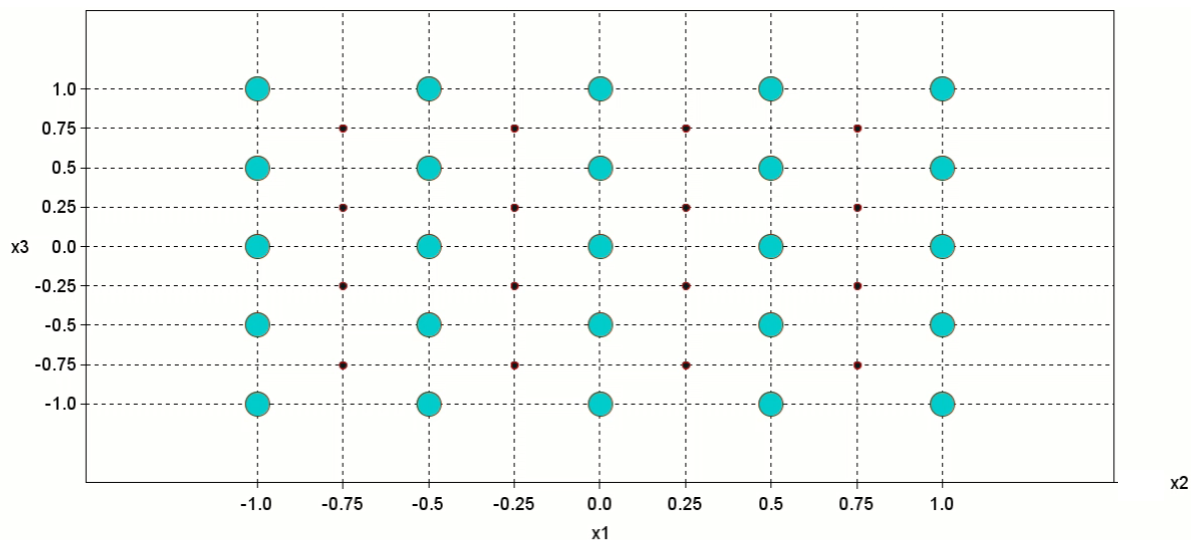
No Apêndice B encontra-se a tabela com os parâmetros obtidos por meio da metodologia supracitada. Os parâmetros que não estão presentes no Apêndice assumem valor zero, indicando, por exemplo, que não há consumo de O₂ no processo de reforma seca.

2.4. Avaliação da qualidade do ajuste e da acurácia dos modelos

Para avaliar a capacidade de predição dos modelos dos coeficientes técnicos foram utilizados indicadores estatísticos clássicos como erro médio percentual absoluto (EMPA) e erro máximo percentual absoluto (AYODELE e CHENG, 2015).

Primeiramente, avaliou-se a qualidade do ajuste do modelo aos pontos gerados nas simulações. Em seguida, avaliou-se o desempenho do modelo numa malha de pontos diferente daquela utilizada para o ajuste, gerada a partir da média aritmética dos valores que geraram a malha original. A Figura 9 ilustra a projeção bidimensional da malha de pontos utilizada no ajuste (bolas azuis) e da malha de pontos utilizada na avaliação de desempenho do modelo polinomial (bolas pretas).

Figura 9 – Projeção bidimensional das malhas de pontos utilizadas para o ajuste e para verificação de desempenho dos modelos empíricos



Fonte: O autor, 2019.

Para as unidades de reforma o conjunto de dados para verificação de acurácia foi de 64 pontos e para a unidade de remoção de CO_2 foram utilizados 9 pontos.

Tal qual ocorreu na etapa de construção, a verificação de acurácia também foi executada no Microsoft Excel®.

Apresentam-se da Figura 10 até a Figura 13 os resultados da avaliação estatística dos ajustes do modelo polinomial aos pontos obtidos por meio dos casos rodados. A Tabela 2 correlaciona os coeficientes técnicos aos números apresentados nas abscissas dos gráficos utilizados na análise estatística.

Tabela 2 – Correlação entre categorias dos gráficos e coeficientes técnicos

Categoria	Reforma a vapor	Reforma autotérmica	Reforma a seco	Separação de CO ₂
1	$\chi_{EP,SR}$	$\chi_{EP,ATR}$	$\chi_{EP,DR}$	$\pi_{SG,UDEA}$
2	$\chi_{DW,SR}$	$\chi_{DW,ATR}$	$\chi_{DW,DR}$	$\varphi_{CO2,UDEA}$
3	$\varepsilon_{CO2,SR}$	$\varepsilon_{CO2,ATR}$	$\varepsilon_{CO2,DR}$	$\chi_{EP,UDEA}$
4	$\varphi_{H2,SR}$	$\varphi_{H2,ATR}$	$\varphi_{H2,DR}$	$\chi_{S,UDEA}$
5	$\pi_{SG,SR}$	$\pi_{SG,ATR}$	$\pi_{SG,DR}$	$\chi_{DW,UDEA}$
6	$\omega_{S,SR}$	$\omega_{S,ATR}$	$\omega_{S,DR}$	$\pi_{CO2,UDEA}$
7	$\chi_{FG,SR}$	$\chi_{FG,ATR}$	$\chi_{FG,DR}$	
8	$\varphi_{CO,SR}$	$\rho_{O2,ATR}$	$\rho_{CO2,ATR}$	
9	$\varphi_{CO2,SR}$	$\varphi_{CO,ATR}$	$\varphi_{CO,DR}$	
10	N/A	$\varphi_{CO2,ATR}$	$\varphi_{CO2,DR}$	

Fonte: O autor, 2019.

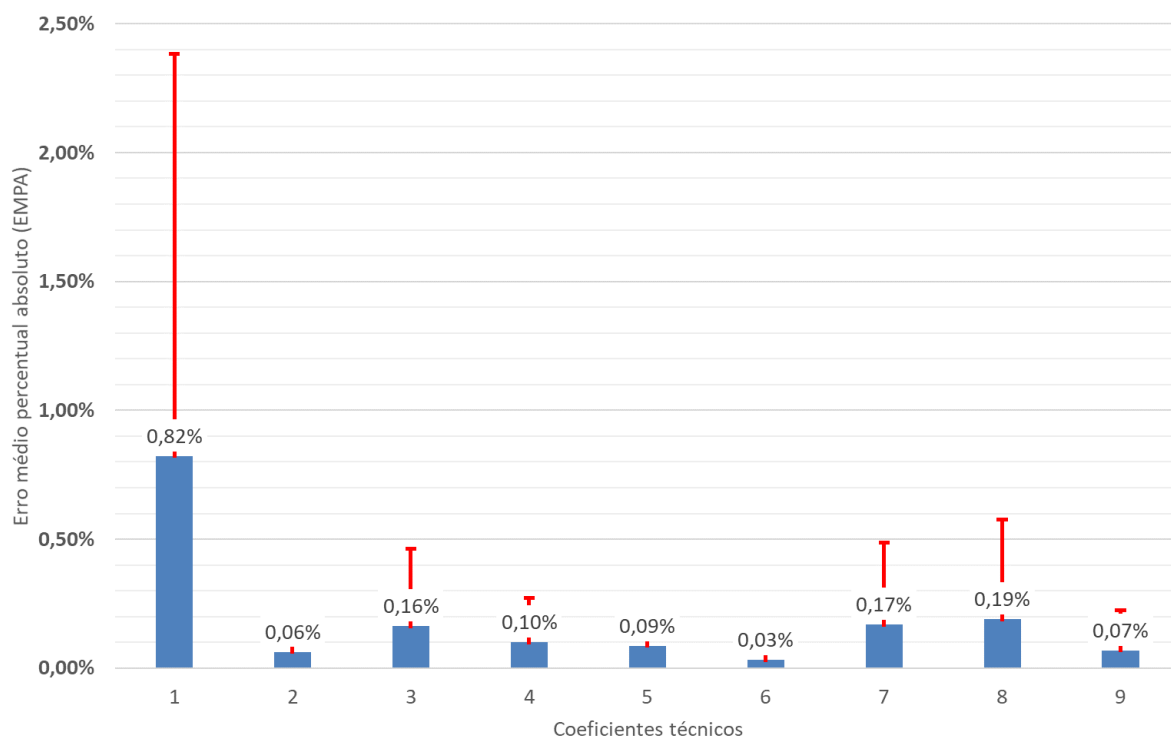
Para o processo de reforma a vapor conforme os resultados presentes na Figura 10, observou-se que o EMPA mais alto foi de 0,82% para a taxa de consumo de energia elétrica pela carga, além de um erro máximo de 2,38%, mas ainda assim representa um ajuste satisfatório. O segundo EMPA mais alto foi de 0,19% para fração mássica de monóxido de carbono no gás de síntese.

Para reforma autotérmica, conforme os resultados presentes na Figura 11, os ajustes foram ainda melhores, com um EMPA máximo igual a 0,20% e erro máximo de 1,04% para o consumo de oxigênio pela carga. O menor dos erros foi de 0,02% para o consumo de energia elétrica pela carga.

A avaliação da reforma a seco na Figura 12 retornou valores de EMPA inferiores a 0,90%, mas obteve-se um erro máximo de 3,18% para fração mássica de dióxido de carbono no gás de síntese.

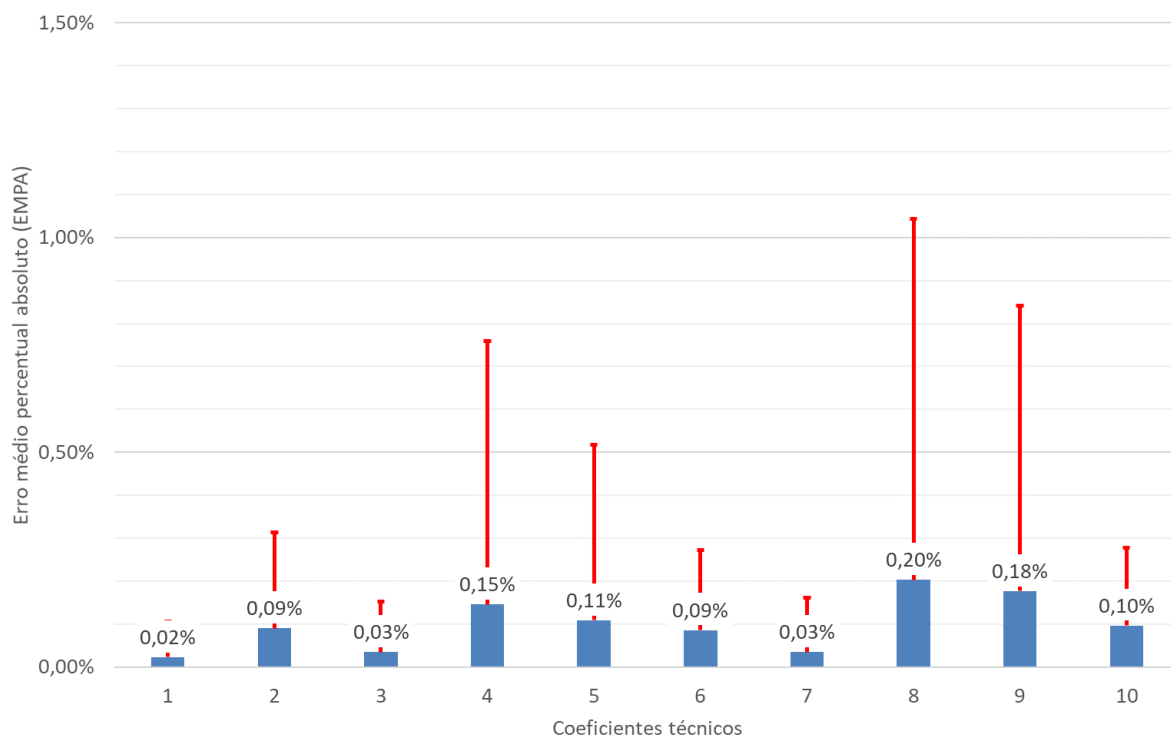
De acordo com o exposto na Figura 13, o modelo aplicado ao processo de separação de CO₂ apresentou um EMPA máximo de 0,76% e um erro máximo de 2,61% para o consumo de vapor pela carga.

Figura 10 – Análise estatística da estimação de parâmetros para reforma a vapor



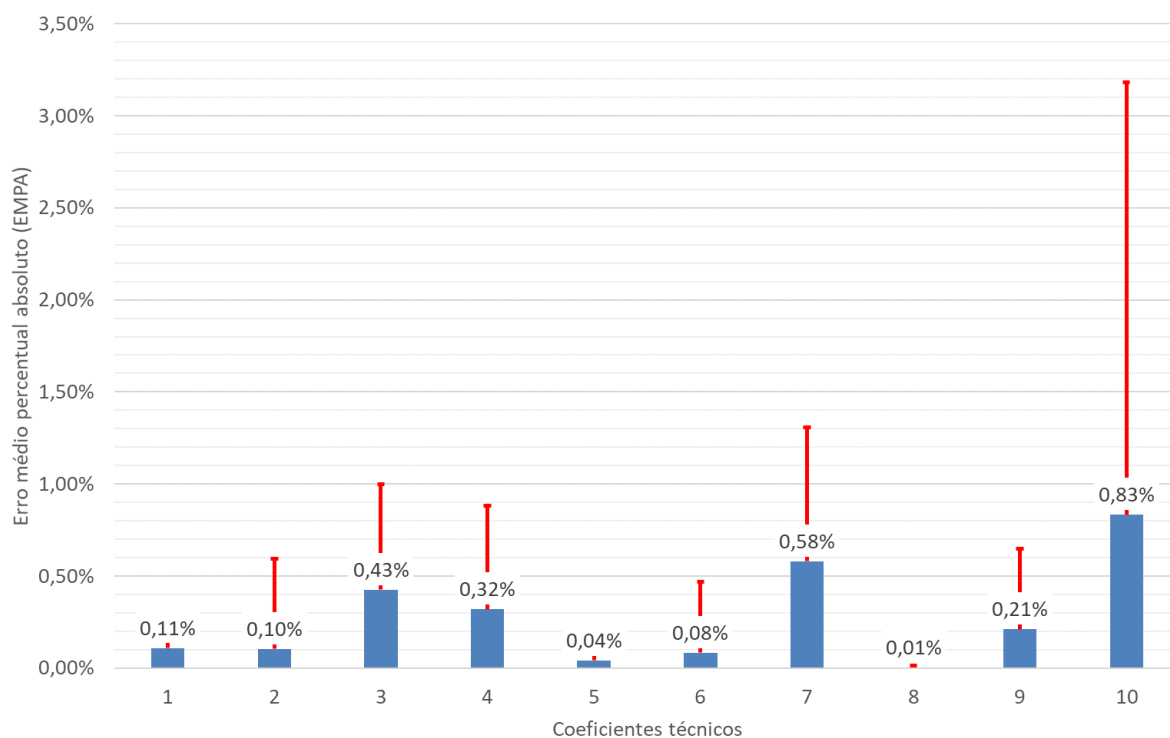
Fonte: O autor, 2019.

Figura 11 – Análise estatística da estimação de parâmetros para reforma autotérmica



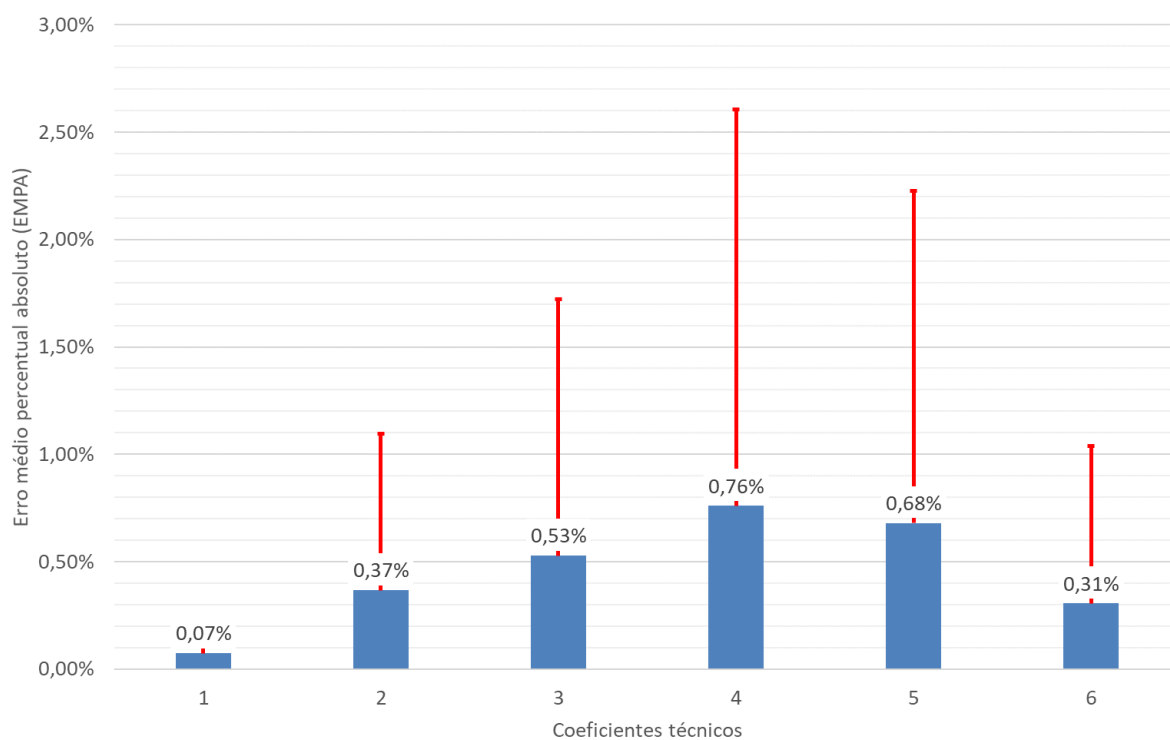
Fonte: O autor, 2019.

Figura 12 – Análise estatística da estimação de parâmetros para reforma a seco



Fonte: O autor, 2019.

Figura 13 – Análise estatística da estimação de parâmetros para separação de CO₂



Fonte: O autor, 2019.

No sentido de robustecer a avaliação da qualidade do ajuste, foi também analisado o desempenho do modelo fora dos pontos utilizados para estimação dos parâmetros para construção dos modelos polinomiais, sem transcender as faixas operacionais definidas para o problema. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados da Figura 14 a Figura 17 onde são reportados os EMPAs correspondentes.

A avaliação de acurácia do modelo aplicado a reforma a vapor na Figura 14 não apresentou grandes distorções. O maior EMPA foi de 0,69% para o consumo de energia elétrica pela carga, conforme esperado, uma vez que esse coeficiente técnico apresentou o maior erro na avaliação da qualidade do ajuste, mas ainda assim, os erros apresentaram valores toleráveis. O maior erro máximo foi de 1,67% associado ao mesmo coeficiente técnico.

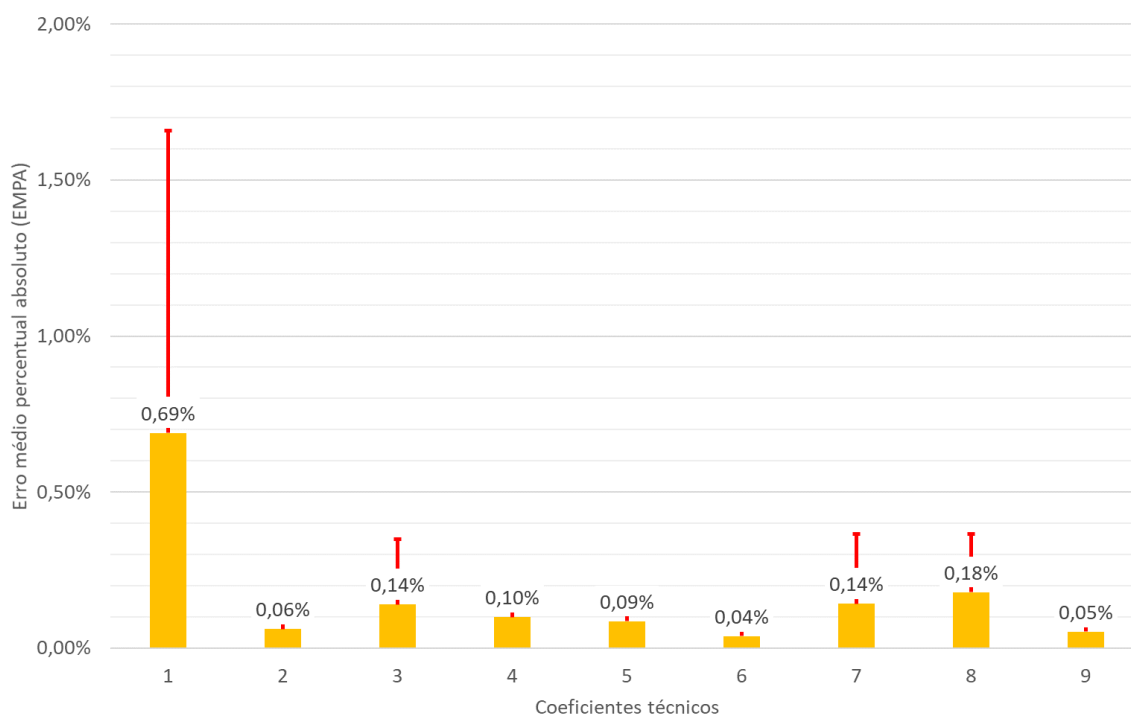
Na Figura 15, a reforma autotérmica repetiu o desempenho da avaliação da qualidade de ajuste, conforme esperado. Os maiores erros médio e máximo foram de 0,19% e 0,49% respectivamente, associados ao coeficiente técnico de consumo de oxigênio pela carga.

A Figura 16 explicita que nenhum dos erros na avaliação de performance do *surrogate model* para reforma a seco ficou acima de 0,40% e nenhum erro máximo superou os 1,70%.

Por fim, na Figura 17, o modelo associado a separação de CO₂ apresentou um EMPA máximo de 0,38%, relativo ao consumo de energia elétrica pela carga, com um erro máximo de 0,78%.

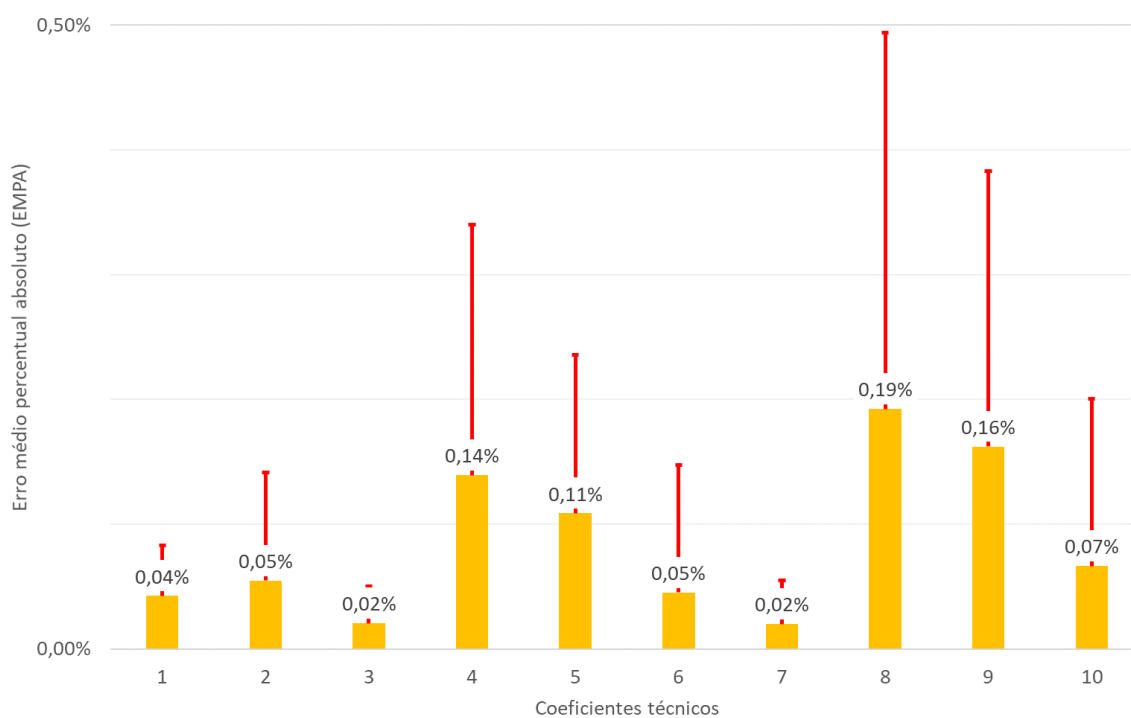
A avaliação do conjunto de resultados apresentados indica que a abordagem de modelagem proposta para representação do comportamento de cada unidade foi bem-sucedida. Em nenhuma dos modelos, o EMPA foi superior a 1% para quaisquer das variáveis dependentes analisadas.

Figura 14 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a reforma a vapor



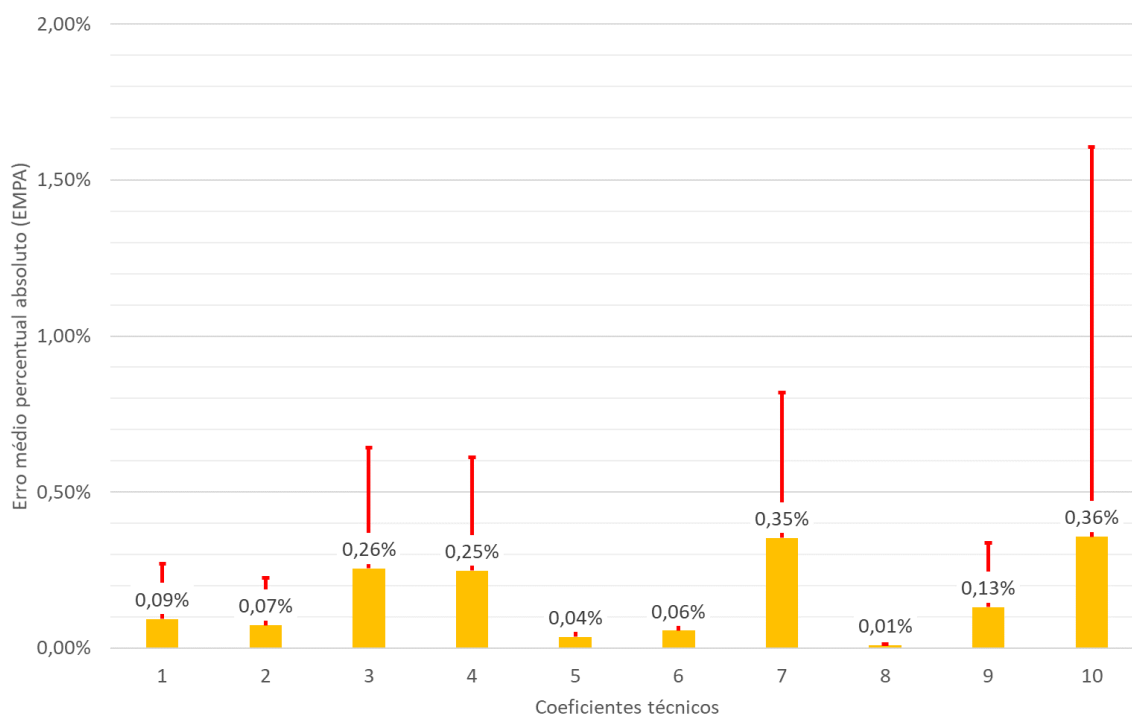
Fonte: O autor, 2019.

Figura 15 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a reforma autotérmica



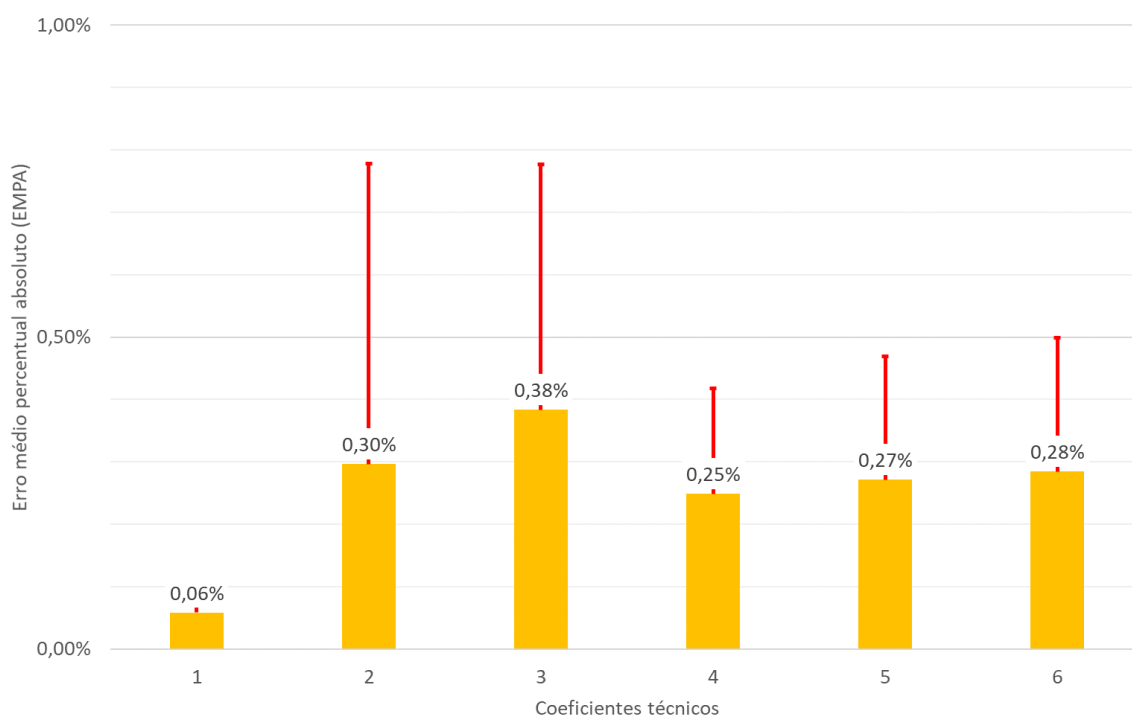
Fonte: O autor, 2019.

Figura 16 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a reforma a seco



Fonte: O autor, 2019.

Figura 17 – Avaliação de performance dos coeficientes técnicos relacionados a separação de CO₂



Fonte: O autor, 2019.

3. ANÁLISE ECONÔMICA

Toda a metodologia e os valores descritos nesse capítulo tomaram como referência a obra escrita por Towler e Sinnott (2013).

Dentre as várias formas de se avaliar economicamente um projeto de investimento as que estimam o lucro total anualizado (*TAP*) e o custo total anualizado (*TAC*) foram as utilizadas nesse estudo.

3.1. Custo total anualizado (*TAC*)

O custo total anualizado divide-se em três parcelas: custo anual de produção (*CCOP*), custo anualizado de investimento (*ACC*) e capital de giro anualizado (*AWC*), conforme equação a seguir:

$$TAC = AWC + ACC + CCOP \quad (15)$$

Um valor típico de capital de giro para indústrias químicas e petroquímicas em geral é de 15% da soma dos custos ISBL e OSBL (*FC*), que serão apresentados mais adiante nesse capítulo. Esse encargo precisou ser anualizado para ser computado como parte do custo total, que é dado em base anual.

O custo anualizado de investimento calculado pela Equação (16) é obtido pelo produto entre o fator de anualização (*ACCR*), que por sua vez é conseguida pela Equação (17), e o custo total de investimento (*TFCC*), que será abordado mais adiante.

$$ACC = ACCR \cdot TFCC \quad (16)$$

$$ACCR = \frac{i_{rr}(1 + i_{rr})^t}{(1 + i_{rr})^t - 1} \quad (17)$$

na qual i_{rr} é a taxa de juros (% a.a.) e t é o tempo de vida do projeto em anos.

O custo anual de produção (CCOP) se divide em custos variáveis (VCOP), que são aqueles proporcionais à carga processada na planta, e em custos fixos (FCOP), que independem do volume processado:

$$CCOP = VCOP + FCOP \quad (18)$$

3.1.1. Custo total de investimento (TFCC)

O custo total do investimento é composto basicamente por quatro parcelas:

a) Investimento interno aos limites da bateria (ISBL), ou seja, o custo da planta propriamente dita, representada pela soma dos custos associados aos equipamentos instalados. Para uma planta de processamento de fluidos, a literatura recomenda a avaliação do ISBL como sendo 3,3 vezes a soma dos custos com a aquisição dos principais equipamentos $\sum C_e$; (no qual este fator contempla os custos associados à tubulação, elevação, infraestrutura elétrica, instrumentação e controle, obras civis e isolamento e pintura).

b) Investimento externo aos limites de bateria (OSBL), que é destinado às modificações e melhorias que devem ser feitas na infraestrutura do site, como implantação de subestações, torres de resfriamento, etc. Estima-se que essa parcela represente 30% do ISBL;

c) Investimento em projeto e engenharia, que inclui os custos do projeto detalhado e outros serviços de engenharia necessários para a execução do projeto. Estima-se que essa parcela represente 30% da soma dos custos ISBL e OSBL;

d) Encargos de contingência, que são custos extras adicionados ao orçamento do projeto para permitir acomodação das variações do cálculo de custos. Recomenda-se a atribuição de 10% da soma dos custos ISBL e OSBL para estimativa dessa parcela.

A Tabela 3 correlaciona o *TFCC* com o custo com a aquisição dos principais equipamentos, conforme as premissas supracitadas.

Tabela 3 – Fatores típicos para estimativa do custo total de investimento

Item	Fator multiplicativo
Custo ISBL	$3,30 \sum C_e$
Custo OSBL	$0,30 \cdot ISBL = 0,99 \sum C_e$
Custo fixo investido (<i>FC</i>)	$FC = ISBL + OSBL = 4,29 \sum C_e$
Custo com projeto e engenharia (<i>D&E</i>)	$0,3 \cdot FC = 1,29 \sum C_e$
Encargos com contingência (<i>X</i>)	$0,1 \cdot FC = 0,43 \sum C_e$
Custo total de investimento (<i>TFCC</i>)	$FC + D\&E + X = 6,0 \cdot \sum C_e$

Fonte: Adaptado de Towler e Sinnott, 2013.

Baseando-se no desenvolvimento demonstrado na Tabela 3, pode-se escrever *TFCC* em função de *FC*, como demonstrado na equação a seguir:

$$TFCC = 1,4 \cdot FC \quad (19)$$

3.1.1.1. Custo com a aquisição de equipamentos ($\sum C_e$)

A estimativa de custo de cada equipamento foi realizada de acordo com a correlação a seguir:

$$C_e = a + bS^n \quad (20)$$

na qual *a* e *b* são parâmetros de correlação de custo, *S* é uma variável relacionada ao tamanho do equipamento cujo custo pretende-se determinar e *n* é um expoente da correlação que depende do tipo de equipamento.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros da correlação para estimativa de custo dos equipamentos que foram utilizados nesse trabalho.

Tabela 4 – Parâmetros para correlação de estimativa de custo de equipamentos

Equipamento	Tipo	Parâmetro de tamanho (S)	Unidade	S_{\min}	S_{\max}	a	b	n
Compressor	Soprador	Vazão	m ³ /h	200	5.000	4.450	57	0,80
Vasos separadores	Vertical	Massa	kg	160	250.000	11.600	34	0,85
Forno	Tipo caixa	Carga térmica	MW	30	120	43.000	111.000	0,80
Trocador de calor	Casco e tubos	Área	m ²	10	1.000	28.000	54	1,20
Reator	Cilíndrico	Volume	m ³	0,5	100	61.500	32.500	0,80
Coluna de destilação	Prato valvulado	Diâmetro	m	0,5	5	210	400	1,90
Bomba	Centrifuga	Vazão	L/s	0,2	126	8.000	240	0,90
Motor elétrico	Prova de explosão	Potência	kW	1	2.500	1.100	2.100	0,60
Refervedor	Termossifão	Área	m ²	10	500	30.400	122	1,10
Resfriador a ar	-	Área	k ft ²	0,05	200	0	24.600	0,40

Fonte: Towler e Sinnott, 2013.

Para alguns equipamentos, a variável relacionada ao tamanho do equipamento pode ser obtida diretamente dos resultados da simulação (e.g. vazão de bombas centrífugas), enquanto outros exigem cálculos adicionais.

Para trocadores de calor, S representa a área de troca térmica do equipamento. Todavia, o parâmetro de projeto obtido por meio de simulação para trocadores de calor é produto entre o coeficiente global de troca térmica e a área de troca (UA), logo faz-se necessário buscar valores típicos para os coeficientes globais de transferência de calor na literatura, para só assim obter uma estimativa de parâmetro de tamanho.

Para vasos de pressão (como vasos separadores, reatores e colunas de destilação), o parâmetro de tamanho é a sua massa, que deve ser calculada de acordo com a pressão operacional nominal (e, quando apropriado, a temperatura); portanto, foi necessário calcular a espessura da carcaça desses equipamentos. A espessura da carcaça dos vasos de pressão, reatores e torres de destilação é estimada com base no código ASME Seção VIII – Divisão I. A Equação (19) apresenta a fórmula proposta para o cálculo da espessura do equipamento (ASME, 2015).

$$t_w = \frac{P_{int} \frac{D_n}{2}}{PS \cdot E - 0,6 P_{int}} \quad (21)$$

na qual t_w é a espessura da parede do vaso (m), P_{int} é a pressão interna do equipamento (kgf/cm^2), D_n é o diâmetro nominal do equipamento (m), PS é a tensão permissiva (kgf/cm^2) e E é a eficiência da soldagem.

De posse da espessura do vaso, chega-se à estimativa da massa do casco por meio da Equação (18).

$$S_{\text{vasos de pressão}} = \pi D_n L_v t_w \rho_s \quad (22)$$

na qual L_v é o comprimento/altura do vaso (m) e ρ_s é a massa específica do metal.

Baseando-se na metodologia acima descrita, pode-se estimar os custos com investimento para os casos base simulados das unidades de reforma e de separação de CO₂, cujos resultados encontram-se descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Estimativas de custo com investimento para os casos base

Item	Reforma a vapor	Reforma a autotérmica	Reforma a seco	Reforma a Separação de CO ₂
ΣC_e	\$ 98.751.674	\$ 75.197.762	\$ 98.759.787	\$ 35.154.643
ISBL	\$ 325.880.524	\$ 248.152.613	\$ 325.907.298	\$ 116.010.321
OSBL	\$ 97.764.157	\$ 74.445.784	\$ 97.772.189	\$ 34.803.096
FC	\$ 423.644.681	\$ 322.598.397	\$ 423.679.487	\$ 150.813.417
D&E	\$ 127.093.404	\$ 96.779.519	\$ 127.103.846	\$ 45.244.025
X	\$ 42.364.468	\$ 32.259.840	\$ 42.367.950	\$ 15.081.342
TFCC	\$ 593.102.554	\$ 451.637.756	\$ 593.151.282	\$ 211.138.784

Fonte: O autor, 2019.

3.1.2. Custo variável de produção (VCOP)

O custo variável está associado à natureza da matéria-prima, da rota tecnológica e da localização da planta.

Listam-se a seguir alguns dos principais custos variáveis de produção:

- a) Custos com matérias-primas e com reagentes;
- b) Custos com utilidades;
- c) Créditos pela venda de subprodutos do processo;
- d) Custos com consumíveis (e.g. produtos químicos e catalisadores);
- e) Custos com disposição de efluentes e rejeitos.

Neste trabalho, os custos relativos aos itens (d) e (e) foram considerados irrelevantes dadas as características do gás processado (gás relativamente “limpo” quando comparado ao obtido via refino de petróleo, logo demanda pequena reposição de amina) e a baixa frequência de reposição de catalisadores dentro do período de vida do empreendimento e que por isso não foram contemplados.

3.1.3. Custo fixo de produção (FCOP)

Custos incorridos independentemente da taxa de operação ou produção da planta, ou seja, se a planta reduzir ou aumentar sua produção, esses custos não sofrerão alteração.

Listam-se a seguir os principais custos fixos de produção:

- a) Custos com mão de obra operacional (salários e encargos) detalhados no subitem 3.1.3.1;
- b) Custos com manutenção, que incluem bens e serviços, e que representam algo em torno de 3% da soma dos custos ISBL e OSBL;
- c) Despesas gerais da planta, onde se computam os custos com os demais setores além da produção que são necessários ao funcionamento da planta como Tecnologia da Informação, Recursos Humanos, Pesquisa e Desenvolvimento, entre outros, e que representam 65% da soma dos custos com mão de obra operacional e com manutenção;
- d) Impostos e seguros de propriedade, que representam algo em torno de 2% da soma dos custos ISBL e OSBL.

A Tabela 6 detalha o desenvolvimento do *FCOP* em função dos custos com mão de obra e de capital fixo investido.

Tabela 6 – Fatores típicos para estimativa do custo fixo de produção

Item	Fator multiplicativo
Custo com mão de obra (OL)	<i>OL</i>
Custo com manutenção (MC)	0,03 <i>FC</i>
Despesas gerais (DG)	0,65 (<i>OL + MC</i>)
Impostos e seguros de propriedade (ISP)	0,02 <i>FC</i>
Custo fixo de produção (FCOP)	$OL + MC + DG + ISP = 1,65 OL + 0,0695 FC$

Fonte: O autor, 2019.

Uma forma alternativa de apresentar o *FCOP* é como uma função de *TFCC*:

$$FCOP = 1,65 OL + 0,04964 TFCC \quad (23)$$

3.1.3.1. Custos com mão de obra

Para dimensão da equipe de operação de processos contínuos que não envolvam manuseio de sólidos, como é o caso das três tecnologias de reforma de gás natural investigadas, Towler e Sinnott (2013) recomendam 5 postos por turno, sendo 2 para operação de painel, 2 para operação de área e 1 dedicado ao parque de tanques ou outra área para envio ou recebimento de produtos químicos e matérias-primas, e 4,8 operadores por posto de turno, pois essa configuração permite uma rotação de quatro turnos, com possibilidade de rendimento em fins de semana, férias e feriados, totalizando 24 profissionais de operação. Para a operação da unidade de separação de CO₂, consideraram-se dois postos por turno apenas, sendo um para operação de painel e um para operação de área, o que totaliza 10 profissionais de operação.

Dado que os salários dos operadores variam de acordo com as normas trabalhistas dos países onde atuam e o nível de experiência, recomenda-se, para estimativas iniciais, um salário médio da Costa do Golfo dos Estados Unidos de US\$ 50.000 por operador e por ano, sem incluir despesas gerais.

Baseando-se nas duas premissas anteriores, chega-se a um custo com mão de obra de operação de US\$ 1.200.000 por ano para as unidades de reforma e US\$ 500.000 por ano para a unidade de separação de CO₂, conforme demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Estimativa de custo com mão de obra executante por tipo de processo

Parcelas	Unidades de reforma	de	Unidade de separação de CO₂	de
Postos por turno	5,0		2,0	
Operadores por posto de turno	4,8		4,8	
Operadores por tecnologia	24,0		10,0	
Salário por operador por ano	US\$ 50.000 / a		US\$ 50.000 / a	
Salário por ano	US\$ 1.200.000 / a		US\$ 500.000 / a	

Fonte: O autor, 2019.

Já os custos de supervisão e de gerenciamento são normalmente considerados 25% do custo com salário direto dos operadores.

Outra parcela importante que deve compor os custos com mão de obra é aquela relacionada aos encargos gerais, que basicamente computa os custos dos benefícios, dos treinamentos dos funcionários, além de plano de saúde. Atribui-se a essa parcela algo entre 40% e 60% dos custos com o salário direto dos operadores e dos supervisores e gerentes. Para esse trabalho, adotou-se para encargos gerais 45% da soma dos salários diretos de operadores, supervisores e gerentes.

A Tabela 8 resume o cálculo do custo total com mão de obra apresentado neste subitem.

Tabela 8 – Estimativa de custo com mão de obra por tipo de processo

Parcelas	Unidades de reforma	de	Unidade de separação de CO₂	de
Salário dos operadores	1.200.000 US\$/a		500.000 US\$/a	
Salário de supervisores e gerentes	300.000 US\$/a		125.000 US\$/a	
Encargos gerais	675.000 US\$/a		281.250 US\$/a	
Total	2.175.000 US\$/a		906.250 US\$/a	

Fonte: O autor, 2019.

Desta forma, a expressão final para estimativa de custo com mão de obra para esse trabalho fica descrita na Equação (24):

$$OL = 2,175 (z_{SR} + z_{ATR} + z_{DR}) + 0,906 z_{UDEA} \quad (24)$$

na qual:

OL é o custo com mão de obra [10^6 \$/a];

z_{SR} , z_{ATR} , z_{DR} e z_{UDEA} são variáveis binárias que indicam a existência (= 1) ou não (= 0) de cada unidade.

3.2. Lucro total anualizado (TAP)

A Equação (25) calcula o lucro total anualizado, que também será uma forma de avaliação econômica de projeto utilizada nesse trabalho.

$$TAP = R - TAC \quad (25)$$

na qual R é a receita anual da planta.

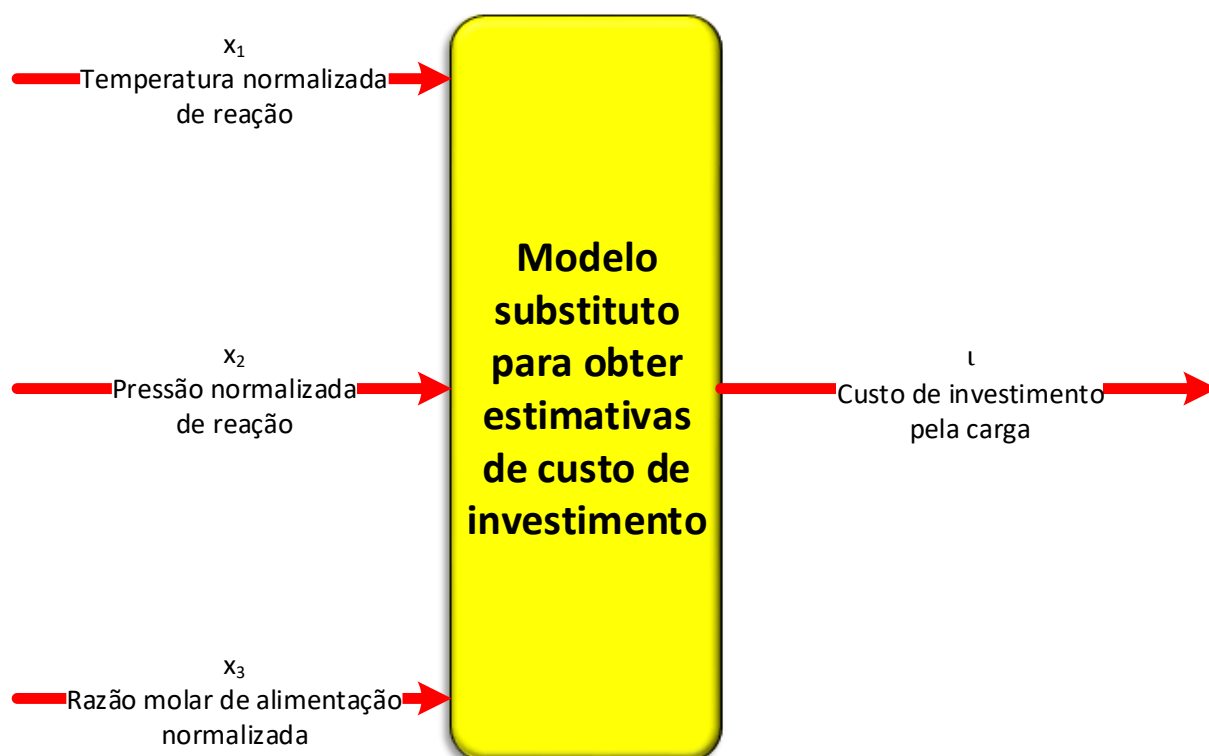
3.2.1. Receita (R)

As receitas são obtidas com a venda dos produtos principais, que nesse trabalho é representado pela venda de gás de síntese. Como será mostrado a seguir, a modelagem contemplará correntes de gás de síntese com características distintas para atendimento aos processos clientes.

3.3. Modelo substituto para estimativa do custo com investimento

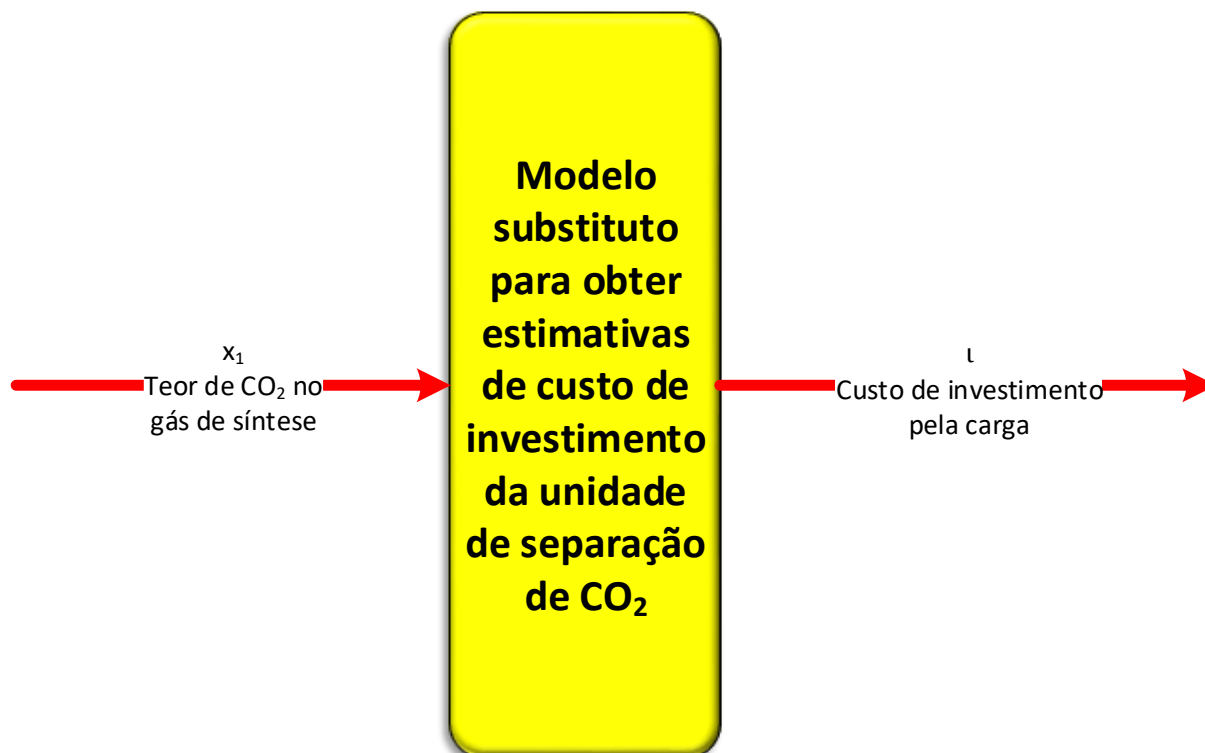
A modelagem dos custos com investimentos também foi obtida por meio de modelos empíricos, conforme ilustram as Figuras 18 e 19.

Figura 18 – Entradas e saídas do modelo substituto para estimativa dos custos com investimentos das unidades de reforma



Fonte: O autor, 2019.

Figura 19 – Entradas e saídas do modelo substituto para estimativa dos custos com investimentos da unidade de separação de CO₂



Fonte: O autor, 2019.

Para tanto, foi preciso determinar as dimensões dos equipamentos de cada unidade de processo para todos os pontos gerados nas simulações. Em posse desses valores, foi possível estimar os custos com a aquisição dos principais equipamentos, por meio da aplicação da Equação 18, e posteriormente calcular os custos com investimentos, por meio de metodologia detalhada na Tabela 2.

Assim como foi feito com as vazões e taxas descritas no Capítulo 2, o custo com investimentos também foi dividido pela carga de referência do caso base, de forma a criar uma variável intensiva, que quando multiplicada pela carga de referência definida pelo programa de otimização, pudesse retornar o custo de investimento da unidade em avaliação. A essa variável intensiva deu-se o nome de l , cujo desenvolvimento matemático é dado por:

$$l_j = \hat{\theta}_{l_j,0,0} + \sum_{v=1}^3 \hat{\theta}_{l_j,v,0} x_{j,v} + \sum_{v=1}^2 \sum_{v'=v+1}^3 \hat{\theta}_{l_j,v,v'} x_{j,v} x_{j,v'} + \sum_{v=1}^3 \hat{\theta}_{l_i,j,v,v} x_{j,v}^2 \quad (26)$$

na qual:

ι_j : Coeficiente técnico que representa a razão entre o custo de investimento na unidade j e a vazão mássica de gás natural que é admitida nessa unidade [US\$ milhões / (t/h)];

$\hat{\theta}_{\iota_j, v, v'}$: Parâmetros do modelo polinomial relacionado ao investimento.

Por meio das Equações (27) e (28) pode-se estimar o custo com investimentos das unidades de reforma e com a unidade separação de CO₂, respectivamente.

$$C_{inv_j} = (Fr_{NG,j})^{\hat{\alpha}} \cdot \iota_j \cdot (\widehat{Fngb})^{1-\hat{\alpha}}, \text{ para } j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (27)$$

$$C_{inv_j} = (Fr_{SG,UDEA})^{\hat{\alpha}} \cdot \iota_{UDEA} \cdot (\widehat{Fsgb})^{1-\hat{\alpha}}, \text{ para } j \in \{UDEA\} \quad (28)$$

em que:

C_{inv_j} : Custo de investimento da unidade j [US\$ milhões];

$Fr_{NG,j}$: Vazão da corrente de gás natural que alimenta a unidade $j \in \{SR, ATR, DR\}$ [t/h];

$Fr_{SG,UDEA}$: Vazão da corrente de gás de síntese que alimenta a unidade de separação de CO₂ [t/h];

\widehat{Fngb} : Carga de referência de gás natural admitida na unidade de reforma j , no caso base de simulação (100 t/h);

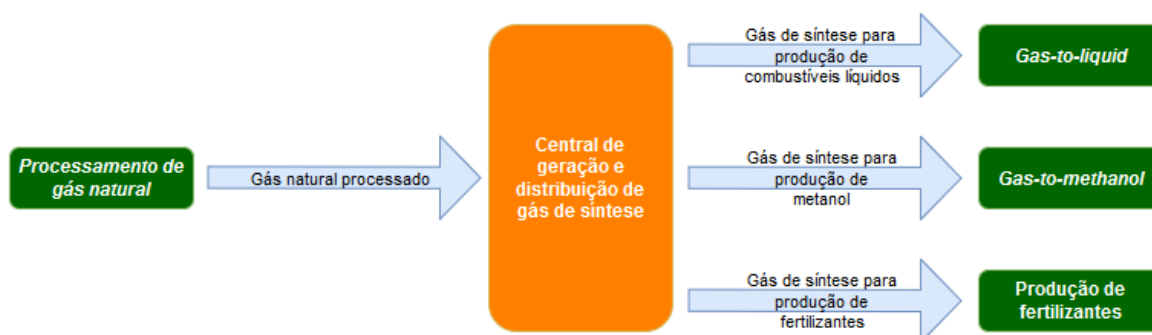
\widehat{Fsgb} : Carga de referência de gás síntese admitida na unidade de UDEA, no caso base de simulação (100 t/h);

$\hat{\alpha}$: Fator de escala, considerado igual a 0,6 para os quatro processos estudados.

4. OTIMIZAÇÃO

O objetivo da otimização investigada foi encontrar o fluxograma de processo ótimo para uma planta de geração de gás de síntese, que fornecesse esse produto em níveis de qualidade adequados para o atendimento das unidades demandantes, conforme ilustrado na Figura 20. Nesta estrutura, a planta de produção de gás de síntese, que é objeto da otimização, receberá gás natural processado e fornecerá gás de síntese para diferentes clientes no âmbito do complexo, para possível produção de combustíveis líquidos, metanol ou fertilizantes.

Figura 20 – Visão geral do empreendimento



Fonte: O autor, 2019.

A otimização do sistema foi investigada considerando duas formulações distintas, capazes de descrever diferentes aspectos do problema:

Formulação A – Minimização do custo total anualizado: Esta formulação parte do pressuposto que há um conjunto de unidades demandantes de gás de síntese com diferentes características que devem ser atendidas a um custo mínimo. Cada unidade demandante está associada a uma vazão de gás de síntese e uma limitação composicional associada à natureza do processo a jusante.

Formulação B – Otimização multi-objetivo: Corresponde à análise do problema considerando dois objetivos conflitantes: a maximização do lucro total anualizado versus a minimização das emissões de dióxido de carbono. Neste caso, adota-se uma métrica para valoração do gás de síntese em função da sua composição, de acordo

com propostas presentes na literatura (MARTINEZ-GOMEZ et al., 2017). Esta formulação é importante em um cenário de crescentes preocupações ambientais, onde os investidores têm que aliar o objetivo econômico com preocupações ambientais de forma a garantir a sustentabilidade do empreendimento em longo prazo.

As formulações são derivadas a partir de uma única formulação geral apresentada a seguir.

Os resultados serão expostos nesse trabalho indicando a combinação mais adequada das tecnologias de acordo com o objetivo proposto. A solução irá indicar as capacidades de cada unidade, assim como os valores das variáveis operacionais correspondentes (temperatura de reação, pressão de reação e razão de alimentação) associados ao extremo correspondente da função objetivo.

4.1. **Preparação da superestrutura**

Para permitir a identificação do fluxograma ótimo do complexo de produção de gás de síntese, é necessário criar uma superestrutura adequada do processo integrado contendo todas as alternativas possíveis de conexão entre as unidades candidatas, capturando assim todas as opções de projeto existentes.

Dada a complexidade do problema em epígrafe, optou-se por representar a superestrutura do problema de otimização em quatro figuras, de forma a facilitar a compreensão.

Cada unidade de processo foi representada de acordo com a estrutura proposta na Figura 21 (reforma a vapor, reforma autotérmica, reforma a seco e unidade de separação de dióxido de carbono). Os insumos considerados foram matérias-primas e utilidades. Já as saídas foram produtos e subprodutos, e utilidades, que podem ser produzidas e vendidas, além das emissões de gases das chaminés dos fornos. Como é possível observar na Figura 22, nem toda corrente que entra ou sai de uma unidade é necessariamente comprada ou vendida ao mercado. Foram consideradas interdependências entre os processos, que permitiram que uma corrente gerada em uma unidade pudesse ser consumida em outras, minimizando o custo com a compra de insumos.

As variáveis utilizadas na formulação do modelo de acordo com a estrutura presente na Figura 21 são apresentados a seguir. Os índices e conjuntos associados já foram identificados no item 2.3.5. Na formulação proposta a seguir, um novo índice é inserido representando as diferentes correntes de produto acabado que são vendidas: $s \in S = \{CO2, SG1, SG2, SG3, etc.\}$;

a) Variáveis

I) Vazões associadas às correntes de matéria-prima ($i \in I$ e $j \in J$):

$Fr_{i,j}$: Vazão mássica de matéria-prima ou reagente i admitida no processo j (t/h);

$Frfe_{i,j}$: Vazão mássica comprada da matéria-prima ou reagente i para o processo j (t/h);

$F_{i,j,j'}$: Vazão mássica da matéria-prima ou reagente i que vem do processo j' para o processo j (t/h).

II) Frações mássicas associadas às correntes de gás de síntese na entrada do processo ($c \in C$, $j \in J$):

$fmr_{c,j}$: Fração mássica do componente c na corrente de gás de síntese alimentado no processo j (adimensional).

III) Vazões associadas às correntes de produto ($i \in I$, $j \in J$):

$Fp_{i,j}$: Vazão mássica do produto i fabricado pelo processo j (t/h);

$Fpte_{i,j,s}$: Vazão mássica vendida do produto i fabricado pelo processo j encaminhada para a corrente de produto final s (t/h);

$F_{i,j,j'}$: Vazão mássica do produto i que sai do processo j para o processo j' (t/h).

IV) Frações mássicas associadas às correntes de gás de síntese na saída do processo ($i \in I$, $j \in J$):

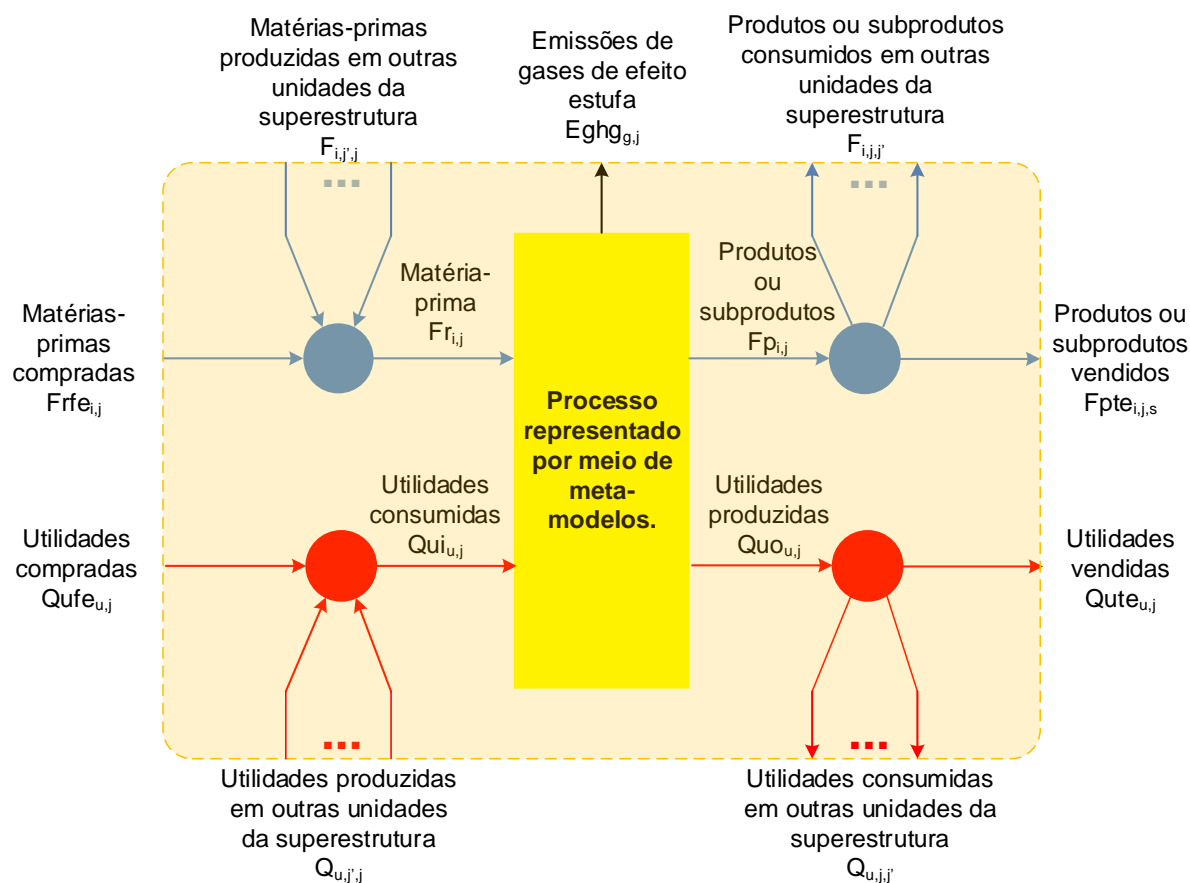
$fmp_{c,j}$: Fração mássica do componente c na corrente de gás de síntese fabricado pelo processo j (adimensional).

V) Taxas associadas ao consumo de utilidade no processo ($u \in U, j \in J$):
 $Qui_{u,j}$: Taxa relacionada à utilidade u admitida no processo j (t/h ou MW);
 $Qufe_{u,j}$: Taxa comprada da utilidade u admitida no processo j (t/h ou MW);
 Qu,j',j : Taxa relacionada à utilidade u que vem do processo j' para o processo j (t/h ou MW).

VI) Taxas associadas à produção de utilidade no processo ($u \in U, j \in J$):
 $Quo_{u,j}$: Taxa relacionada à utilidade u produzida pelo processo j (t/h ou MW);
 $Qute_{u,j}$: Taxa vendida da utilidade u produzida pelo processo j (t/h ou MW);
 Qu,j,j' : Taxa relacionada à utilidade u que sai do processo j para o processo j' (t/h ou MW).

VII) Emissões de gases de efeito estufa pelos gases de chaminé ($g \in G, j \in J$):
 $Eghg_{g,j}$: Vazão do gás de efeito estufa g que sai no gás de chaminé do forno do processo j (t/h).

Figura 21 – Modelo que representa o comportamento uma unidade de processo



Fonte: O autor, 2019.

A superestrutura proposta contempla uma série de interconexões entre as unidades. Estas interconexões são apresentadas da Figura 22 até a Figura 24, onde cada bloco central relativo às unidades corresponde à representação presente na Figura 21.

Os índices e variáveis utilizados na formulação do modelo de acordo com as estruturas presentes da Figura 22 até a Figura 24 são apresentados a seguir.

a) Variáveis

I) Vazão total associada à corrente de matéria-prima comprada ($i \in I$):

$Ftrfe_i$: Vazão total da matéria-prima comprada i (t/h);

II) Vazão total associada às correntes de produto ou subproduto vendidos ($s \in S$):

$Ftpte_s$: Vazão total do produto ou subproduto vendido s (t/h);

III) Frações mássicas associadas às correntes de gás de síntese vendidas ($c \in C, s \in S - \{CO_2\}$):

$fmp_{te_{c,s}}$: Fração mássica do componente c na corrente s de gás de síntese vendida (adimensional);

IV) Taxa total associada à utilidade comprada no processo ($u \in U$):

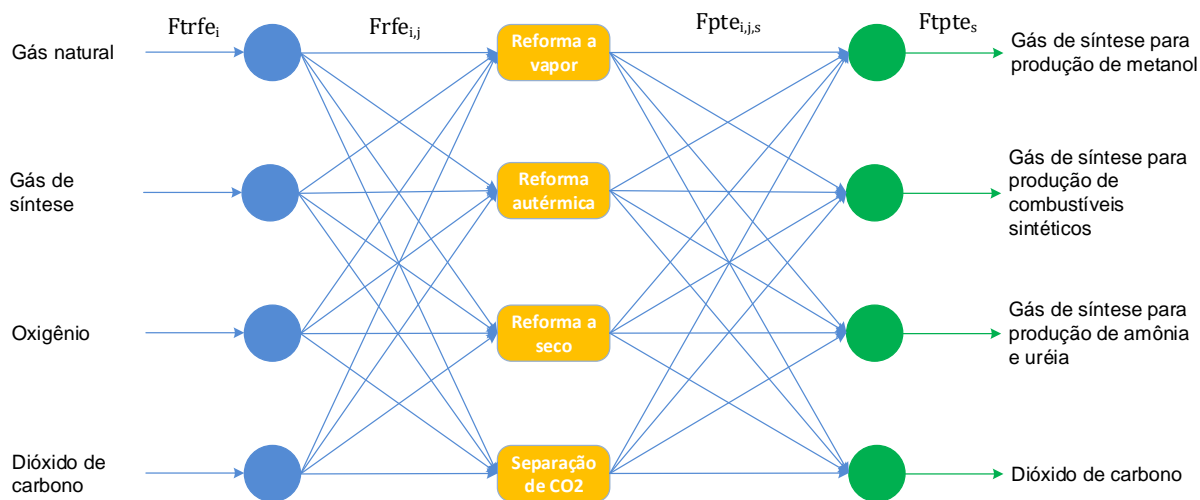
$Qtufe_u$: Taxa total da utilidade comprada u (t/h ou MW);

V) Taxa total associada à utilidade vendida no processo ($u \in U$):

$Qtute_u$: Taxa total da utilidade vendida u (t/h ou MW);

Uma superestrutura para o processo de produção de gás de síntese, dando enfoque nas correntes de processo, é apresentada na Figura 22, onde o gás de síntese produzido no complexo é distribuído para as unidades demandantes, atendendo aos requisitos de qualidade de cada cliente.

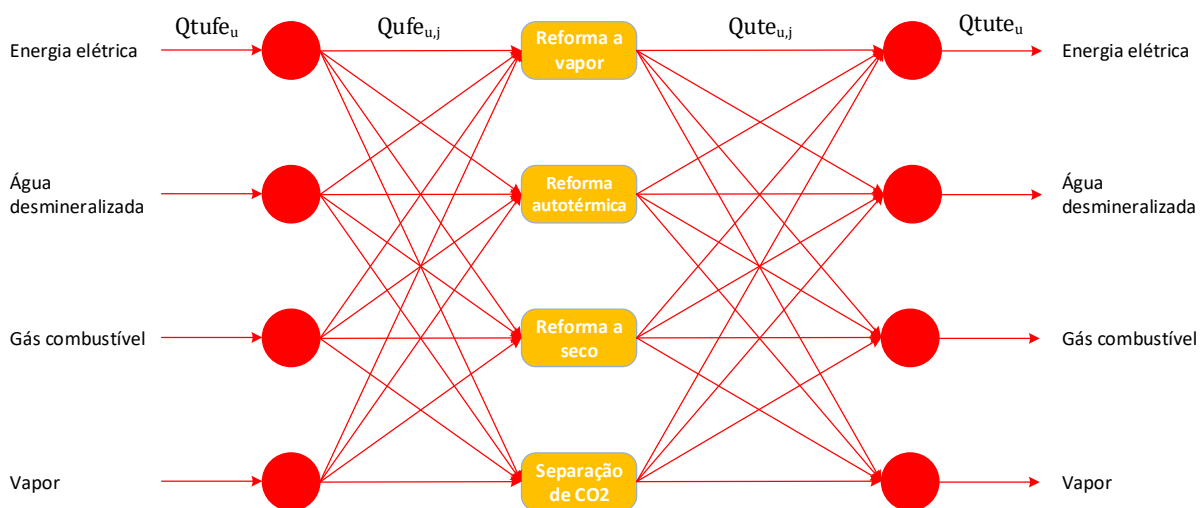
Figura 22 – Superestrutura do problema: correntes de processo



Fonte: O autor, 2019.

Uma segunda parte da superestrutura geral do problema, que se encontra ilustrada na Figura 23, é a que representa as interconexões das correntes de utilidades compradas e vendidas no complexo de produção de gás de síntese.

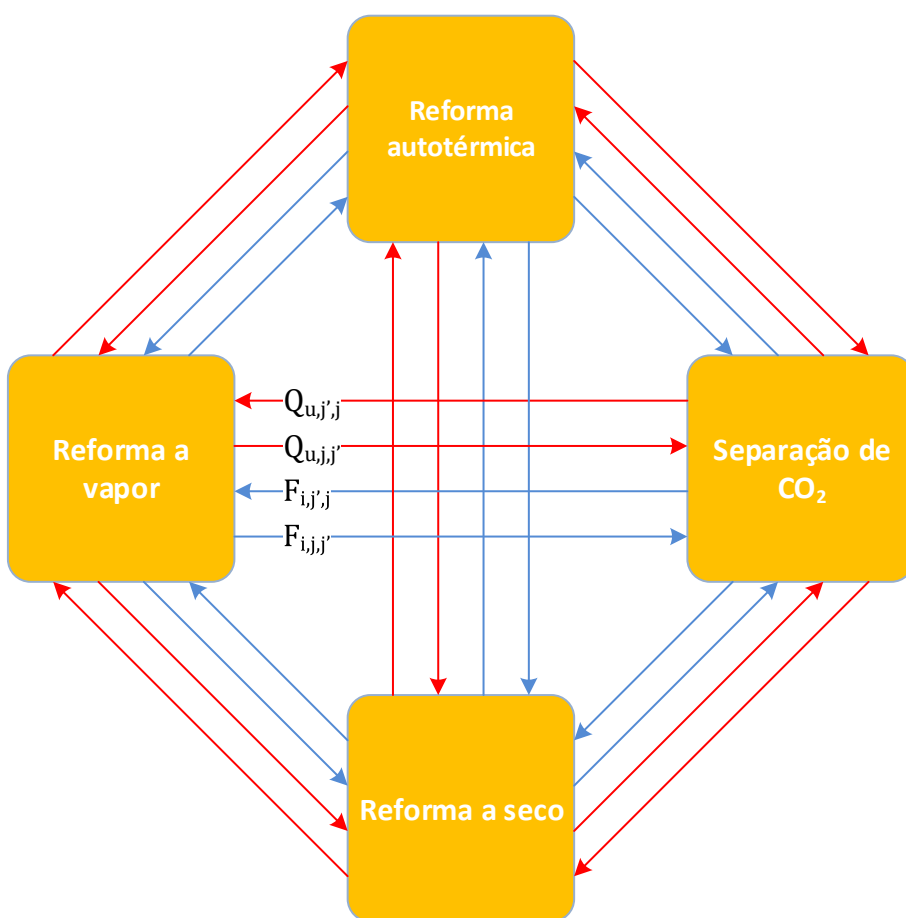
Figura 23 – Superestrutura do problema: correntes de utilidades



Fonte: O autor, 2019.

Além das correntes que são compradas e vendidas ao mercado, na Figura 24 encontram-se representadas as interdependências entre as unidades, que são correntes produzidas em uma unidade, mas que podem ser consumidas em outras, podendo desta maneira minimizar significativamente os custos com a compra de insumos.

Figura 24 – Superestrutura do problema: Interdependências entre as unidades



Fonte: O autor, 2019.

4.2. Formulação

Este subitem apresenta a formulação de um modelo matemático da superestrutura para solução do problema de síntese de processo, que busca o projeto ideal para o complexo de produção de gás de síntese.

Para desenvolver a formulação do problema de otimização, variáveis contínuas e binárias são associadas à superestrutura. As variáveis contínuas basicamente representam as vazões, as taxas de utilidades, as variáveis operacionais e as capacidades das unidades de processo, uma vez que o problema é essencialmente baseado em balanço material (as relações de balanço de energia relativas a cada unidade encontram-se embutidas nos modelos empíricos de acordo com os resultados obtidos na simulação). Já as variáveis binárias são atribuídas à existência ou à inexistência das unidades de processo.

Expressões matemáticas para as restrições e funções de custo e receita foram geradas no desenvolvimento da formulação, juntamente com as capacidades de produção, a demanda do produto, além da disponibilidade de matéria-prima.

Neste trabalho foram estudadas duas funções objetivo que representam aspectos fundamentais de projeto de sistemas de geração de gás síntese: a minimização do custo total anualizado e uma abordagem multiobjetivo que avaliou a maximização do lucro total anualizado versus a minimização da emissão de dióxido de carbono.

4.2.1. Problema mono-objetivo

Uma das abordagens do problema de otimização foi a minimização do custo total anualizado, que computou parcelas relacionadas ao custo anual de produção e ao custo de investimento anualizado, como descrito na seguinte equação:

$$\min TAC \tag{29}$$

Neste caso, o problema parte do pressuposto que as vazões das diferentes correntes de gás de síntese que devem ser produzidas são constantes, desta forma, a receita associada à venda de gás de síntese é fixa, sendo então o problema limitado à redução do custo total anualizado. Eventuais créditos em termos da venda de CO₂ e utilidades são incluídos com sinal contrário aos termos de consumo.

O conjunto de relações necessárias para determinação do valor do TAC encontram-se apresentadas no Capítulo 3. São apresentados a seguir alguns detalhamentos adicionais.

A determinação dos custos variáveis (*VCOP*) no âmbito do custo anual de produção (*TAP*) contempla três parcelas: custos com matérias-primas e reagentes (*RMC*), custos com utilidades (*UC*) e custos com a emissão de dióxido de carbono (*SC*).

$$VCOP = RMC + UC + SC \quad (30)$$

O custo com a compra de gás natural, que é uma das parcelas mais importantes, também foi computado em conjunto com o custo com a compra de reagentes. Cada tecnologia de reforma requer diferentes reagentes para produzir gás de síntese. Vapor no caso da reforma a vapor, oxigênio para reforma autotérmica e dióxido de carbono para reforma a seco. Essa diferença já implica em mudanças significativas de custos operacionais entre esses processos.

Os parâmetros utilizados na formulação do modelo presente nas Equações (31) a (33) são apresentados a seguir.

a) Parâmetros

\widehat{H} : Número de horas de operação por ano (7920 h/a);

\widehat{C}_{rm_i} : Custo com a compra de matéria-prima *i* (\$/t);

$\widehat{C}_{rm_{CO_2}}$: Receita com a venda de CO₂ (\$/t);

\widehat{C}_{ut_u} : Custo com a compra ou venda da utilidade *u* (\$/t ou \$/MWh);

\widehat{C}_{tax_g} : Custo associado à emissão do gás de efeito estufa *g* (\$/t).

\widehat{P}_{prod_i} : Preço de venda do produto *i* (\$/t).

O custo com a aquisição de matérias-primas bem como a possível receita com a venda de dióxido de carbono, é descrito pela equação a seguir (é importante lembrar que a receita com a venda de gás de síntese é fixa, sendo então excluída do problema representado na forma da minimização do custo):

$$RMC = \hat{H} 10^{-6} \left[\sum_{i \in I} \widehat{Crm}_i Ftrfe_i - \widehat{Crm}_{CO_2} Ftpte_{CO_2} \right] \quad (31)$$

O custo operacional com a compra de utilidades é computado por meio da Equação (32), atendo-se apenas ao consumo das principais utilidades como energia elétrica, água desmineralizada, gás combustível e vapor d'água e computando quaisquer créditos com a venda de utilidades que porventura ocorra.

$$UC = \hat{H} \cdot 10^{-6} \cdot \left[\sum_{u \in U} \widehat{C}ut_u (Qtufe_u - Qtute_u) \right] \quad (32)$$

Atentando-se para a questão ambiental, cada vez mais latente na indústria e nos novos projetos de uma forma geral, computou-se os custos proporcionais às emissões de dióxido de carbono nas chaminés dos fornos na equação a seguir.

$$SC = \hat{H} \cdot 10^{-6} \cdot \left(\sum_{g \in G} \widehat{C}tax_g Etghg_g \right) \quad (33)$$

Finalmente, calculou-se a parcela referente ao custo de investimento das unidades utilizando-se a Equação (34) e em seguida anualizando-se os mesmos, de forma que fosse possível comparar custos operacionais com custos de implantação.

$$TFCC = \sum_{j \in J} Cinv_j \quad (34)$$

na qual $Cinv_j$ corresponde ao $TFCC$ calculado para cada planta conforme a Tabela 3.

Isto posto, a expressão desenvolvida para a primeira função objetivo é:

$$\begin{aligned}
 \min TAC = & 0,1071 ACCR \sum_{j \in J} Cinv_j \\
 & + \hat{H} 10^{-6} \left[\sum_{i \in I} \widehat{Crm}_i Ftrfe_i - \widehat{Crm}_{CO2} Ftpte_{CO2} \right. \\
 & \left. + \sum_{u \in U} \widehat{Cut}_u (Qtufe_u - Qtute_u) + \sum_{g \in G} \widehat{Ctx}_g Etghg_g \right] + (1,65 OL \\
 & + 0,04964 \sum_{j \in J} Cinv_j) + ACCR \sum_{j \in J} Cinv_j
 \end{aligned} \tag{35}$$

Nesta equação, o primeiro termo corresponde ao capital de giro (AWC), o segundo termo ao custo variável de produção (VCOP), o terceiro termo ao custo fixo de produção (FCOP) e o último termo corresponde à anualização do custo total de investimento (ACC).

4.2.2. Problema multiobjetivo

Utilizou-se do método de otimização ϵ -restrito para plotar a Frente de Pareto para o problema de maximização do lucro e minimização de emissões, sumarizado pela função multiobjetivo descrita na Equação (36).

$$\left. \begin{array}{l} \min Etghg \\ \max TAP \end{array} \right\} \tag{36}$$

O método ε -restrito está entre os mais utilizados nos problemas de otimização multiobjetivo. Basicamente, consiste em minimizar um único objetivo, enquanto os outros são incorporados ao conjunto de restrições do problema, sendo restringidos pelos valores das componentes de um vetor $\varepsilon \in \mathbb{R}^{p-1}$, fornecido a priori. Embora essa abordagem tenha sido inicialmente sugerida por Marglin (1967), foi no trabalho posterior de Haimes et al. (1971) que foi apresentada uma nova formulação para um problema envolvendo duas funções objetivo e intitulada de formulação ε -restrito.

Para mudança de abordagem de minimização de custos para maximização de lucro (*TAP*) necessitou-se estimar a receita com a venda de produtos e de utilidades, modificando-se a função objetivo, conforme a equação abaixo:

$$\max TAP \tag{37}$$

na qual a receita total anualizada (R) é descrita por:

$$R = \hat{H} 10^{-6} \left(\sum_{s \in S} \widehat{Pprod}_s Ftpte_s \right) \tag{38}$$

Utilizou-se de referências na literatura para atribuir um preço de venda para as correntes de gás se síntese. Noureldin et al. (2014) propuseram a Equação (39) para precificação de correntes de gás de síntese (\widehat{Pprod}_s) em função da razão molar H₂/CO (RM).

$$\widehat{Pprod}_s = 76,1 RM - 0,9 \quad [$/t] \tag{39}$$

Dessa maneira, a expressão final para a segunda função objetivo avaliada é dada por:

$$\begin{aligned}
 \max TAP = & \hat{H} 10^{-6} \left(\sum_{s \in S} \widehat{P}_{prod_s} Ftpte_s \right) & (40) \\
 & - \left\{ 0,1071 ACCR \sum_{j \in J} Cinv_j \right. \\
 & + \hat{H} 10^{-6} \left[\sum_{i \in I} \widehat{C}rm_i Ftrfe_i - \widehat{C}rm_{CO2} Ftpte_{CO2} \right. \\
 & \left. \left. + \sum_{u \in U} \widehat{C}ut_u (Qtufe_u - Qtute_u) + \sum_{g \in G} \widehat{C}tax_g Etghg_g \right] + (1,65 OL \right. \\
 & \left. + 0,04964 \sum_{j \in J} Cinv_j) + ACCR \sum_{j \in J} Cinv_j \right\}
 \end{aligned}$$

Nesta equação, o primeiro termo corresponde à receita com a venda de gás de síntese, o segundo termo corresponde ao capital de giro (AWC), o terceiro termo ao custo variável de produção (VCOP), o quarto termo ao custo fixo de produção (FCOP) e o último termo corresponde à anualização do custo total de investimento (ACC).

4.2.3. Restrições de capacidade máxima das unidades de processo

Essas restrições limitam a capacidade de cada unidade de processo entre limites mínimo e máximo, atendendo a premissa de trens únicos de processamento:

$$z_j \hat{Fr}_{i,j}^{lo} \leq Fr_{i,j} \leq z_j \hat{Fr}_{i,j}^{up}, \quad i \in \{NG\}, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (41)$$

$$z_j \hat{Fr}_{i,j}^{lo} \leq Fr_{i,j} \leq z_j \hat{Fr}_{i,j}^{up}, \quad i \in \{SG\}, j \in \{UDEA\} \quad (42)$$

na qual z_j é uma variável binária que representa a ativação ou não do processo j na superestrutura de otimização.

De forma complementar, as seguintes vazões de matéria-prima são nulas pois não são concernentes aos processos propostos:

$$Fr_{i,j} = 0, \quad i \in \{SG\}, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (43)$$

$$Fr_{i,j} = 0, \quad i \in \{O2, CO2\}, j \in \{SR\} \quad (44)$$

$$Fr_{i,j} = 0, \quad i \in \{CO2\}, j \in \{ATR\} \quad (45)$$

$$Fr_{i,j} = 0, \quad i \in \{O2\}, j \in \{DR\} \quad (46)$$

$$Fr_{i,j} = 0, \quad i \in \{NG, O2, CO2\}, j \in \{UDEA\} \quad (47)$$

4.2.4. Restrições de demandas dos processos consumidores de gás de síntese

No problema de minimização do custo total anualizado, fixaram-se as vazões de demanda de gás de síntese (\widehat{Ftpte}_s^{fx}) pelos processos clientes:

$$Ftpte_s = \widehat{Ftpte}_s^{fx} \quad s \in \{SG1, SG2, SG3, \text{etc.}\} \quad (48)$$

Para formulação do problema multiobjetivo, utilizou-se das restrições da Equação (49) para que a formulação tivesse liberdade de escolher um produto mais rentável em detrimento de outro.

$$\widehat{Ftpte}_s^{lo} \leq Ftpte_s \leq \widehat{Ftpte}_s^{up} \quad s \in \{SG1, SG2, SG3, \text{etc.}\} \quad (49)$$

4.2.5. Restrições de balanço de massa em cada unidade

De acordo com a estrutura de cada unidade apresentada na Figura 21 e as variáveis correspondentes, as equações de balanço associadas são:

$$Fr_{i,j} = Frfe_{i,j} + \sum_{j'} F_{i,j',j}, \quad i \in I, j \in J \quad (50)$$

$$Fp_{i,j} = \sum_s Fpte_{i,j,s} + \sum_{j'} F_{i,j,j'}, \quad i \in I, j \in J \quad (51)$$

$$Qui_{u,j} = Qufe_{u,j} + \sum_{j'} Q_{u,j',j}, \quad u \in U, j \in J \quad (52)$$

$$Quo_{u,j} = Qute_{u,j} + \sum_{j'} Q_{u,j,j'}, \quad u \in U, j \in J \quad (53)$$

As vazões e taxas apresentadas correlacionam-se com os modelos empíricos por meio das Equações (54) a (60).

a) Para unidades de reforma:

$$Fr_{i,j} = Fr_{NG,j}\rho_{i,j}, \quad i \in (I - \{NG\}), j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (54)$$

$$Fp_{i,j} = Fr_{NG,j}\pi_{i,j}, \quad i \in I, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (55)$$

$$Qui_{u,j} = Fr_{NG,j}\chi_{u,j}, \quad u \in U, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (56)$$

$$Quo_{u,j} = Fr_{NG,j}\omega_{u,j}, \quad u \in U, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (57)$$

$$Eghg_{g,j} = Fr_{NG,j}\varepsilon_{g,j}, \quad g \in G, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (58)$$

b) Para unidade de separação de CO₂:

$$Fp_{i,j} = Fr_{SG,j}\pi_{i,j}, \quad i \in I, j \in \{UDEA\} \quad (59)$$

$$Qui_{u,j} = Fr_{SG,j}\chi_{u,j}, \quad u \in U, j \in \{UDEA\} \quad (60)$$

$$Quo_{u,j} = Fr_{SG,j}\omega_{u,j}, \quad u \in U, j \in \{UDEA\} \quad (61)$$

$$Eghg_{g,j} = Fr_{SG,j}\varepsilon_{g,j}, \quad g \in G, j \in \{UDEA\} \quad (62)$$

4.2.6. Restrições de balanços de massa nos divisores e nos misturadores da superestrutura

As restrições de balanço nos divisores e nos misturadores da superestrutura são apresentadas nas cinco equações que se seguem:

$$Ftrfe_i = \sum_{j \in J} Frfe_{i,j}, \quad i \in I \quad (63)$$

$$Ftpte_s = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} Fpte_{i,j,s}, \quad s \in S \quad (64)$$

$$Qtufe_u = \sum_{j \in J} Qufe_{u,j}, \quad u \in U \quad (65)$$

$$Qtute_u = \sum_{j \in J} Qute_{u,j}, \quad u \in U \quad (66)$$

$$Etghg_g = \sum_{j \in J} Eghg_{g,j}, \quad g \in G \quad (67)$$

De forma complementar, considera-se que não há a compra de gás de síntese e que a corrente de dióxido de carbono produto não pode receber gás de síntese das unidades de reforma:

$$Ftrfe_{SG} = 0 \quad (68)$$

$$Fpte_{SG,j,CO_2} = 0, \quad j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (69)$$

Apresenta-se ainda neste item, as restrições relacionadas ao balanço por componentes.

As frações mássicas associadas à corrente de gás de síntese na alimentação das unidades de reforma são nulas, uma vez que se considera que não há entrada de gás de síntese nestas unidades:

$$fmr_{c,j} = 0, \quad c \in C, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (70)$$

Para unidade de separação de dióxido de carbono, as frações mássicas da corrente de gás de síntese na alimentação (que é o argumento dos modelos empíricos para esta unidade) é dada por:

$$fmr_{c,j} = \frac{\sum_{j' \in J} F_{SG,j',j} fmp_{c,j'}}{\sum_{j' \in J} F_{SG,j',j}}, \quad c \in C, j \in \{UDEA\} \quad (71)$$

O cálculo das frações mássicas de H₂, CO e CO₂ nas correntes de gás de síntese produzidas pelas unidades de reforma são dadas de maneira direta pelo modelo empírico presente na Equação (9):

$$fmp_{c,j} = \varphi_{c,j}, \quad c \in C, j \in \{SR, ATR, DR\} \quad (72)$$

Para a unidade de separação de dióxido de carbono, o teor de CO₂ é determinado pelo modelo, enquanto os teores de CO e H₂ baseiam-se na hipótese que a absorção destes componentes pela amina é desprezível:

$$fmp_{c,j} = \varphi_{c,j}, \quad c \in \{CO_2\}, j \in \{UDEA\} \quad (73)$$

$$fmp_{c,j} = \frac{fmr_{c,j}}{\pi_{SG,j}}, \quad c \in \{H_2, CO\}, j \in \{UDEA\} \quad (74)$$

Considerando que a unidade de separação de dióxido de carbono obtém uma corrente de CO₂ puro, a fração mássica de cada componente c em cada corrente de produto s é dada por:

$$f_{mpte_{c,s}} = \frac{\sum_{j \in J} f_{mpc_{c,j}} F_{pte_{SG,j,s}} + F_{pte_{CO_2, UDEA,s}}}{F_{tpte_s}}, \quad c \in C, s \in S - \{CO_2\} \quad (75)$$

4.2.7. Restrições associadas às características das correntes de gás de síntese

A formulação proposta estabelece a presença de um conjunto de clientes a serem atendidos em termos de diferentes vazões e composições da corrente de gás de síntese incluindo também a possibilidade do fornecimento de CO₂. Na formulação do problema multiobjetivo, não são impostas restrições a respeito da composição das correntes de gás de síntese, porém a composição irá impactar diretamente no preço da corrente de produto. Na formulação do problema para minimização do custo total anualizado, cada corrente de gás de síntese está associada a restrições de ordem composicional de acordo com as características necessárias para o seu processamento posterior. Nos próximos parágrafos são discutidas correntes de gás de síntese para a produção de combustíveis líquidos sintéticos, ureia/amônia e metanol.

Para qualificar a natureza da corrente de gás de síntese, são utilizados indicadores. Normalmente faz-se uso da razão molar (RM) entre a quantidade de matéria em hidrogênio (N_{H_2}) e monóxido de carbono (N_{CO}) para caracterizar o gás de síntese para alimentação do processo de produção de combustíveis líquidos sintéticos:

$$RM = \frac{N_{H_2}}{N_{CO}} \quad (76)$$

Já para o processo de produção de metanol, o índice mais adequado para caracterizar o gás de síntese é o número estequiométrico (NE), que pondera a quantidade de matéria de dióxido de carbono, além do hidrogênio e do monóxido de carbono, como se pode notar na equação a seguir:

$$NE = \frac{N_{H_2} - N_{CO_2}}{N_{CO} + N_{CO_2}} \quad (77)$$

Finalmente, para produção de ureia e amônia, o índice mais apropriado é o coeficiente estequiométrico (SC), que como o nome diz vem da estequiometria das reações de obtenção de ureia via gás de síntese e está representada por:

$$SC = \frac{N_{H_2}}{N_{CO} + N_{CO_2}} \quad (78)$$

Na Tabela 9 encontram-se valores típicos dos indicadores característicos de gás de síntese para cada processo demandante e que se tornam restrições na formulação do problema de minimização do custo total anualizado caso a produção do gás de síntese com a característica correspondente seja incluída na otimização.

Tabela 9 – Critérios de qualidade do gás de síntese para atendimento a cada processo demandante

Qualidade	Processo consumidor
$1,8 \leq RM \leq 2,1$	Produção de combustíveis líquidos sintéticos
$SC \geq 3,0$	Produção de ureia
$NE = 2,1$	Produção de metanol

Fonte: BALASUBRAMANIAN et al., 2018; RIBEIRO et al., 2012 e o autor, 2019.

As expressões a seguir mostram como os indicadores mencionados são inseridos na formulação do problema, nas quais \hat{M}_c é a massa molar do componente c (t/Mmol).

$$RM = \frac{\frac{fmpte_{H2,SG3}}{\hat{M}_{H2}}}{\frac{fmpte_{CO,SG3}}{\hat{M}_{CO}}} \quad (79)$$

$$NE = \frac{\frac{fmpte_{H2,SG1}}{\hat{M}_{H2}} - \frac{fmpte_{CO2,SG1}}{\hat{M}_{CO2}}}{\frac{fmpte_{CO,SG1}}{\hat{M}_{CO}} + \frac{fmpte_{CO2,SG1}}{\hat{M}_{CO2}}} \quad (80)$$

$$SC = \frac{\frac{fmpte_{H2,SG2}}{\hat{M}_{H2}}}{\frac{fmpte_{CO,SG2}}{\hat{M}_{CO}} + \frac{fmpte_{CO2,SG2}}{\hat{M}_{CO2}}} \quad (81)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados dos dois problemas de otimização investigados.

5.1. Software de otimização

O complexo industrial de produção de gás de síntese foi otimizado e as soluções ótimas foram determinadas em um PC Intel Core i5, com 4 GB RAM e *clock* 2,50 GHz.

O software de otimização utilizado foi o GAMS® (ROSENTHAL, 2007) v.23.9.5 e o *solver* empregado foi o SCIP, que é destinado à busca de soluções globais para problemas MINLP, com gap de convergência de 10^{-9} em todas as formulações.

Na Tabela 10 encontram-se os números de variáveis e de restrições para cada formulação, a fim de se dar noção da dimensão do problema de otimização, além do tempo de execução para solução de cada formulação.

Tabela 10 – Dimensão e tempo de processamento do problema

Quantidade	Formulação A		Formulação B
	Coletor simples	Coletores múltiplos	
Número de variáveis	38	38	40
Número de restrições	72	98	100
Tempo de processamento	1 min 10 s	6 min 31 s	9 min 12 s

Fonte: O autor, 2019.

5.2. Parâmetros dos problemas de otimização

Investigou-se dentre os principais licenciadores das tecnologias em estudo as capacidades máximas de cada processo candidato, atentando ao fato de que nesse trabalho foram considerados apenas trens simples de processamento (“*standalone*” ou “*single train*”). Para reforma a seco, por ainda não ser um processo em escala industrial, considerou-se capacidade máxima igual àquela atribuída à reforma a vapor. Já para capacidades mínimas, arbitrou-se 10% do valor da carga máxima de referência de cada um dos quatro processos.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros necessários ao desenvolvimento da otimização.

Tabela 11 – Parâmetros de custo e cargas de referência

Parâmetro	Descrição do parâmetro	Valor	Unidade	Referências
$\hat{r}_{NG,j}^{lo}$	Capacidade mínima dos processos de reforma	10% da máxima	t/h	O autor, 2019.
$\hat{r}_{SG,UDEA}^{lo}$	Capacidade mínima da separação de CO ₂	10% da máxima	t/h	O autor, 2019.
$\hat{r}_{NG,SR}^{up}$	Capacidade máxima da reforma a vapor	31,25	t/h	AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., 2007
$\hat{r}_{NG,ATR}^{up}$	Capacidade máxima da reforma autotérmica	26,73	t/h	IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME, 2017
$\hat{r}_{NG,DR}^{up}$	Capacidade máxima da reforma a seco	31,25	t/h	Considerou-se a mesma da SR.
$\hat{r}_{SG,UDEA}^{up}$	Capacidade máxima da separação de CO ₂	175,98	t/h	ANP, 2014
\hat{n}_{gb}	Vazão de gás natural no caso base	100,00	t/h	O autor, 2019.
\hat{n}_{sgb}	Vazão de gás de síntese no caso base	100,00	t/h	O autor, 2019.
$\hat{c}r_{m_{NG}}$	Custo com a compra do gás natural	190,00	\$/t	Towler e Sinnott (2013)
$\hat{c}r_{m_{O_2}}$	Custo com a compra de oxigênio	86,71	\$/t	Intratec (2007)
$\hat{c}r_{m_{CO_2}}$	Custo com a compra e preço de venda do dióxido de carbono	15,00	\$/t	Towler e Sinnott (2013)
$\hat{c}ut_{FG}$	Custo com a compra de gás combustível	150,00	\$/MWh	Towler e Sinnott (2013)
$\hat{c}ut_{EP}$	Custo com a compra de energia elétrica	70,00	\$/MWh	Towler e Sinnott (2013)
$\hat{c}ut_{DW}$	Custo com a compra de água desmineralizada	1,10	\$/t	Towler e Sinnott (2013)
$\hat{c}ut_s$	Custo com a compra e preço de venda do vapor	12,00	\$/t	Towler e Sinnott (2013)
$\hat{c}tax_{CO_2}$	Crédito de carbono	50,00	\$/t	OECD (2018)

$\hat{\alpha}$	Fator de escala	0,6	-	Towler e Sinnott (2013)
i_{rr}	Taxa de mínima atratividade	20%	a.a.	O autor, 2019.
t	Tempo de depreciação	20	anos	O autor, 2019.

Fonte: O autor, 2019, Towler e Sinnott, 2013; OECD, 2018; ANP, 2014; AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 2007.

5.3. Minimização de custo

O primeiro cenário de otimização foi o de minimização do custo total anualizado. Dividiu-se ainda esse cenário em dois sub-cenários, sendo um dedicado à demonstração de como o fluxograma ótimo se modifica variando-se a característica do gás de síntese requerido e outro contemplando a disponibilização de três correntes de gás de síntese com propriedades distintas.

5.3.1. Produção de uma única corrente de gás de síntese

Visando apresentar o desempenho da ferramenta de otimização desenvolvida, o problema de minimização de custo foi aplicado para uma série de composições de gás síntese associadas a diferentes valores de razão molar hidrogênio/monóxido de carbono. Desta forma para cada característica da corrente de gás de síntese que é inserida como restrição, o programa seleciona a melhor tecnologia ou combinação de tecnologias disponíveis que minimiza o custo total anualizado da planta. Os problemas foram resolvidos para uma vazão requerida fixa de gás de síntese de 30 t/h, com razão molar H₂/CO variando de 0,6 até 3,5 (RM = 0,6, 1,0, 1,5, ..., 3,5).

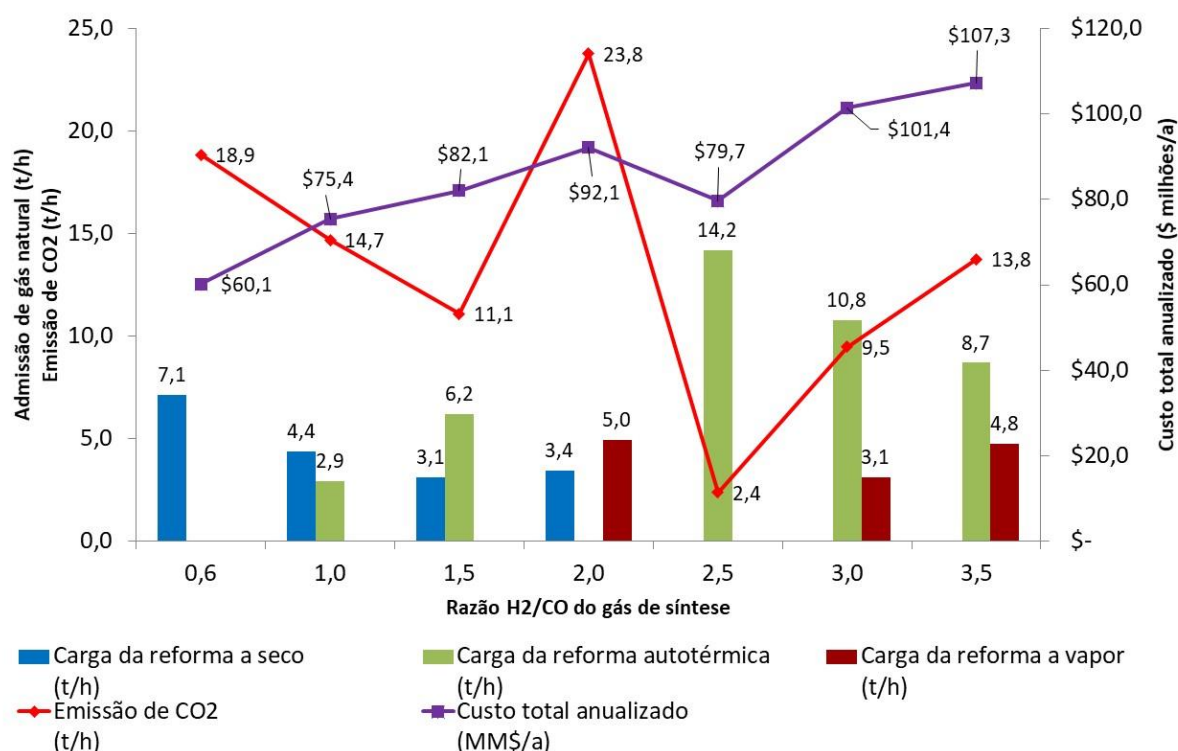
Destaca-se na Figura 25 a alternância na seleção das unidades, quando se variou a razão H₂/CO da única corrente de gás de síntese analisada nesse cenário. Nota-se que com o aumento dessa variável de restrição, tecnologias que produzem gás de síntese com um teor menor de hidrogênio deram lugar a alternativas que produzem correntes mais ricas em hidrogênio, como se era esperado.

Para razões molares de H₂/CO compreendidas entre 0,6 e 1,5, percebe-se o aumento do custo total anualizado de US\$ 60 milhões ao ano para US\$ 80 milhões ao ano e a redução das emissões de dióxido de carbono de 19 t/h para 11 t/h da planta por causa do decréscimo da carga nominal da reforma a seco 7 t/h para 3 t/h e do acréscimo da carga nominal da reforma autotérmica de 0 t/h para 6 t/h. A explicação se deve ao fato do processo de reforma autotérmica ser relativamente mais barato e emitir menos dióxido de carbono que a reforma a seco, para uma mesma carga de referência, dadas as proporções substancialmente menores do seu forno.

Para uma razão H₂/CO igual a 2,0, as reformas a vapor e a seco foram selecionadas, tendo como consequência um aumento do custo total anualizado de US\$ 10 milhões ao ano, que é mais acentuado do que apontava a tendência, e um aumento expressivo da emissão de dióxido de carbono de 11 t/h para quase 24 t/h, alcançando o valor máximo de todos os arranjos apresentados na Figura 25, uma vez que foi a única vez em que os dois processos mais emissores de gases de efeito estufa foram selecionados concomitantemente. O comportamento nesse ponto pode ser considerado uma descontinuidade, pois esperava-se que a tendência de seleção ATR + DR fosse seguida. Esse evento deveu-se ao fato da carga da Reforma autotérmica necessária para manter essa tendência seria alta o suficiente para que o custo do complexo fosse mais caro do que o arranjo DR + SR selecionado. Isso ocorreu porque a DR produz mais gás de síntese do que a ATR para uma mesma vazão de alimentação de gás natural, ou seja, a Reforma a seco foi responsável pela produção do volume de gás de síntese e a reforma a vapor compensou com hidrogênio para que fosse alcançada a razão H₂/CO requerida.

Para razão molar H₂/CO igual 2,5, as emissões apresentaram uma queda de 90% em relação à apresentada quando RM foi igual a 2,0, alcançando o seu valor mínimo de 2,4 t/h, porque a reforma autotérmica foi selecionada isoladamente. Observa-se também uma queda do custo total anualizado para quase US\$ 80 milhões ao ano, valor inferior ao obtido para uma RM igual a 1,5.

Figura 25 – Custo total anualizado e emissão de dióxido de carbono para diferentes características demandadas para corrente de gás de síntese



Fonte: O autor, 2019.

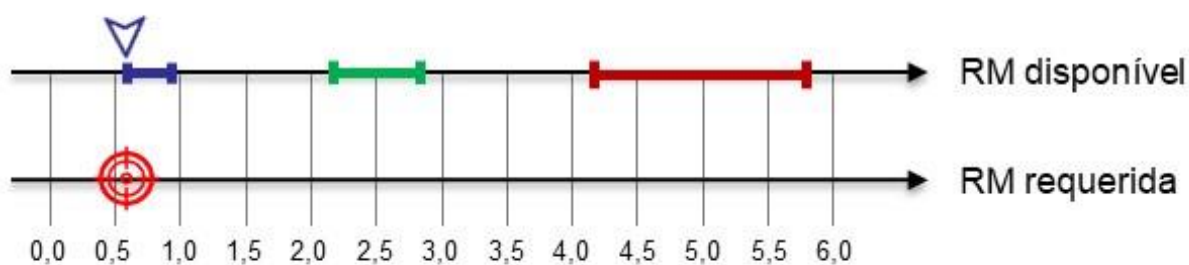
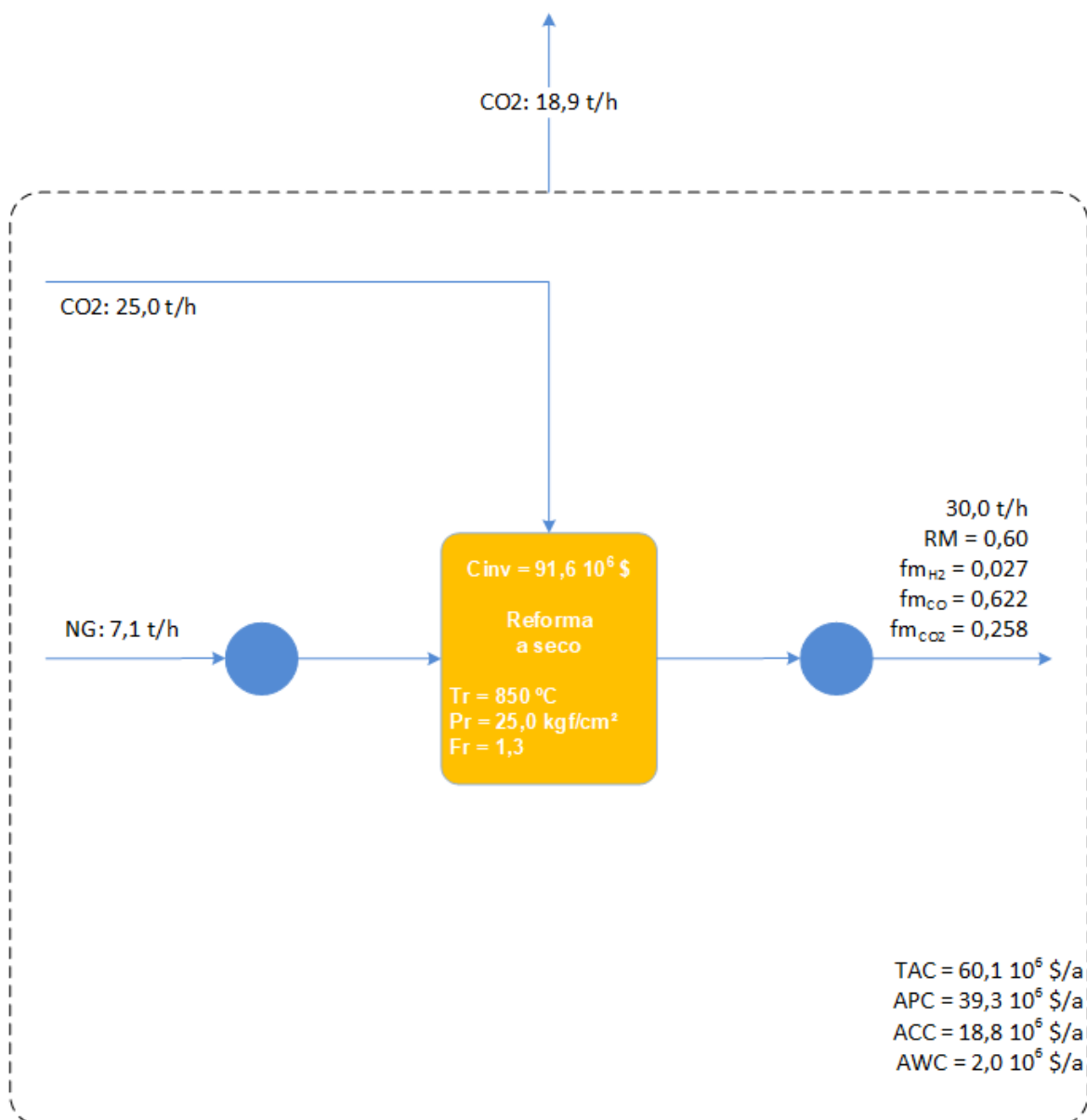
Quando os valores das razões molares H₂/CO estiveram entre 3,0 e 3,5, a reforma autotérmica isoladamente não conseguiu atender a característica demandada para o gás de síntese e a seleção da reforma a vapor foi necessária, desencadeando numa nova escalada das emissões e do custo total anualizado até alcançar os valores de quase 14 t/h e US\$ 107 milhões ao ano, respectivamente, por conta da reforma a vapor e autotérmica serem escolhidas.

Da Figura 26 até a Figura 32, são detalhados os resultados de cada ponto relativo à Figura 25, de maneira a justificar os arranjos obtidos por meio da otimização. Em cada figura são apresentados o balanço de massa da solução ótima e a representação da faixa de RM possível para cada tecnologia de reforma em comparação com o valor requerido. Nessas Figuras, as frações mássicas dos elementos nas correntes de produtos não somam uma unidade, porque apenas os principais componentes atrelados a qualidade do gás de síntese tiveram seus teores estimados. Reagentes não convertidos como água, oxigênio e metano, por exemplo, não foram computados.

A Figura 26 ilustra que para uma RM igual a 0,6, apenas uma unidade de reforma a seco com capacidade nominal de consumo de gás natural igual a 7 t/h foi selecionada, porque a característica demandada do gás de síntese encontra-se entre os limites mínimo e máximo disponíveis por essa tecnologia, nas faixas operacionais estudadas.

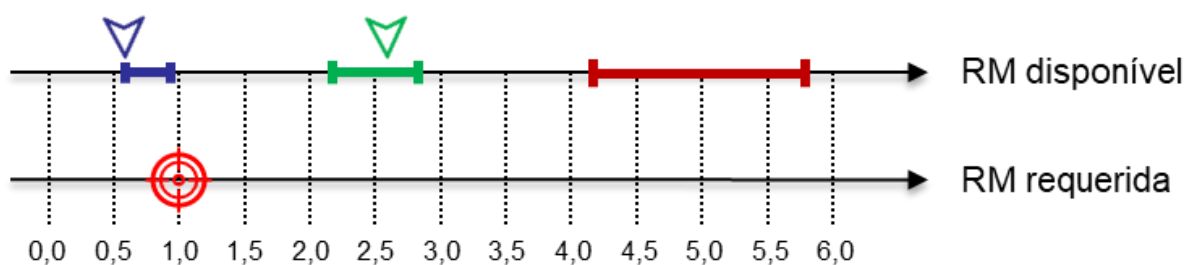
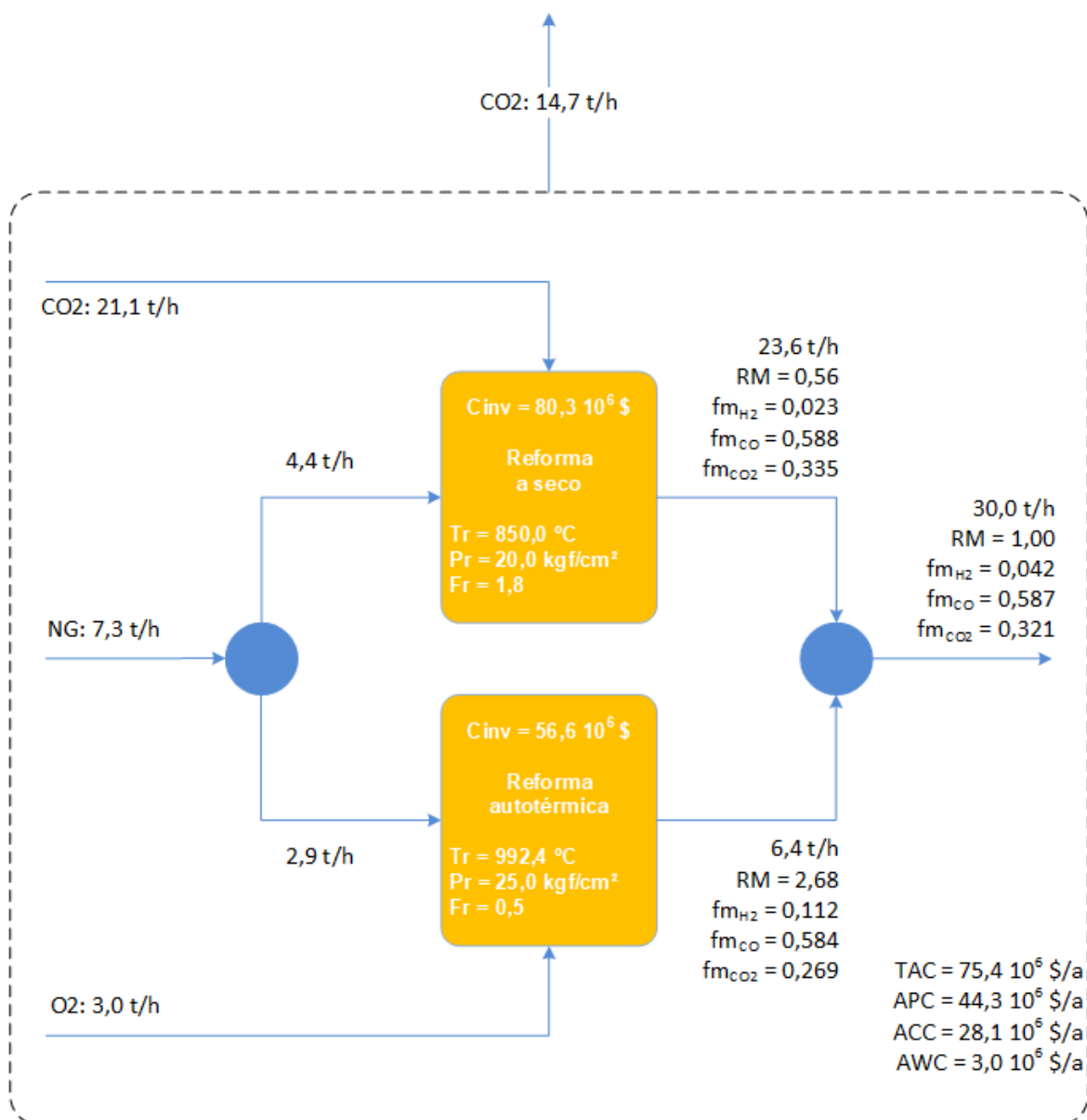
Quando a RM subiu para 1,0, a reforma a seco não mais atendeu a demanda de maneira isolada, como ilustra-se na Figura 27, posto que a maior RM na qual essa unidade conseguiria enquadrar o gás de síntese é de 0,86, nas faixas operacionais empregadas. Neste caso, uma unidade de reforma autotérmica com capacidade nominal de consumo de gás natural igual a 3 t/h foi selecionada em conjunto com uma unidade de reforma a seco com capacidade nominal igual a 4,4 t/h. Observou-se também um aumento da razão molar de alimentação CO_2/C no reator de reforma a seco de 1,3 para 1,8 em relação ao patamar anterior, visando a redução do teor de hidrogênio na corrente de gás de síntese produzida por esse processo, que só é possível por causa da compensação da RM produzida pela mistura com a corrente de gás de síntese produto da reforma autotérmica para atendimento à restrição imposta.

Figura 26 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 0,60



- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na DR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na ATR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na SR.

Figura 27 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 1,00



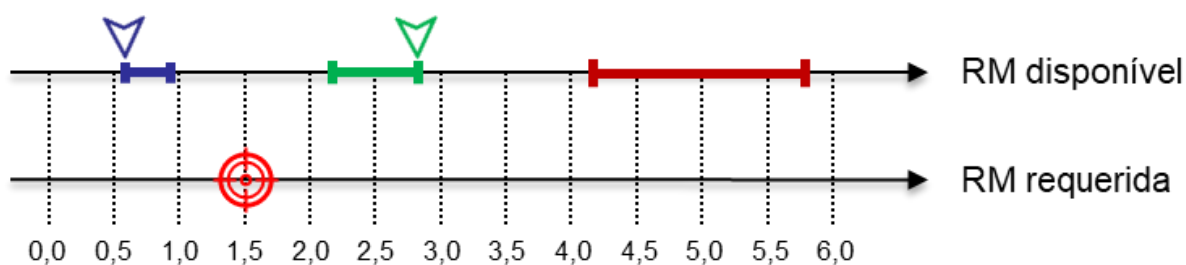
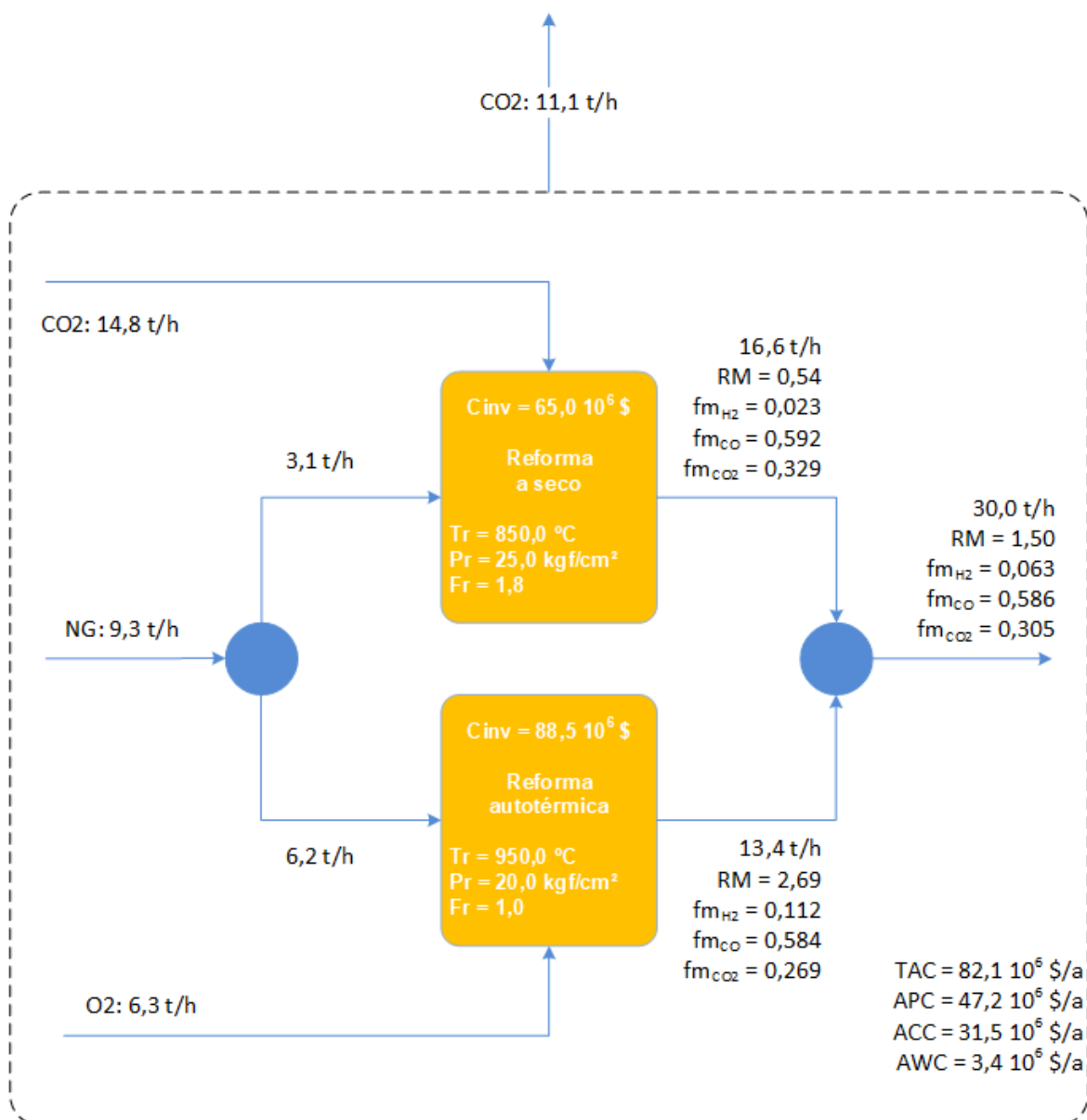
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na DR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na ATR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na SR.

Para uma razão H₂/CO igual a 1,5, não houve mudança no arranjo de unidades selecionadas em relação à quando RM foi igual a 1,0, mas nota-se na Figura 28 que a carga nominal da unidade de reforma autotérmica mais que dobrou e foi compensada pela redução da carga nominal da unidade de reforma a seco até seu limite mínimo de pouco mais que 3 t/h, para atender à nova restrição de característica do gás.

Ilustra-se na Figura 29 que ao ser requerida uma corrente de gás de síntese com RM igual a 2,0, ao invés de ocorrer um aumento na carga nominal da reforma autotérmica, mantendo-se o arranjo que atendeu uma RM igual a 1,5, como se era esperado, houve a substituição da reforma autotérmica pela reforma a vapor. Atribui-se esse efeito ao fato da capacidade nominal da unidade de reforma autotérmica ser quase o dobro da capacidade de uma unidade de reforma a seco que seria necessária para atender ao requerido, o que tornaria o arranjo ATR+ DR mais caro do que o SR+DR.

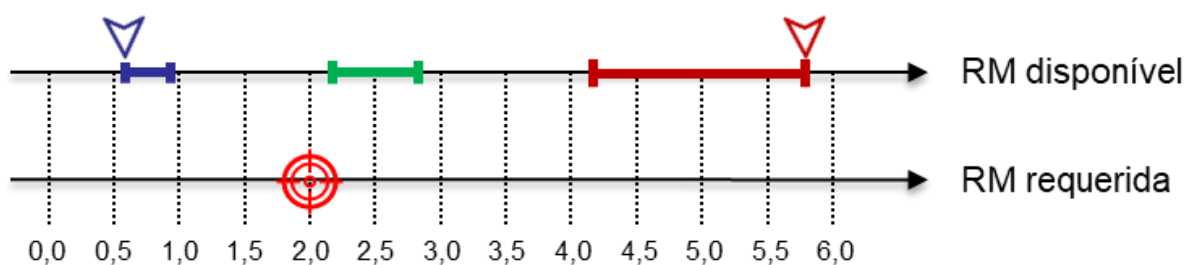
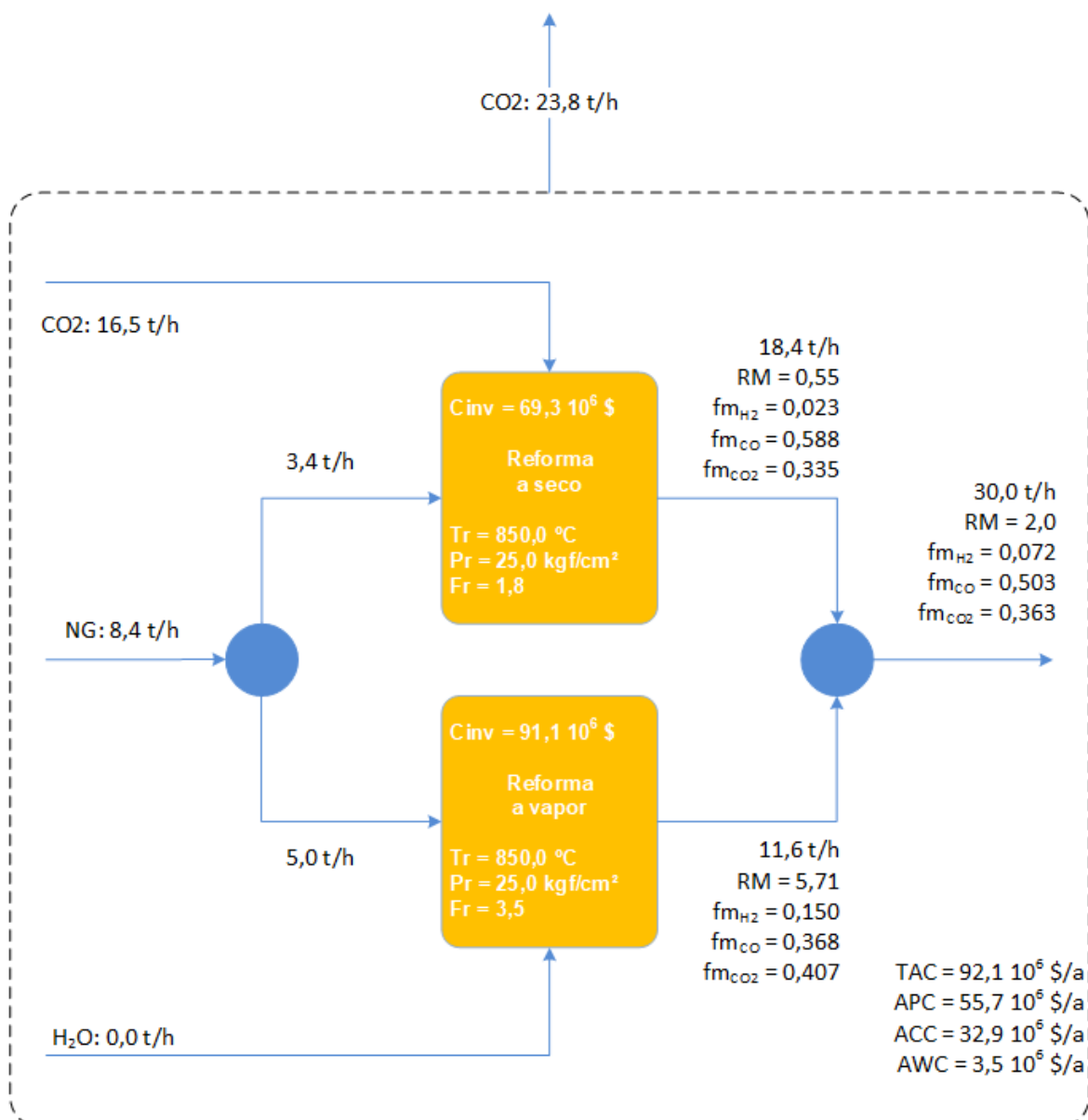
Na Figura 30, pode-se constatar que apenas a unidade de reforma autotérmica foi selecionada, quando se solicitou gás de síntese com RM igual a 2,5. A justificativa é porque a característica requerida do gás de síntese encontra-se dentro dos limites de RM disponíveis pela reforma autotérmica. Percebeu-se ainda uma leve redução na razão molar de alimentação H₂O/C no reator de reforma autotérmica de 1,0 para 0,8, acarretando a redução do teor de hidrogênio na corrente de gás de síntese produzida por esse processo para atendimento à restrição imposta.

Figura 28 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 1,50



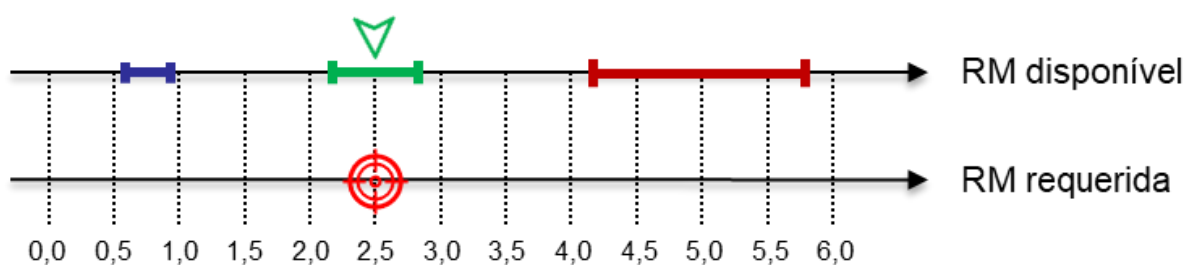
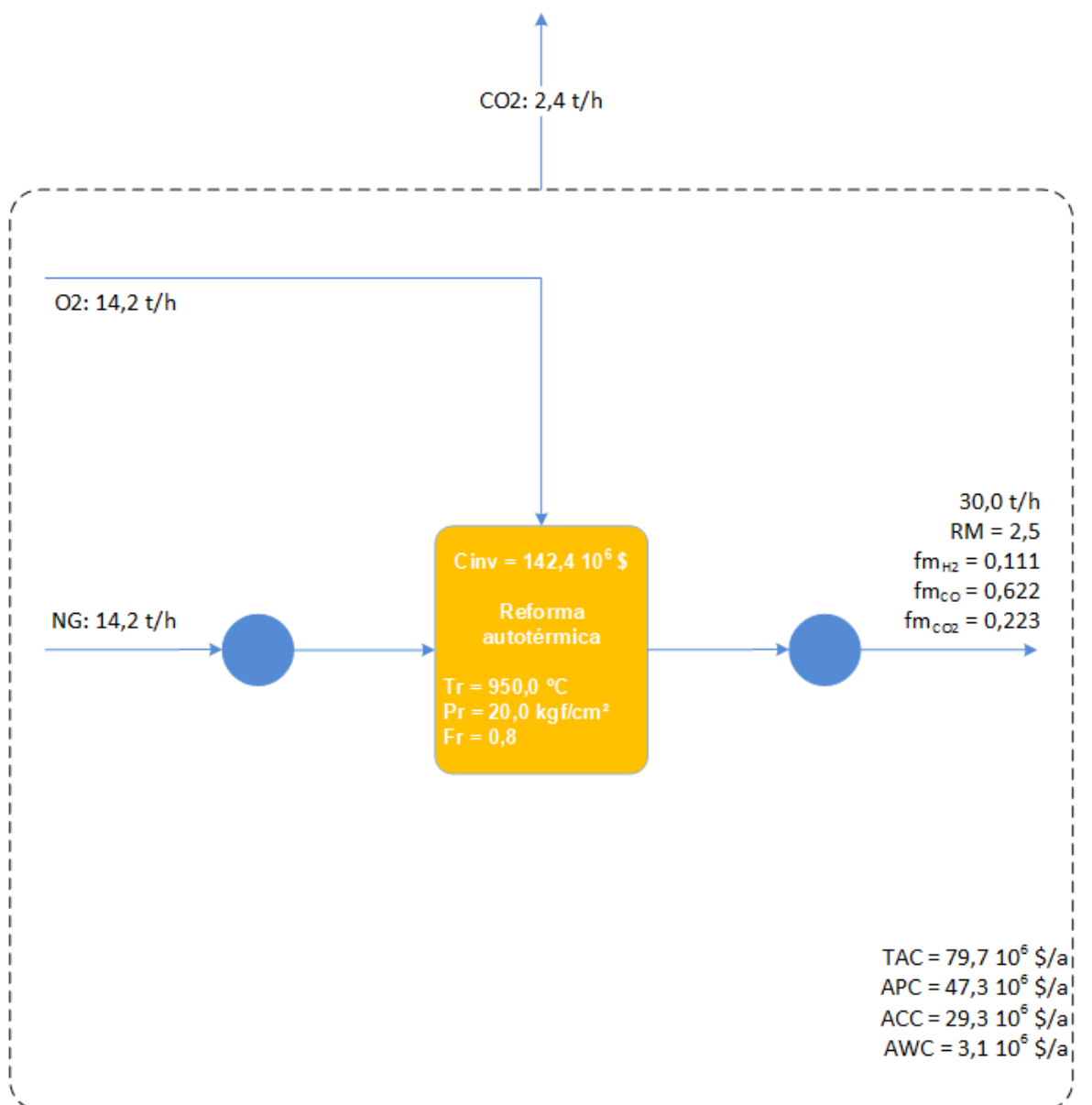
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na DR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na ATR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na SR.

Figura 29 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 2,00



- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na DR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na ATR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na SR.

Figura 30 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 2,50



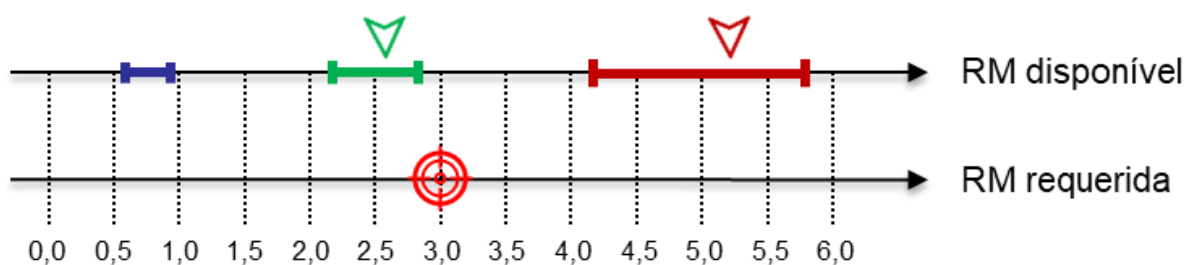
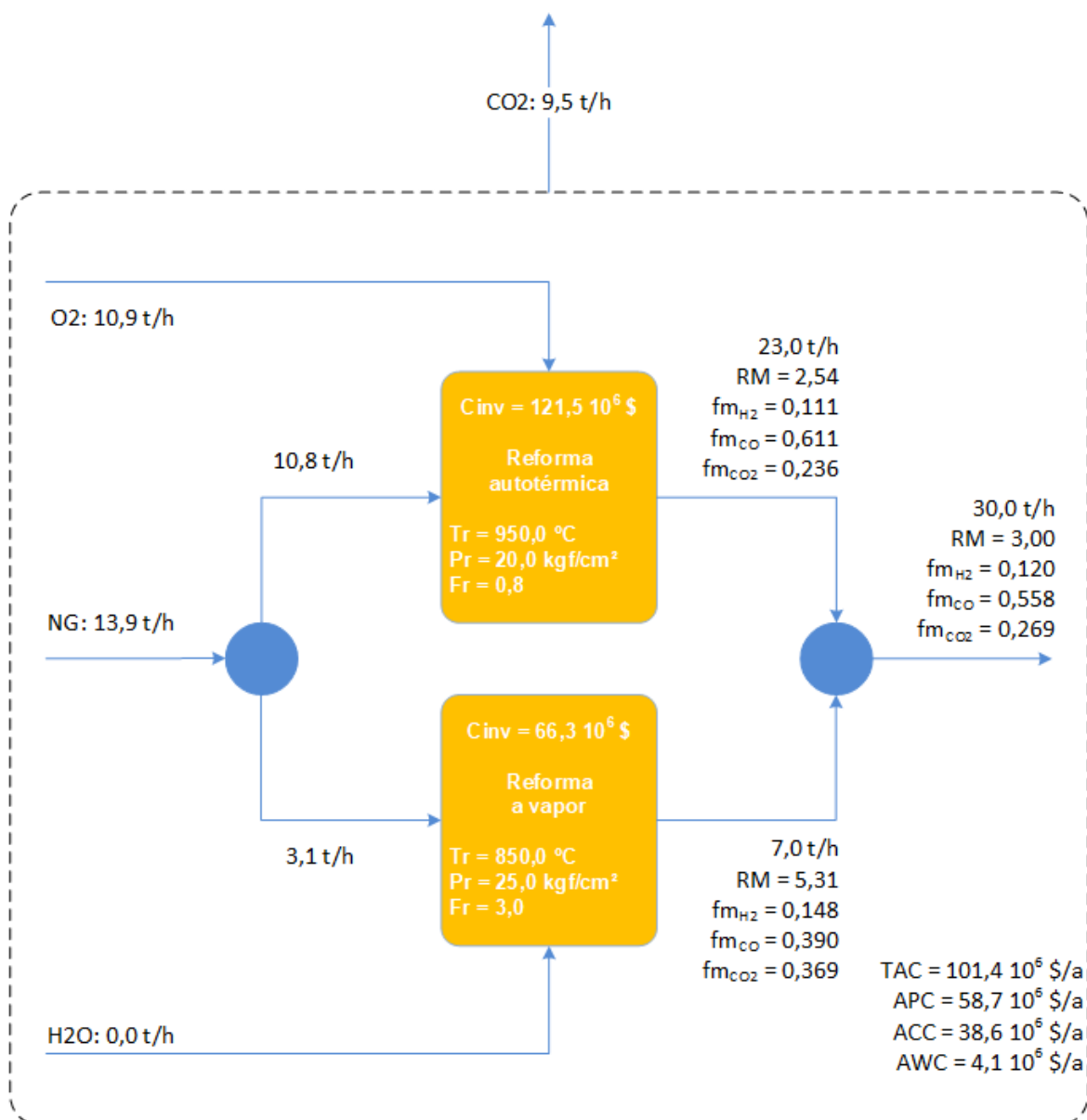
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na DR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na ATR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na SR.

Elevando-se para 3,0 a RM requerida do gás de síntese produzido na planta, foi necessária a ativação da reforma a vapor (Figura 31), uma vez que o limite superior da reforma autotérmica para essa característica foi ultrapassado. A redução da capacidade nominal de consumo de gás natural na reforma autotérmica de 14 t/h para 11 t/h só foi possível por conta da inserção de uma unidade reforma a vapor com capacidade nominal mínima de 3 t/h.

Por fim, para atendimento a um valor de RM do gás de síntese produzido pelo complexo igual a 3,5 (Figura 32), o arranjo combinado entre reforma a vapor e autotérmica foi mantido. As diferenças percebidas foram nas condições operacionais e nas cargas nominais das unidades. As razões molares de alimentação H_2O/C aumentaram de 0,8 para 1,0 e de 3,0 para 3,5 nas reformas autotérmica e a vapor, respectivamente, no sentido de maximizar o teor de hidrogênio nas correntes de gás de síntese produzidas. A carga nominal da reforma autotérmica caiu de 11 t/h para 9 t/h compensada pelo aumento da carga nominal da reforma a vapor que aumentou de 3 t/h para 5 t/h.

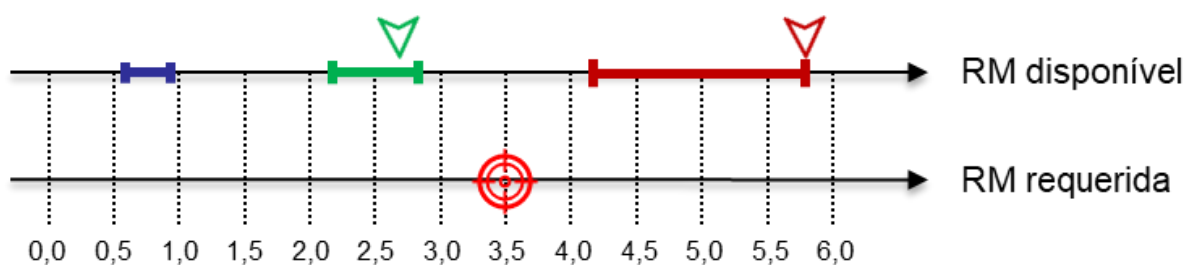
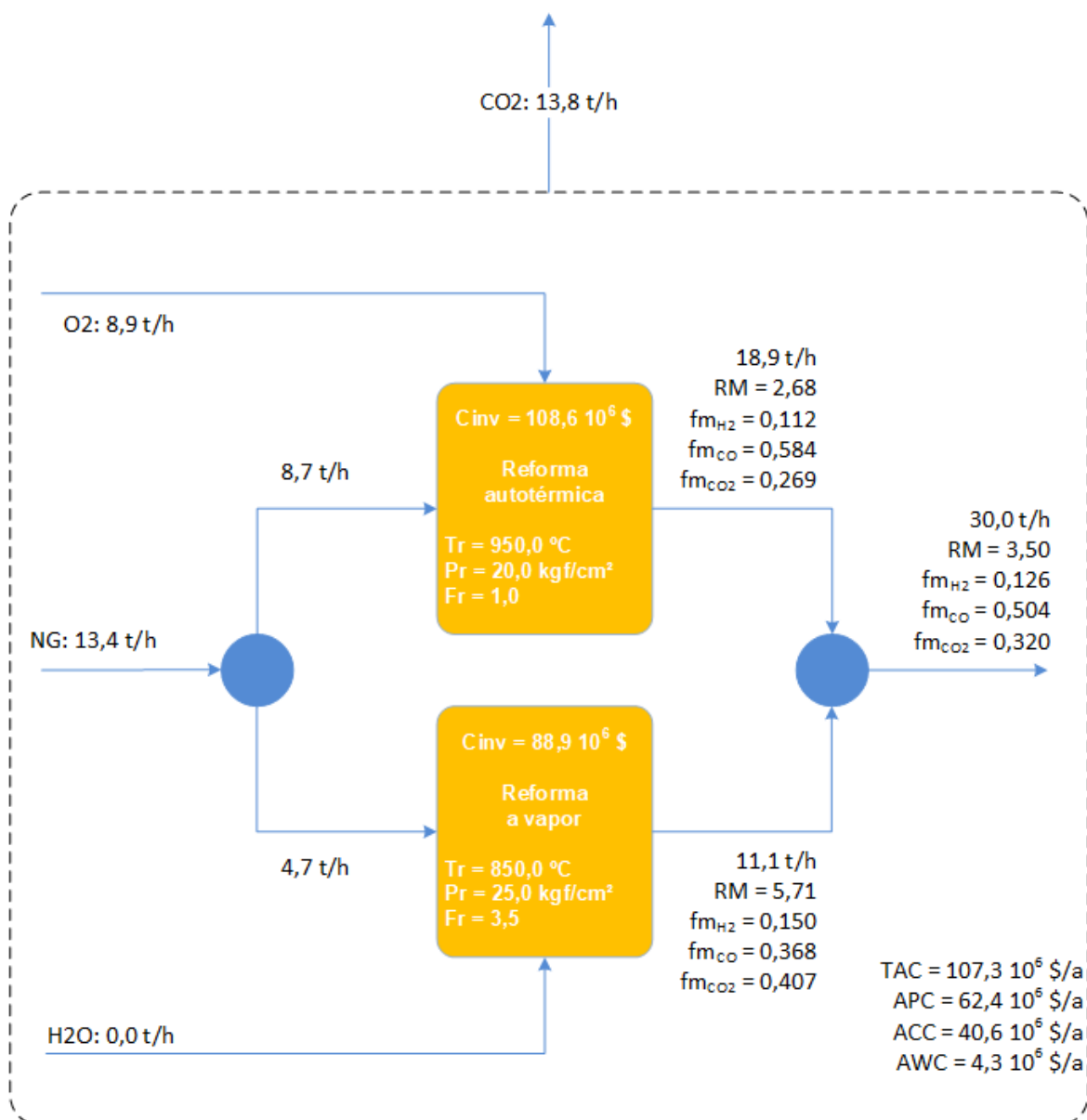
Na faixa de RM estudado, não houve a seleção da unidade de separação de dióxido de carbono. Atribui-se esse comportamento ao baixo preço do CO_2 que seria vendido como produto ou aproveitado como matéria-prima da reforma a seco frente ao custo adicional de investimento na construção e montagem da unidade.

Figura 31 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 3,00



- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na DR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na ATR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na SR.

Figura 32 – Arranjo da planta para produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 3,50



- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na DR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na ATR.
- Limites da razão H₂/CO associados ao gás de síntese produzido na SR.

Na Tabela 12 encontram-se os valores de consumo de energia elétrica, de água desmineralizada e de gás combustível e de produção de vapor por unidade e por razão molar H₂/CO.

Tabela 12 – Consumo e produção de utilidades para o sub-cenário de produção de corrente única de gás de síntese

Variáveis	Unidades	Razão molar H ₂ /CO no gás de síntese produzido						
		0,6	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$Q_{ufe_{EP,SR}}$	MW	0,0	0,0	0,0	7,8	0,0	4,8	7,5
$Q_{ufe_{EP,ATR}}$	MW	0,0	2,9	6,0	0,0	11,6	9,2	8,5
$Q_{ufe_{EP,DR}}$	MW	4,2	3,3	2,3	2,6	0,0	0,0	0,0
$Q_{ufe_{DW,SR}}$	t/h	0,0	0,0	0,0	19,4	0,0	11,9	18,6
$Q_{ufe_{DW,ATR}}$	t/h	0,0	3,7	7,8	0,0	19,0	14,2	11,0
$Q_{ufe_{DW,DR}}$	t/h	45,7	33,0	23,3	25,8	0,0	0,0	0,0
$Q_{ufe_{FG,SR}}$	MW	0,0	0,0	0,0	70,9	0,0	42,5	68,1
$Q_{ufe_{FG,ATR}}$	MW	0,0	2,7	5,6	0,0	12,1	9,4	7,9
$Q_{ufe_{FG,DR}}$	MW	105,2	79,3	55,8	61,9	0,0	0,0	0,0
$Q_{ute_{S,SR}}$	t/h	0,0	0,0	0,0	12,3	0,0	7,7	11,9
$Q_{ute_{S,ATR}}$	t/h	0,0	3,2	6,7	0,0	17,0	12,6	9,4
$Q_{ute_{S,DR}}$	t/h	47,7	34,9	24,6	27,2	0,0	0,0	0,0

Fonte: O autor, 2019.

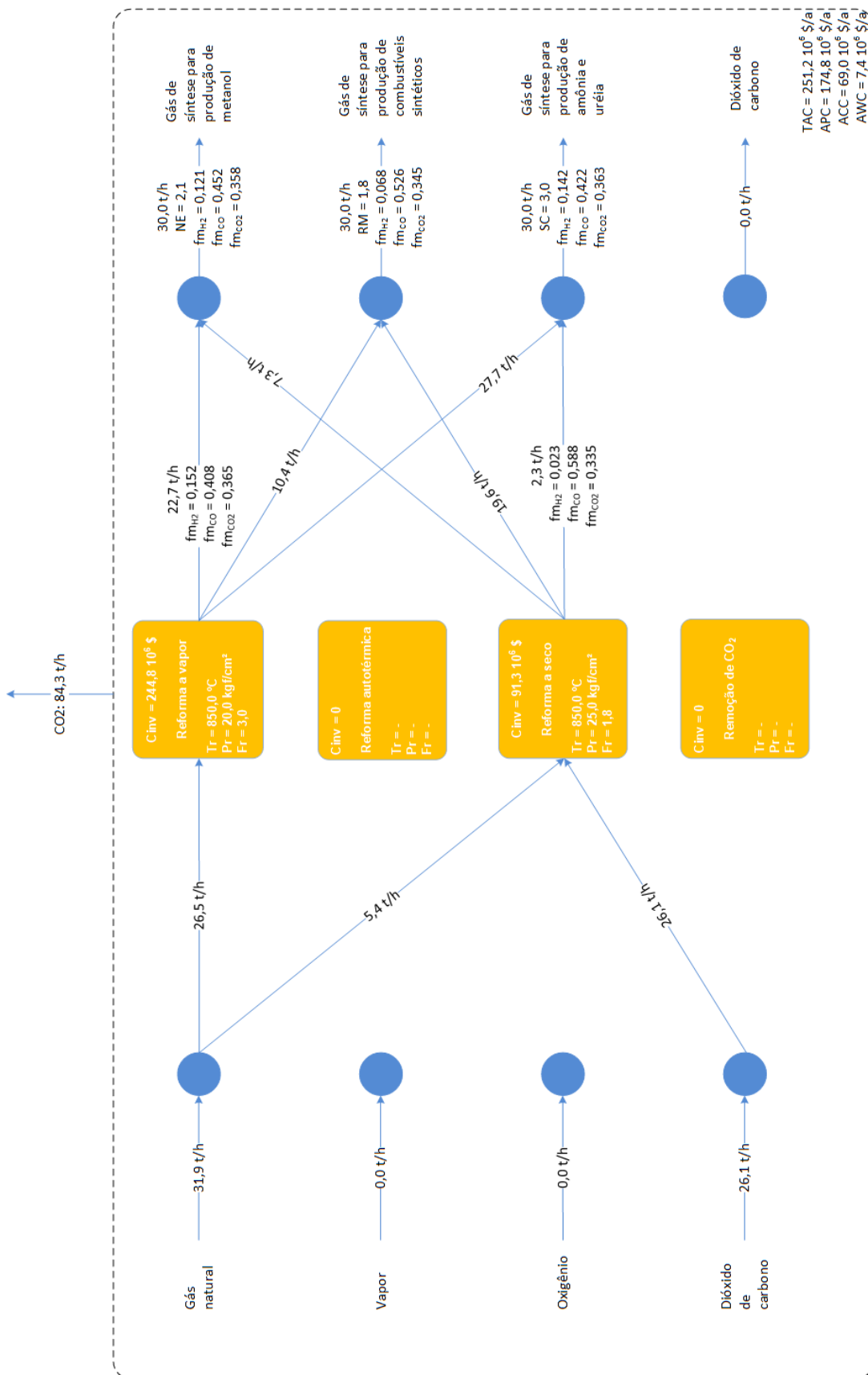
5.3.2. Produção de correntes de gás de síntese com características diversas

Nesse item registrou-se os resultados referentes à otimização de uma superestrutura que disponibiliza várias correntes de gás de síntese, cada uma com sua característica própria a respeito da propriedade requerida pelo processo que a consome.

A Figura 33 mostra a solução da otimização, onde para atender às restrições impostas, apenas os processos de reforma a vapor e reforma a seco foram acionados. As capacidades nominais das unidades de reforma a vapor e de reforma a seco foram de 26,5 t/h e 5,4 t/h, respectivamente. O custo total anualizado foi de US\$ 251 milhões por ano, sendo composto pelas parcelas US\$ 175 milhões por ano de custo anual de produção, US\$ 69 milhões por ano de custo anualizado de investimento e US\$ 7 milhões ao ano de capital de giro anualizado. As emissões de dióxido de carbono nos gases das chaminés foram de 84 t/h.

O vapor requerido para os processos de reforma a vapor e autotérmica são supridos pela geração interna dessa utilidade em cada um desses processos. Além de autossuficiente, é prevista a disponibilidade de quase 100 t/h de vapor produzidos pela planta para venda e abatimento do custo de produção. A produção de vapor e o consumo das demais utilidades por unidade de processo encontram-se ilustradas na Tabela 13.

Figura 33 – Arranjo do complexo para o objetivo de mínimo custo total anualizado (múltiplos coletores)



Fonte: O autor, 2019.

Tabela 13 – Consumo e produção de utilidades para o sub-cenário de produção de múltiplas correntes de gás de síntese

Variáveis	Unidades	Valores
$Qufe_{EP,SR}$	MW	42,2
$Qufe_{EP,ATR}$	MW	0,0
$Qufe_{EP,DR}$	MW	4,1
$Qufe_{DW,SR}$	t/h	103,6
$Qufe_{DW,ATR}$	t/h	0,0
$Qufe_{DW,DR}$	t/h	40,1
$Qufe_{FG,SR}$	MW	371,0
$Qufe_{FG,ATR}$	MW	0,0
$Qufe_{FG,DR}$	MW	96,3
$Qute_{S,SR}$	t/h	67,5
$Qute_{S,ATR}$	t/h	0,0
$Qute_{S,DR}$	t/h	42,4

Fonte: O autor, 2019.

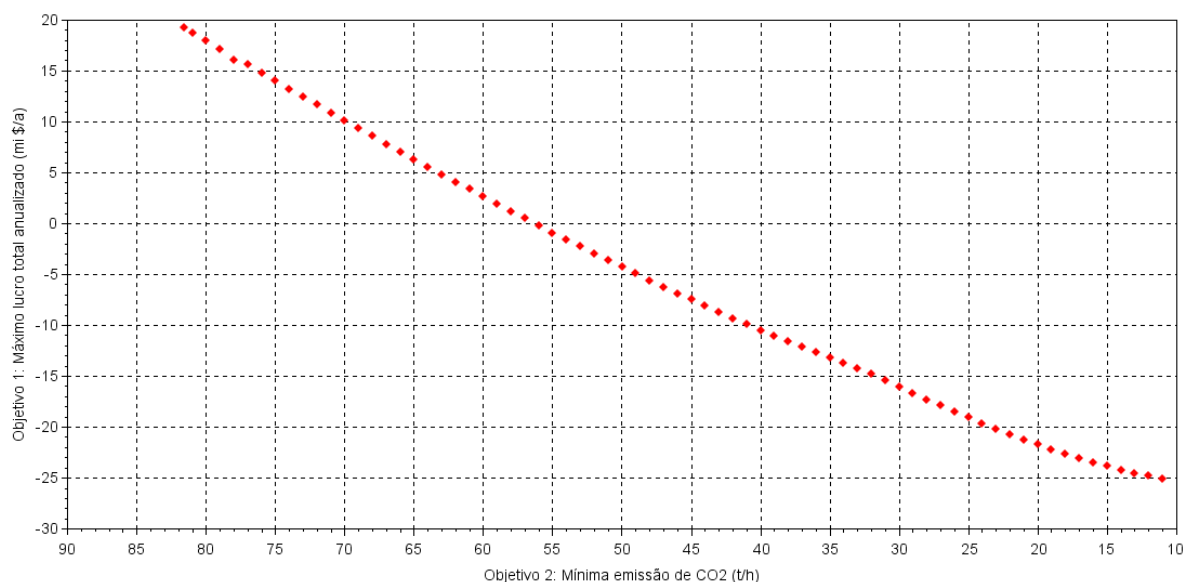
5.4. Otimização multi-objetivo

A Figura 34 ilustra o espaço objetivo do problema, onde o primeiro objetivo, que é o máximo lucro total anualizado (US\$ milhões / a), está mostrado na ordenada e o segundo objetivo, que é a mínima emissão de dióxido de carbono (t/h), está representado na abscissa.

O limite mínimo para o vetor ϵ foi escolhido como sendo o menor valor $Etghg$ que torna o problema viável, enquanto o limite máximo escolhido para $Etghg$ foi o associado ao máximo lucro total anualizado. O incremento selecionado foi de 1 t/h de emissão de CO_2 , para que houvesse uma quantidade de pontos satisfatória para observação do comportamento da Frente de Pareto. Desta maneira, fica definido como $\epsilon = \{11, 12, \dots, 80, 81, 81,6\}$.

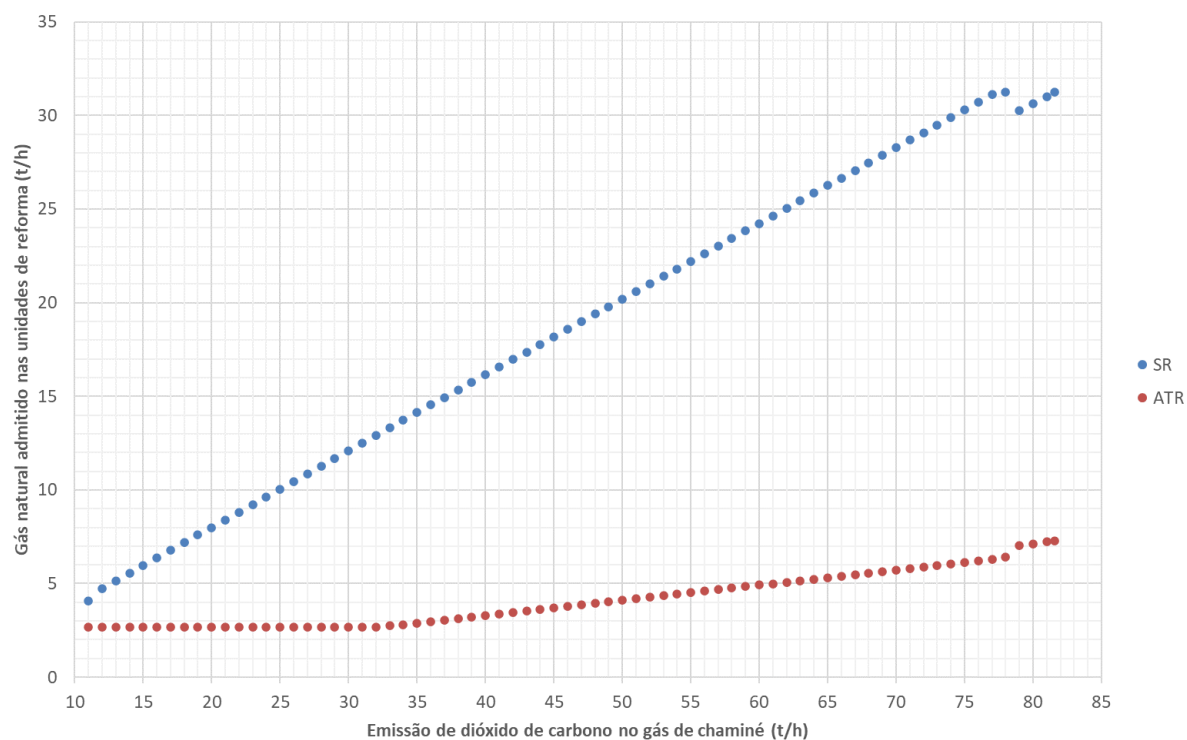
Sobre o projeto do complexo de produção de gás de síntese com base nos pontos gerados pela formulação multi-objetivo, a máxima emissão de gás de efeito estufa foi de 81,6 t/h, correspondendo ao máximo lucro total anualizado de US\$ 19 milhões /a. No outro extremo da frente de Pareto, a mínima emissão de gás de efeito estufa foi de 11 t/h, correspondendo à um prejuízo total anualizado de US\$ 25 milhões / a. Como pode-se notar, os objetivos de máximo lucro e mínima emissão são conflitantes, logo não existe uma única solução que seja ótima com respeito a todos os objetivos.

Figura 34 – Fronteira de Pareto resultado da otimização multi-objetivo



Fonte: O autor, 2019.

A Figura 35 representa o acionamento das unidades de processo e suas respectivas cargas nominais em função do vetor ϵ , e nela pode-se notar que a reforma a vapor e a reforma a autotérmica foram as selecionadas em todos os pontos, i.e., é o arranjo mais rentável e menos emissor de gases de efeito estufa que atende às restrições de demanda impostas pelos processos clientes.

Figura 35 – Carga nominal dos processos variando com a emissão de CO₂ da planta

Fonte: O autor, 2019.

Também nessa avaliação, a unidade de separação de CO₂ não foi selecionada.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho apresentou propostas de formulação para a otimização do projeto de um complexo de produção de gás de síntese. O complexo é capaz de contemplar três unidades em potencial (que podem atuar juntas ou em separado): reforma a vapor, reforma autotérmica e reforma seca. Adicionalmente, o complexo também contempla uma unidade de separação de CO₂. A partir de uma estrutura geral, dois problemas são descritos: a minimização do custo total anualizado e a otimização multiobjetivo envolvendo a maximização do lucro e a minimização das emissões de gases capazes de contribuir para o efeito estufa. A representação do comportamento de cada processo na formulação do problema de otimização foi baseada em modelos polinomiais, cujos parâmetros foram ajustados empiricamente através de dados obtidos em simulações rigorosas utilizando o software Hysys®.

Os resultados referentes à minimização do custo total anualizado mostram que a ferramenta desenvolvida é capaz de estruturar as unidades de processo de diferentes formas, de acordo com a natureza do gás de síntese que se deseja produzir.

Em relação à otimização multi-objetivo, a ferramenta desenvolvida permite ao responsável pelo projeto explorar diferentes cenários de conciliação em relação aos aspectos econômicos e ambientais.

Como conclusão geral, é possível observar que a ferramenta desenvolvida possui um bom potencial de utilização como suporte às equipes de projeto durante a etapa de concepção de um complexo de produção de gás de síntese. A formulação proposta é mais completa que aquelas da literatura que foram utilizadas como referência (estrutura mais completa na análise dos processos, inclusão das variáveis de processo na otimização e análise econômica ampliada). Outro aspecto importante é que a estrutura da formulação é geral e pode ser adaptada para outros tipos de processo também (e.g. a otimização de um complexo petroquímico).

Visando trabalhos futuros, é possível propor a inclusão na otimização das plantas que utilizam a corrente de gás de síntese, e.g. metanol, amônia/ureia e produção de combustíveis líquidos. Assim a otimização envolveria a análise simultânea das unidades de produção e consumo de gás de síntese, buscando assim novos ganhos do ponto de vista da integração de processos.

Pode-se ainda capturar dióxido de carbono dos gases exaustos das chaminés para sua venda como subproduto ou para utilização como matéria-prima para reforma a seco, minimizando assim a emissão de gases de efeito estufa e, conseqüentemente, o custo com sua emissão.

Por fim, outra sugestão é a possibilidade de geração de energia elétrica por meio da utilização de turbogeradores a vapor, dada a quantidade expressiva de vapor gerado nos processos de reforma.

REFERÊNCIAS

AFZAL, S. et al. Optimization approach to the reduction of CO₂ emissions for syngas production involving dry reforming. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, v. 6, 2018.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS. Disponível em: <<http://www.airproducts.co.uk/~media/downloads/brochure/H/en-h2-alliance-brochure-338-07-045-GLB.pdf?industryItem=Industries&subIndustryItem=Energy&segment=OilGas-Production&applicationChildItem=Oil-Sands-Production&productLevel3=Hydrogen2>>. Acesso em: 14 fev. 2019.

AL-DOURI, A.; SENGUPTA, D; EL-HALWAGI, M. Shale gas monetization : a review of downstream processing to chemicals and fuels. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, p. 436-455, 2017.

AL-SOBHI, S. A.; ELKAMEL, A.; ERENAY, F. S.; SHAIK, M. A. Simulation-Optimization Framework for Synthesis and Design of Natural Gas Downstream Utilization Networks. *Energies*, v. 11, 2018.

AYODELE, B. V.; CHENG, C. K. Modelling and optimization of syngas production from methane dry reforming over ceria-supported cobalt catalyst using artificial neural networks and Box–Behnken design. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 246-258, 2015.

BALASUBRAMANIAN, P.; BAJAJ, I.; HASAN, M. F. Simulation and optimization of reforming reactors for carbon dioxide utilization using both rigorous and reduced models. *Journal of CO₂ utilization*, v. 23, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). Autorização nº 273, de 22 de julho de 2014. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, n. 35, 23 de jul. 2014.

BRASIL, N. Í. D.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. D. *Processamento de Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CHANG, Y.-T.; DYMENT, J. *Jump Start Guide: Acid Gas Cleaning in Aspen Hysys*. Disponível em: <<https://www.aspentech.com/en/~media/aspentech/home/resources/jump-start-guide/pdfs/at-03943-jsq-acid-gas-cleaning-aspen-hysys.pdf>>. Acesso em: 06 mar 2018.

CHOI, S.; PARK, J.; HAN, C.; YOON, E. S. Optimal design of synthesis gas production process with recycled carbon dioxide utilization, v. 47, n. 2, 2008.

ELBASHIR, N.; EL-HALWAGI, M. M.; SENGUPTA, D.; AFZAL, S. *Minimizing CO2 emissions for syngas production units using Dry Reforming of Methane*. Barcelona, Espanha: Elsevier, 2017. p. 2617-2622.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *EIA Annual Energy Outlook*. Disponível em: <<http://www.eia.gov/forecasts/aeo>>. Acesso em: 02 dez. 2019.

HAIMES, Y. Y.; LASDON, L. S.; WISMER, D. A. On a bicriterion formulation of the problems of integrated system identification and system optimization. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, v. SMC-1, 1971.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Reference data and Supporting Literature Reviews for SMR Based Hydrogen Production with CCS. *IEA Greenhouse gas R&D Programme*, 2017. Disponível em: <https://ieaghg.org/exco_docs/2017-TR3.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Energy Outlook*, 2018. [Disponível em: <<https://www.iea.org/weo/>>]. Acesso em: 29/07/19.

INTRATEC. *Oxygen price*, 2007. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/oxygen-price>>. Acesso em: 14/02/19.

JULIAN-DURÁN, L. M.; ORTIZ-ESPINOZA, A. P.; EL-HAWAGI, M. M.; JUMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A. Techno-economic assessment and environmental impact of shale gas alternative to methanol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014.

KRALJ, A. K. Selecting different raw materials for methanol production using an MINLP model. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, p. 221-227, 2014.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

LOUÇÃO JR, F. L. *Avaliação da Indústria Petroquímica no Brasil: desenvolvimento de modelo via programação matemática*. Rio de Janeiro: UFRJ, 2016.

LUYBEN, W. L. Design and control of the dry methane reforming process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014.

MACHADO, G. *Natural Gas in Brazil, Outlook of the Americas Natural Gas Industry*. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/Day%201%20-%20Session%201%20-%20Giovani%20Machado.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2019.

MARGLIN, S. A. *Public Investment Criteria*. Cambridge: Allen & Unwin, 1967.

MARTINEZ-GOMEZ, J.; EL-HALWAGI, M. M.; NÁPOLES-RIVERA, F.; PONCE-ORTEGA, J. M. Optimization of the production of syngas from shale gas with economic and safety considerations. *Applied Thermal Engineering*, p. 678-685, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Applied statistics and probability for engineers*. 3. ed. New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, 2002.

NOURELDIN, M. M. B.; ELBASHIR, N. O.; EL-HAWAGI, M. M. Optimiziation and selection of reforming approaches for syngas generation from natural/shale gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.53, n.5, p.1841 – 1855, 2014.

NWAOHA, C.; WOOD, D. A. A review of the utilization and monetization of Nigeria's natural gas resources: current realities. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, p. 412-432, 2014.

OECD. *Effective Carbon Rates*. Disponível em: <<https://www.oecd.org/tax/tax-policy/effective-carbon-rates-2018-brochure.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2019..

RIBEIRO, A. M.; SANTOS, J. C.; RODRIGUES, A. E.; RIFFLART, S. Syngas Stoichiometric Adjustment for Methanol Production and Co-Capture of Carbon Dioxide by Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology*, v. 47. 2012.

ROSENTHAL, R. *GAMS: a user's guide*. Washigton, DC: GAMS Development, 2007.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. *Análise de dados experimentais, I : fundamentos de estatística e estimação de parâmetros*. Rio de janeiro: E-papers, 2007.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.

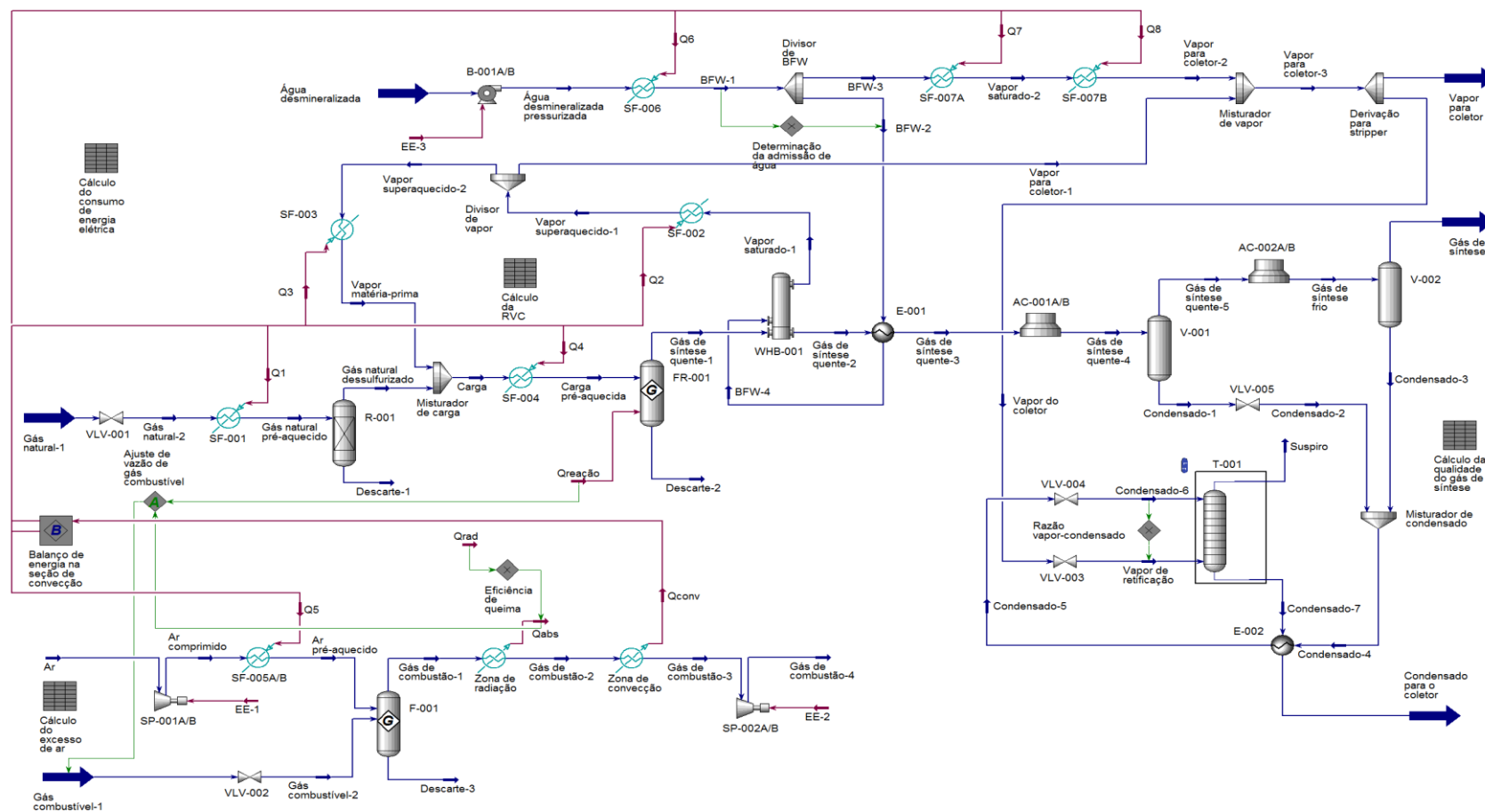
APÊNDICE A – Simulação

Este apêndice destina-se à disponibilização de algumas informações básicas necessárias à etapa de simulação dos casos base, além de exibir alguns resultados.

A.1. Fluxogramas simulados

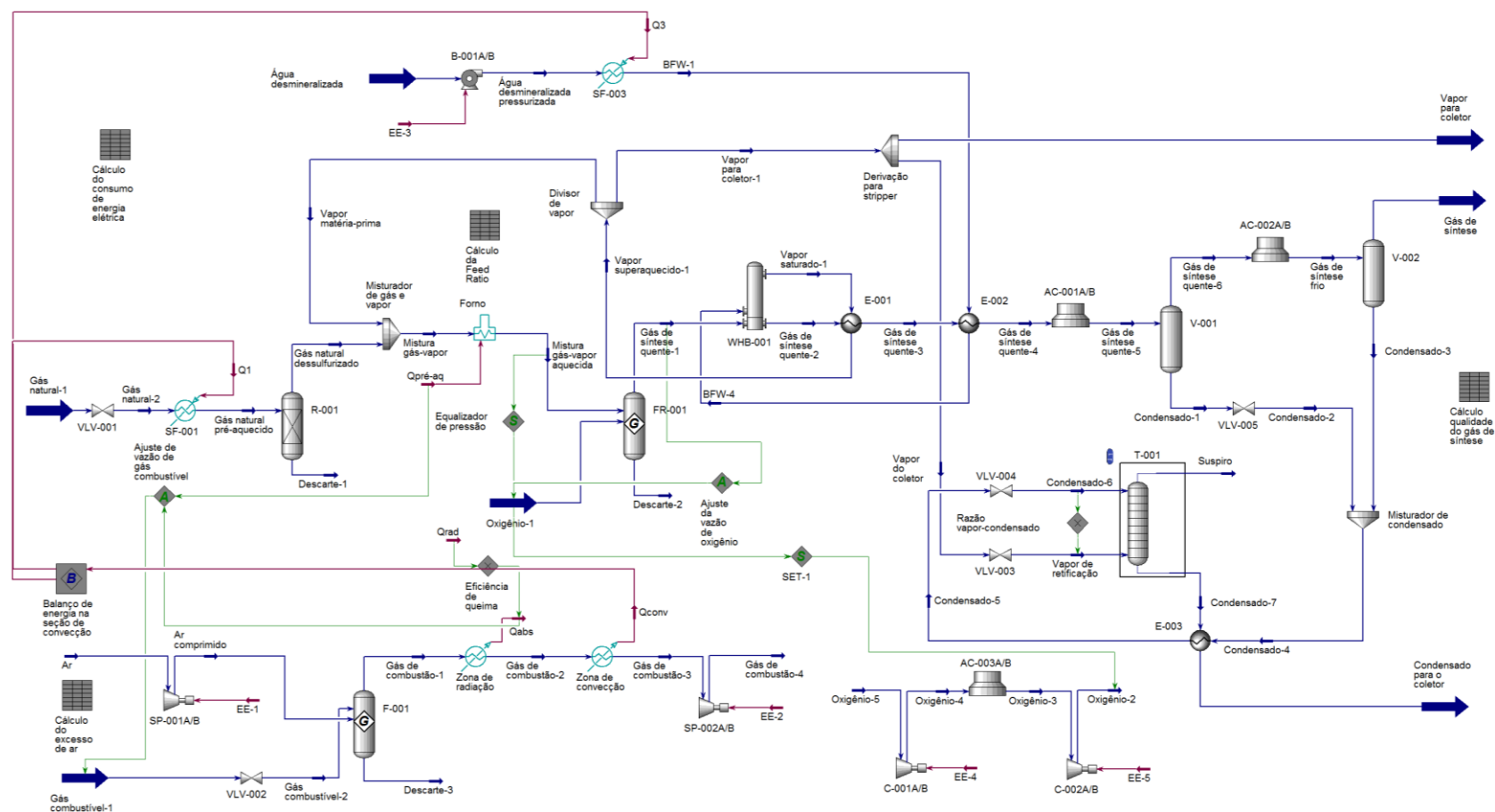
Da Figura 36 até a Figura 39 encontram-se representados os fluxogramas de processo das tecnologias abordadas nessa dissertação, tais quais foram simulados no software Hysys® v.10.

Figura 36 – PFD simulado da Reforma a vapor



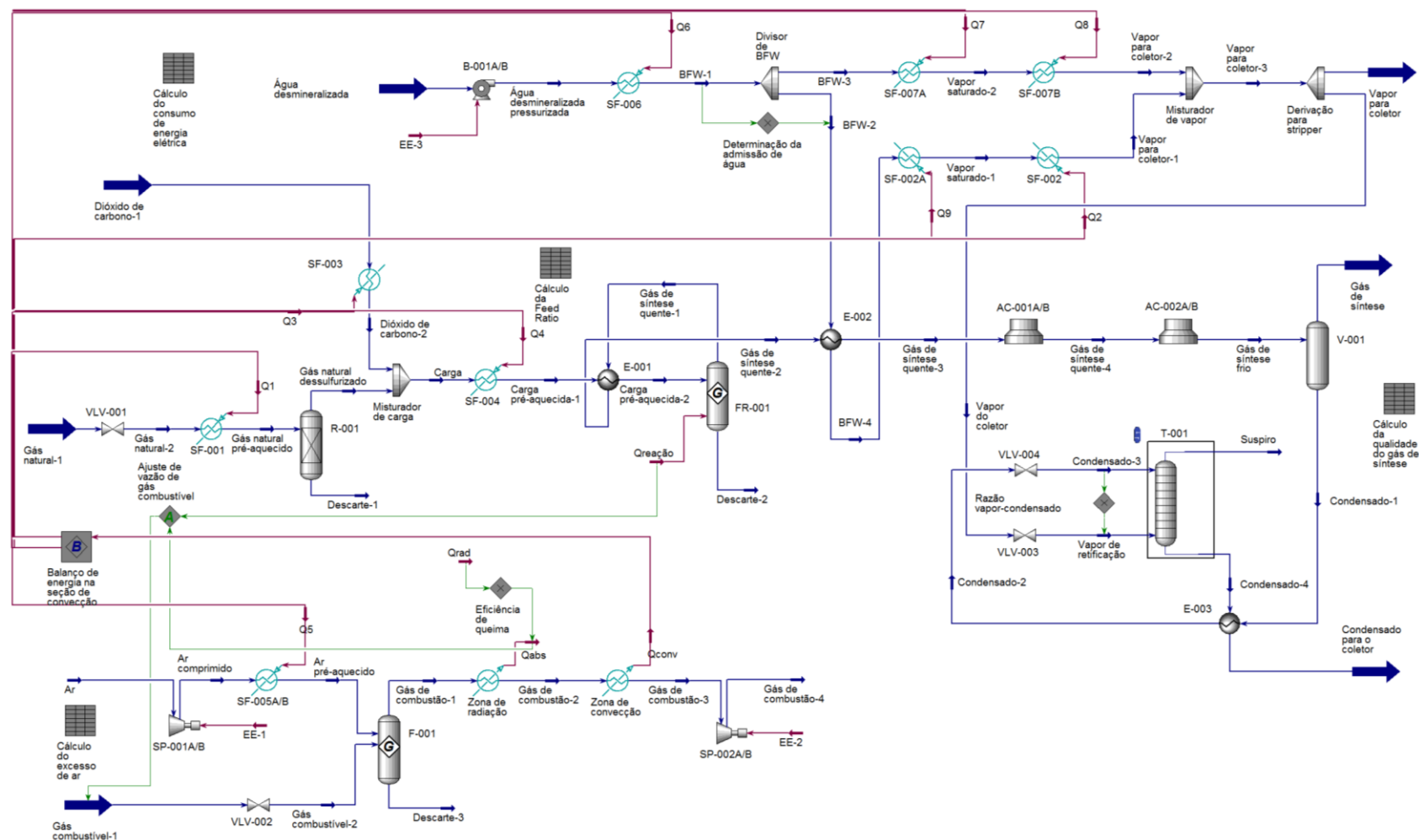
Fonte: Simulação no Hysys v.10

Figura 37 – PFD simulado da Reforma autotérmica



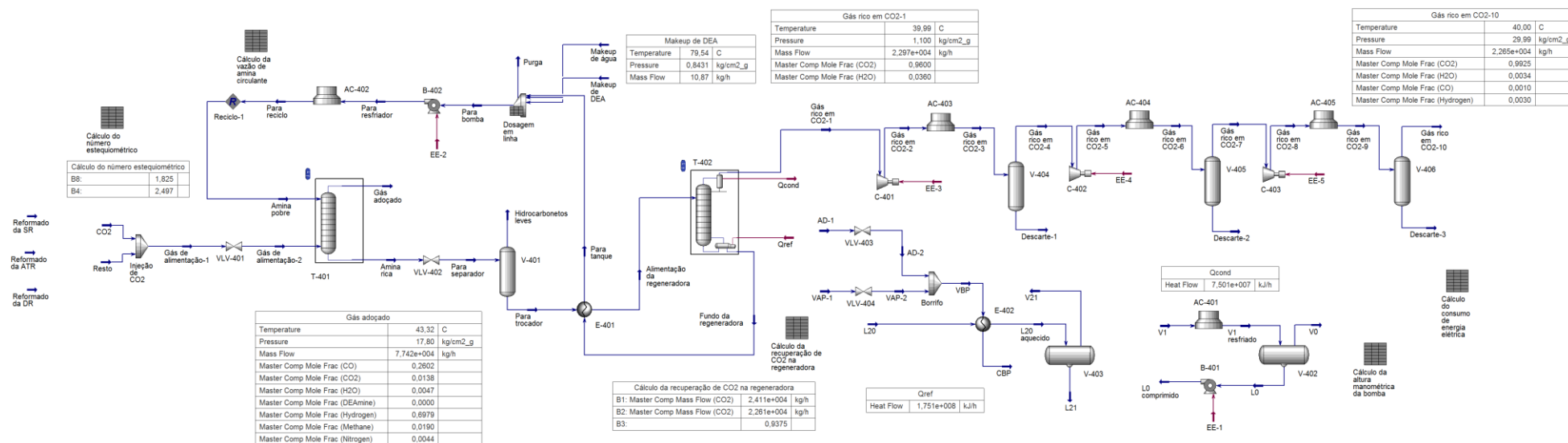
Fonte: Simulação no Hysys v.10

Figura 38 – PFD simulado da Reforma a seco



Fonte: Simulação no Hysys v.10

Figura 39 – PFD simulado da Remoção de CO2



Fonte: Simulação no Hysys v.10

	Unit	Condensad o-1	Condensad o-2	Condensad o-4
Vapour Fraction		0,000	0,000	0,000
Temperature	C	120,00	120,01	106,31
Pressure	kg/cm2_g	23,93	23,57	23,57
Molar Flow	kgmole/h	11.108,55	11.108,55	13.446,02
Mass Flow	kg/h	200.163,57	200.163,57	242.278,62
Liquid Volume Flow	m3/h	200,59	200,59	242,79
Heat Flow	kJ/h	-3,09E+09	-3,09E+09	-3,75E+09
Composition:				
C1		0,000	0,000	0,000
H2O		1,000	1,000	1,000
CO		0,000	0,000	0,000
CO2		0,000	0,000	0,000
H2		0,000	0,000	0,000
H2S		0,000	0,000	0,000
N2		0,000	0,000	0,000
C2		0,000	0,000	0,000
C3		0,000	0,000	0,000
n-C4		0,000	0,000	0,000
i-C4		0,000	0,000	0,000
i-C5		0,000	0,000	0,000
n-C5		0,000	0,000	0,000
n-C6		0,000	0,000	0,000
O2		0,000	0,000	0,000
n-C7		0,000	0,000	0,000
n-C8		0,000	0,000	0,000

Fonte: O autor, 2019.

	Unit	Oxigênio-3	Oxigênio-2
Vapour Fraction		1,000	1,000
Temperature	C	31,23	200,00
Pressure	kg/cm2_g	7,12	27,50
Molar Flow	kgmole/h	3.605,85	3.605,85
Mass Flow	kg/h	115.315,34	115.315,34
Liquid Volume Flow	m3/h	101,54	101,54
Heat Flow	kJ/h	3,95E+05	1,86E+07
Compsition:			
C1		0,000	0,000
H2O		0,000	0,000
CO		0,000	0,000
CO2		0,000	0,000
H2		0,000	0,000
H2S		0,000	0,000
N2		0,005	0,005
C2		0,000	0,000
C3		0,000	0,000
n-C4		0,000	0,000
i-C4		0,000	0,000
i-C5		0,000	0,000
n-C5		0,000	0,000
n-C6		0,000	0,000
O2		0,995	0,995
n-C7		0,000	0,000
n-C8		0,000	0,000

Fonte: O autor, 2019.

	Unit	BFW-1	Vapor para coletor-2	Vapor para coletor-3	Gás de síntese quente-4	Condensado-1	Condensado para o coletor	Condensado-2	Vapor para coletor	Carga pré-aquecida-2	Gás natural dessulfurizado	Descarte-1
Vapour Fraction		0,000	1,000	1,000	0,966	0,000	0,000	0,000	1,000	1,000	1,000	0,000
Temperature	C	150,00	365,00	365,00	100,00	40,00	117,01	149,92	365,00	830,00	320,00	320,00
Pressure	kg/cm2_g	28,71	28,00	28,00	24,24	23,88	18,15	23,52	28,00	27,50	28,21	28,21
Molar Flow	kgmole/h	67.384,38	6.738,44	67.384,38	27.100,07	2.027,20	2.256,40	2.027,20	67.080,30	15.606,71	5.885,55	0,00
Mass Flow	kg/h	1.213.936,39	121.393,64	1.213.936,39	527.833,09	36.525,23	40.649,23	36.525,23	1.208.458,37	527.825,59	100.000,00	0,00
Liquid Volume Flow	m3/h	1.216,39	121,64	1.216,39	898,05	36,60	40,73	36,60	1.210,90	837,41	319,04	0,00
Heat Flow	kJ/h	-1,86E+10	-1,55E+09	-1,55E+10	-2,76E+09	-5,75E+08	-6,27E+08	-5,59E+08	-1,54E+10	-3,63E+09	-3,75E+08	0,00E+00
Composition:												
(Methane)		0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,365	0,968	0,968
(H2O)		1,000	1,000	1,000	0,078	1,000	1,000	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000
(CO)		0,000	0,000	0,000	0,502	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(CO2)		0,000	0,000	0,000	0,070	0,000	0,000	0,000	0,000	0,625	0,006	0,006
(Hydrogen)		0,000	0,000	0,000	0,336	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(H2S)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(COS)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(Nitrogen)		0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,010	0,010
(Ethane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005	0,005
(Propane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(n-Butane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,003
(i-Butane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(i-Pentane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,004
(n-Pentane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,004
(n-Hexane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(Oxygen)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(n-Heptane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(n-Octane)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 17 – Balanço material: Remoção de CO2

	Unit	Purga	Amina pobre	Amina rica	Gás adoçado	Para separador	Hidrocarbonetos leves	Para trocador	Alimentação da regeneradora	Gás rico em CO2-1	Fundo da regeneradora	Para tanque	Para bomba
Vapour Fraction		0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Temperature	C	79,54	43,00	57,57	43,32	57,88	57,88	57,88	106,00	39,99	125,41	79,54	79,54
Pressure	kg/cm2_g	0,84	17,80	18,00	17,80	1,25	1,25	1,25	1,20	1,10	1,20	0,84	0,84
Molar Flow	kgmole/h	0,00	30.366,64	30.880,48	7.889,26	30.880,48	4,97	30.875,51	30.875,51	535,03	30.340,48	30.340,48	30.366,64
Mass Flow	kg/h	0,00	729.201,59	751.779,94	77.421,64	751.779,94	51,31	751.728,64	751.728,64	22.971,14	728.757,49	728.757,49	729.237,80
Liquid Volume Flow	m3/h	0,00	710,50	738,29	421,22	738,29	0,25	738,03	738,03	27,97	710,06	710,06	710,54
Heat Flow	kJ/h	0,00E+00	-9,07E+09	-9,27E+09	-2,86E+08	-9,27E+09	-2,51E+05	-9,27E+09	-9,13E+09	-2,07E+08	-8,83E+09	-8,96E+09	-8,97E+09
Composition:													
(Methane)		0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,038	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(Nitrogen)		0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(H2O)		1,000	0,930	0,915	0,005	0,915	0,075	0,915	0,915	0,036	0,930	0,930	0,930
(Hydrogen)		0,000	0,000	0,000	0,698	0,000	0,642	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000
(CO)		0,000	0,000	0,000	0,260	0,000	0,228	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
(CO2)		0,000	0,001	0,018	0,014	0,018	0,013	0,018	0,018	0,960	0,001	0,001	0,001
(H2S)		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
(DEAmine)		0,000	0,069	0,067	0,000	0,067	0,000	0,067	0,067	0,000	0,069	0,069	0,069

		Resto	Gás de alimentação- 1
Vapour Fraction		1,000	1,000
Temperature	C	41,60	40,00
Pressure	kg/cm2_g	23,22	23,22
Molar Flow	kgmole/h	7.779,60	8.403,10
Mass Flow	kg/h	72.560,00	100.000,00
Liquid Volume Flow	m3/h	415,61	449,01
Heat Flow	kl/h	-2,42E+08	-4,87E+08
Composition:			
(Methane)		0,019	0,018
(Nitrogen)		0,004	0,004
(H2O)		0,004	0,003
(Hydrogen)		0,708	0,656
(CO)		0,264	0,244
(CO2)		0,000	0,074
(H2S)		0,000	0,000
(DEAmine)		0,000	0,000

Fonte: O autor, 2019.

A.3. Arquivos de simulação

Esta seção descreve os elementos que formam os arquivos do Hysys® “Reforma a vapor – Rev17.hsc”, “Reforma autotérmica – Rev9.hsc”, “Reforma a seco – Rev5.hsc” e “Separação de CO₂ – Rev11.hsc” responsáveis pelas simulações das unidades de processo candidatas para produção de gás de síntese.

A.3.1. Componentes

As seguintes substâncias foram selecionadas nos bancos de dados do Hysys® para participar da simulação das unidades de reforma: metano (CH₄), água (H₂O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), gás sulfídrico (H₂S), sulfeto de carbonila (COS), nitrogênio (N₂), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), n-butano (C₄H₁₀), i-butano (C₄H₁₀), n-pentano (C₅H₁₂), i-pentano (C₅H₁₂), n-hexano (C₆H₁₄), oxigênio (O₂), n-heptano (C₇H₁₆) e n-octano (C₈H₁₈).

Para unidade de separação de CO₂ as substâncias selecionadas foram: metano (CH₄), nitrogênio (N₂), água (H₂O), hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), gás sulfídrico (H₂S) e dietanolamina (DEAmine).

A.3.2. Modelos termodinâmicos

Foram selecionados os seguintes modelos termodinâmicos para a simulação do processo, de acordo com cada unidade candidata: as unidades de reforma utilizam modelo baseado na equação de estado de *Peng-Robson-Stryjek-Vera* (PRSV), enquanto que a unidade de separação de CO₂ utiliza modelo *Acid Gas – Chemical Solvents* recomendado pelo Hysys® para esse tipo de processo (CHANG e DYMENT, 2018).

A.3.3. Blocos e Correntes de entrada

Definem-se como blocos de entrada e correntes de entrada aqueles em que foi necessária a inserção de um ou mais parâmetros para possibilitar a execução da simulação.

As observações abaixo apresentam informações importantes para a utilização das descrições dos blocos e correntes presentes ao longo do texto.

- a) Os blocos e correntes de entrada são apresentados na ordem em que aparecem ao longo do fluxograma do processo;
- b) Informações sobre correntes que tiveram todos os seus parâmetros calculados devem ser procuradas no Apêndice A;
- c) Os parâmetros das correntes e blocos de entrada que foram calculados pelo simulador serão identificados no texto por "(c)". Neste contexto, o valor informado aqui foi a estimativa inicial associada a um loop de convergência;
- d) Os parâmetros das correntes e blocos de entrada que foram inseridos serão identificados no texto pela cor azul e em negrito.

A.3.3.1. Reforma a vapor

Corrente Gás natural-1

Temperatura:	28,0 °C;
Pressão:	30,0 kgf/cm²;
Vazão:	100,0 t/h;
Composição:	Tabela 14.

Bloco SF-001

Modelo:	Aquecedor;
Delta P:	75,0 kPa;
Temp. do fluido frio:	300,0 °C (c).

Corrente Gás natural pré-aquecido

Temperatura:	300,0 °C;
Pressão:	27,9 kgf/cm ² (c);
Vazão:	100,0 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Bloco R-001

Modelo:	Vaso separador;
Delta P:	0,0 kPa.

Bloco SF-004

Modelo:	Aquecedor;
Delta P:	75,0 kPa;
Temp. do fluido frio:	600,0 °C (c).

Corrente Carga pré-aquecida

Temperatura:	600,0 °C;
Pressão:	27,5 kgf/cm ² (c);
Vazão:	483,1 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Bloco FR-001

Modelo:	Reator de Gibbs;
Delta P:	245,2 kPa;
Pressão:	25,0 kgf/cm ² (c);
Temperatura:	1.100,0 °C (c).

Corrente Gás de síntese quente-1

Temperatura:	1.000,0 °C;
Pressão:	25,0 kgf/cm²;
Vazão:	483,1 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Bloco WHB-001

Modelo: **Permutador casco e tubos**;
Configuração: **Contracorrente**;
Passes: **Dois nos tubos e um no casco**;
Delta P (casco): **5,0 kPa**;
Delta P (tubos): **35,0 kPa**;
Press. do fluido quente: 24,6 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 300,0 °C (c);
Press. do fluido frio: 29,8 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 234,4 °C (c).

Corrente Gás de síntese quente-2

Temperatura: **300,0 °C**;
Pressão: 24,6 kgf/cm² (c);
Vazão: 483,1 t/h (c);
Composição: Tabela 14 (c).

Bloco E-001

Modelo: **Permutador casco e tubos**;
Configuração: **Contracorrente**;
Passes: **Dois nos tubos e um no casco**;
Delta P (casco): **5,0 kPa**;
Delta P (tubos): **35,0 kPa**;
Press. do fluido quente: 24,3 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 165,0 °C (c);
Press. do fluido frio: 30,0 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 234,4 °C (c).

Corrente Gás de síntese quente-3

Temperatura: **165,0 °C**;
Pressão: 24,3 kgf/cm² (c);
Vazão: 483,1 t/h (c);
Composição: Tabela 14 (c).

Bloco AC-001

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **8;**
Press. do fluido quente: 23,9 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 120,0 °C (c);

Corrente Gás de síntese quente-4

Temperatura: **120,0 °C;**
Pressão: 23,9 kgf/cm² (c);
Vazão: 483,1 t/h (c);
Composição: Tabela 14 (c).

Bloco V-001

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Bloco AC-002

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **8;**
Press. do fluido quente: 23,2 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 40,0 °C (c);

Corrente Gás de síntese frio

Temperatura: **40,0 °C;**
Pressão: 23,6 kgf/cm² (c);
Vazão: 282,9 t/h (c);
Composição: Tabela 14 (c).

Bloco V-002

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Corrente Água desmineralizada

Temperatura: **30,0 °C;**
Pressão: **5,5 kgf/cm²;**
Vazão: 871,4 t/h (c);
Composição: **Tabela 14.**

Bloco B-001A/B

Modelo: **Bomba;**
Press. de descarga: 30,3 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75%.**

Bloco SF-006

Modelo: **Aquecedor;**
Delta P: **75,0 kPa;**
Temp. do fluido frio: 300,0 °C (c).

Corrente BFW-4

Fração vaporizada: **0,0 (água saturada);**
Temperatura: 234,4 °C (c);
Pressão: 30,0 kgf/cm² (c);
Vazão: 522,9 t/h (c);
Composição: Tabela 14 (c).

Corrente Vapor saturado-1

Fração vaporizada: **1,0 (vapor saturado);**
Temperatura: 234,4 °C (c);
Pressão: 29,8 kgf/cm² (c);
Vazão: 522,9 t/h (c);
Composição: Tabela 14 (c).

Corrente Vapor superaquecido-1

Temperatura:	365,0 °C;
Pressão:	29,0 kgf/cm ² (c);
Vazão:	522,9 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Corrente Ar

Temperatura:	30,0 °C;
Pressão:	0,0 kgf/cm²;
Vazão:	2.418,4 t/h (c);
Composição:	Tabela 14.

Bloco SP-001A/B

Modelo:	Compressor;
Press. de descarga:	0,07 kgf/cm ² (c);
Eficiência adiabática:	75,0%.
Eficiência politrópica:	75,2%.

Corrente Ar comprimido

Temperatura:	42,9 °C (c);
Pressão:	0,07 kgf/cm²;
Vazão:	2.418,4 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Bloco SF-005A/B

Modelo:	Aquecedor;
Delta P:	75,0 kPa;
Temp. do fluido frio:	475,0 °C (c).

Corrente Ar pré-aquecido

Temperatura: **475,0 °C**;
Pressão: **0,07 kgf/cm²**;
Vazão: 2.418,4 t/h (c);
Composição: Tabela 14 (c).

Corrente Gás combustível-1

Temperatura: **50,0 °C**;
Pressão: **4,0 kgf/cm²**;
Vazão: 7.831,1 t/h (c) – Definida pelo *design spec* Ajuste de vazão de gás combustível;
Composição: **Tabela 14.**

Bloco F-001

Modelo: **Reator de Gibbs**;
Delta P: **0,0 kPa**;
Pressão: 0,07 kgf/cm² (c);
Temperatura: 2.095,3 °C (c);

Bloco Zona de radiação

Modelo: **Resfriador**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido quente: 1.030,2 °C (c).

Bloco Zona de convecção

Modelo: **Resfriador**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido quente: 130,0 °C (c).

Corrente Gás de combustão-3

Temperatura:	130,0 °C;
Pressão:	0,02 kgf/cm ² (c);
Vazão:	2.551,4 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Bloco SP-002A/B

Modelo:	Compressor;
Press. de descarga:	0,1 kgf/cm ² (c);
Eficiência adiabática:	75,0%.
Eficiência politrópica:	75,2%.

Corrente Gás de combustão-4

Temperatura:	140,7 °C;
Pressão:	0,1 kgf/cm²;
Vazão:	2.551,4 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Corrente Condensado-6

Temperatura:	150,0 °C;
Pressão:	18,0 kgf/cm²;
Vazão:	242,3 t/h (c);
Composição:	Tabela 14 (c).

Bloco T-001

Modelo: **Coluna de esgotamento;**
 Número de estágios: **5;**
 Condensador: **Ausente;**
 Refervedor: **Ausente;**
 Pressão no primeiro estágio: **18,0 kgf/cm²;**
 Pressão no último estágio: **18,2 kgf/cm²;**
 Correntes de alimentação / estágio: **Condensado-6 / 1 e Vapor de retificação / 5;**
 Correntes de produto / estágio: **Suspiro / 1 e Condensado-7 / 5;**

A.3.3.2. Reforma autotérmica

Corrente Gás natural-1

Temperatura: **28,0 °C;**
 Pressão: **30,0 kgf/cm²;**
 Vazão: **100,0 t/h;**
 Composição: **Tabela 15.**

Bloco SF-001

Modelo: **Aquecedor;**
 Delta P: **75,0 kPa;**
 Temp. do fluido frio: **300,0 °C (c).**

Corrente Gás natural pré-aquecido

Temperatura: **300,0 °C;**
 Pressão: **27,9 kgf/cm² (c);**
 Vazão: **100,0 t/h (c);**
 Composição: **Tabela 15 (c).**

Bloco R-001

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kPa.**

Bloco Forno

Modelo: **Aquecedor;**
Delta P: **75,0 kPa;**
Temp. do fluido frio: 600,0 °C (c).

Corrente Mistura gás-vapor aquecida

Temperatura: **600,0 °C;**
Pressão: 27,5 kgf/cm² (c);
Vazão: 209,5 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco FR-001

Modelo: **Reator de Gibbs;**
Delta P: **245,2 kPa;**
Pressão: 25,0 kgf/cm² (c);
Temperatura: 1.100,0 °C (c);

Corrente Gás de síntese quente-1

Temperatura: 1.100,0 °C (c) – Definida pelo *design spec* Ajuste de vazão de oxigênio;
Pressão: **25,0 kgf/cm²;**
Vazão: 324,8 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c);
Design spec: Ajuste de vazão de oxigênio.

Bloco WHB-001

Modelo: **Permutador casco e tubos**;
Configuração: **Contracorrente**;
Passes: **Dois nos tubos e um no casco**;
Delta P (casco): **5,0 kPa**;
Delta P (tubos): **35,0 kPa**;
Press. do fluido quente: 24,6 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 415,0 °C (c);
Press. do fluido frio: 27,9 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 230,8 °C (c).

Corrente Gás de síntese quente-2

Temperatura: **415,0 °C**;
Pressão: 24,6 kgf/cm² (c);
Vazão: 324,8 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco E-001

Modelo: **Permutador casco e tubos**;
Configuração: **Contracorrente**;
Passes: **Dois nos tubos e um no casco**;
Delta P (casco): **5,0 kPa**;
Delta P (tubos): **35,0 kPa**;
Press. do fluido quente: 24,3 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 297,7 °C (c);
Press. do fluido frio: 27,9 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 365,0 °C (c).

Bloco E-002

Modelo: **Permutador casco e tubos;**
Configuração: **Contracorrente;**
Passes: **Dois nos tubos e um no casco;**
Delta P (casco): **5,0 kPa;**
Delta P (tubos): **35,0 kPa;**
Press. do fluido quente: 24,0 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 165,0 °C;
Press. do fluido frio: 27,9 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 230,9 °C.

Corrente Gás de síntese quente-4

Temperatura: **165,0 °C;**
Pressão: 24,0 kgf/cm² (c);
Vazão: 324,8 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco AC-001

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **8;**
Press. do fluido quente: 23,6 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 100,0 °C (c);

Corrente Gás de síntese quente-5

Temperatura: **100,0 °C;**
Pressão: 23,6 kgf/cm² (c);
Vazão: 324,8 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco V-001

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Bloco AC-002

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **8;**
Press. do fluido quente: 23,2 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 40,0 °C (c);

Corrente Gás de síntese frio

Temperatura: **40,0 °C;**
Pressão: 23,2 kgf/cm² (c);
Vazão: 231,8 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco V-002

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Corrente Água desmineralizada

Temperatura: **30,0 °C;**
Pressão: **5,5 kgf/cm²;**
Vazão: 311,7 t/h (c);
Composição: **Tabela 15.**

Bloco B-001A/B

Modelo: **Bomba;**
Press. de descarga: 28,4 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75%.**

Bloco SF-003

Modelo: **Aquecedor**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido frio: 300,0 °C (c).

Corrente BFW-4

Fração vaporizada: **0,0 (água saturada)**;
Temperatura: 230,9 °C (c);
Pressão: 27,9 kgf/cm² (c);
Vazão: 311,7 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Corrente Vapor saturado-1

Fração vaporizada: **1,0 (vapor saturado)**;
Temperatura: 230,9 °C (c);
Pressão: 27,9 kgf/cm² (c);
Vazão: 311,7 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Corrente Vapor superaquecido-1

Temperatura: **365,0 °C**;
Pressão: 27,8 kgf/cm² (c);
Vazão: 311,7 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Corrente Ar

Temperatura: **30,0 °C**;
Pressão: **0,0 kgf/cm²**;
Vazão: 162,9 t/h (c);
Composição: **Tabela 15**.

Bloco SP-001A/B

Modelo:	Compressor;
Press. de descarga:	0,07 kgf/cm ² (c);
Eficiência adiabática:	75,0%.
Eficiência politrópica:	75,2%.

Corrente Ar comprimido

Temperatura:	37,6 °C (c);
Pressão:	0,07 kgf/cm²;
Vazão:	162,9 t/h (c);
Composição:	Tabela 15 (c).

Corrente Gás combustível-1

Temperatura:	50,0 °C;
Pressão:	4,0 kgf/cm²;
Vazão:	8,9 t/h (c) – Definida pelo <i>design spec</i> Ajuste de vazão de gás combustível;
Composição:	Tabela 15.

Bloco F-001

Modelo:	Reator de Gibbs;
Delta P:	0,0 kPa;
Pressão:	0,07 kgf/cm ² (c);
Temperatura:	1.884,0 °C (c);

Bloco Zona de radiação

Modelo:	Resfriador;
Delta P:	75,0 kPa;
Temp. do fluido quente:	1.223,4 °C (c).

Bloco Zona de convecção

Modelo: **Resfriador**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido quente: 130,0 °C (c).

Corrente Gás de combustão-3

Temperatura: **130,0 °C**;
Pressão: 0,02 kgf/cm² (c);
Vazão: 171,9 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco SP-002A/B

Modelo: **Compressor**;
Press. de descarga: 0,1 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75,0%**.
Eficiência politrópica: **75,2%**.

Corrente Gás de combustão-4

Temperatura: 140,7 °C;
Pressão: **0,1 kgf/cm² (c)**;
Vazão: 171,9 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco E-003

Modelo: **Permutador casco e tubos**;
Configuração: **Contracorrente**;
Passes: **Dois nos tubos e um no casco**;
Delta P (casco): **5,0 kPa**;
Delta P (tubos): **35,0 kPa**;
Press. do fluido quente: 18,2 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 161,7 °C;
Press. do fluido frio: 22,3 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 149,2 °C.

Corrente Condensado-6

Temperatura: **150,0 °C**;
Pressão: **18,0 kgf/cm²**;
Vazão: 107,3 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco T-001

Modelo: **Coluna de esgotamento**;
Número de estágios: **5**;
Condensador: **Ausente**;
Refervedor: **Ausente**;
Pressão no primeiro estágio: **18,0 kgf/cm²**;
Pressão no último estágio: **18,2 kgf/cm²**;
Correntes de alimentação / estágio: **Condensado-6 / 1 e Vapor de retificação / 5**;
Correntes de produto / estágio: **Suspiro / 1 e Condensado-7 / 5**.

Corrente Oxigênio-5

Temperatura: **30,0 °C**;
Pressão: **1,5 kgf/cm² (c)**;
Vazão: 115,3 t/h (c);
Composição: Tabela 15 (c).

Bloco C-001A/B

Modelo: **Compressor**;
Press. de descarga: 8,2 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75,0%**.
Eficiência politrópica: **78,8%**.

Bloco AC-003A/B

Modelo:	Resfriador a ar;
Passes:	Uma fileira de tubos, um passe;
Delta P:	35,0 kPa;
Temp. de entrada do ar:	25,0 °C;
Número de ventiladores:	2;
Press. do fluido quente:	7,1 kgf/cm ² (c);
Temp. do fluido quente:	31,2 °C (c);

Bloco C-002A/B

Modelo:	Compressor;
Press. de descarga:	27,5 kgf/cm ² (c);
Eficiência adiabática:	75,0%.
Eficiência politrópica:	78,8%.

Corrente Oxigênio-2

Temperatura:	200,0 °C;
Pressão:	27,5 kgf/cm ² (c);
Vazão:	115,3 t/h (c);
Composição:	Tabela 15.

Corrente Oxigênio-1

Temperatura:	200,0 °C;
Pressão:	27,5 kgf/cm ² (c);
Vazão:	115,3 t/h (c);
Composição:	Tabela 15.

A.3.3.3. Reforma a seco

Corrente Gás natural-1

Temperatura: **28,0 °C**;
Pressão: **30,0 kgf/cm²**;
Vazão: **100,0 t/h**;
Composição: **Tabela 16.**

Bloco SF-001

Modelo: **Aquecedor**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido frio: 320,0 °C (c).

Corrente Gás natural pré-aquecido

Temperatura: **320,0 °C**;
Pressão: 28,2 kgf/cm² (c);
Vazão: 100,0 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Bloco R-001

Modelo: **Vaso separador**;
Delta P: **0,0 kPa.**

Bloco SF-004

Modelo: **Aquecedor**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido frio: 450,0 °C (c).

Corrente Carga pré-aquecida-1

Temperatura: **450,0 °C**;
Pressão: 27,9 kgf/cm² (c);
Vazão: 527,8 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Bloco E-001

Modelo: **Permutador casco e tubos;**
Configuração: **Contracorrente;**
Passes: **Dois nos tubos e um no casco;**
Delta P (casco): **5,0 kPa;**
Delta P (tubos): **35,0 kPa;**
Press. do fluido quente: 25,0 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 631,2 °C (c);
Press. do fluido frio: 27,5 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 830,0 °C (c).

Corrente Carga pré-aquecida-2

Temperatura: **830,0 °C;**
Pressão: 27,5 kgf/cm² (c);
Vazão: 527,8 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Bloco FR-001

Modelo: **Reator de Gibbs;**
Delta P: **245,2 kPa;**
Pressão: 25,0 kgf/cm² (c);
Temperatura: 1.000,0 °C (c);

Corrente Gás de síntese quente-1

Temperatura: **1.000,0 °C;**
Pressão: **25,0 kgf/cm²;**
Vazão: 527,8 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c);

Bloco E-002

Modelo: **Permutador casco e tubos;**
Configuração: **Contracorrente;**
Passes: **Dois nos tubos e um no casco;**
Delta P (casco): **5,0 kPa;**
Delta P (tubos): **35,0 kPa;**
Press. do fluido quente: 24,6 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 165,0 °C (c);
Press. do fluido frio: 28,7 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido frio: 232,3 °C (c).

Corrente Gás de síntese quente-3

Temperatura: **165,0 °C;**
Pressão: 24,6 kgf/cm² (c);
Vazão: 527,8 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Bloco AC-001

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **8;**
Press. do fluido quente: 24,2 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 100,0 °C (c);

Corrente Gás de síntese quente-4

Temperatura: **100,0 °C;**
Pressão: 24,2 kgf/cm² (c);
Vazão: 527,8 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Bloco AC-002

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **8;**
Press. do fluido quente: 23,9 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 40,0 °C (c);

Bloco V-001

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Corrente Gás de síntese frio

Temperatura: **40,0 °C;**
Pressão: 23,9 kgf/cm² (c);
Vazão: 527,8 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Corrente Água desmineralizada

Temperatura: **30,0 °C;**
Pressão: **5,5 kgf/cm²;**
Vazão: 1,214,0 t/h (c);
Composição: **Tabela 16.**

Bloco B-001A/B

Modelo: **Bomba;**
Press. de descarga: 30,2 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75%.**

Bloco SF-006

Modelo: **Aquecedor**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido frio: 150,0 °C (c).

Corrente BFW-4

Fração vaporizada: **0,0 (água saturada)**;
Temperatura: 232,3 °C (c);
Pressão: 28,7 kgf/cm² (c);
Vazão: 1.093,0 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Corrente Vapor saturado-1

Fração vaporizada: **1,0 (vapor saturado)**;
Temperatura: 231,7 °C (c);
Pressão: 28,4 kgf/cm² (c);
Vazão: 1.092,5 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Corrente Ar

Temperatura: **30,0 °C**;
Pressão: **0,0 kgf/cm²**;
Vazão: 3.318,4 t/h (c);
Composição: **Tabela 16.**

Bloco SP-001A/B

Modelo: **Compressor**;
Press. de descarga: 0,07 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75,0%**.
Eficiência politrópica: **75,2%**.

Bloco SF-005A/B

Modelo: **Aquecedor**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido frio: 475,0 °C (c).

Corrente Ar pré-aquecido

Temperatura: **475,0 °C**;
Pressão: **0,07 kgf/cm²**;
Vazão: 3.318,4 t/h (c);
Composição: Tabela 16 (c).

Corrente Gás combustível-1

Temperatura: **50,0 °C**;
Pressão: **4,0 kgf/cm²**;
Vazão: 182,6 t/h (c) – Definida pelo *design spec* Ajuste de vazão de gás combustível;
Composição: **Tabela 16.**

Bloco F-001

Modelo: **Reator de Gibbs**;
Delta P: **0,0 kPa**;
Pressão: 0,07 kgf/cm² (c);
Temperatura: 2.095,3 °C (c);

Bloco Zona de radiação

Modelo: **Resfriador**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido quente: 1.263,0 °C (c).

Bloco Zona de convecção

Modelo: **Resfriador**;
Delta P: **75,0 kPa**;
Temp. do fluido quente: 130,0 °C (c).

Corrente Gás de combustão-3

Temperatura:	130,0 °C;
Pressão:	0,02 kgf/cm ² (c);
Vazão:	3.501,0 t/h (c);
Composição:	Tabela 16 (c).

Bloco SP-002A/B

Modelo:	Compressor;
Press. de descarga:	0,1 kgf/cm ² (c);
Eficiência adiabática:	75,0%.
Eficiência politrópica:	75,2%.

Corrente Gás de combustão-4

Temperatura:	140,7 °C;
Pressão:	0,1 kgf/cm² (c);
Vazão:	3.501,0 t/h (c);
Composição:	Tabela 16 (c).

Bloco E-003

Modelo:	Permutador casco e tubos;
Configuração:	Contracorrente;
Passes:	Dois nos tubos e um no casco;
Delta P (casco):	5,0 kPa;
Delta P (tubos):	35,0 kPa;
Press. do fluido quente:	18,2 kgf/cm ² (c);
Temp. do fluido quente:	161,7 °C;
Press. do fluido frio:	22,3 kgf/cm ² (c);
Temp. do fluido frio:	149,2 °C.

Bloco T-001

Modelo:	Coluna de esgotamento;
Número de estágios:	5;
Condensador:	Ausente;
Refervedor:	Ausente;
Pressão no primeiro estágio:	18,0 kgf/cm²;
Pressão no último estágio:	18,2 kgf/cm²;
Correntes de alimentação / estágio:	Condensado-3 / 1 e Vapor de retificação / 5;
Correntes de produto / estágio:	Suspiro / 1 e Condensado-4 / 5;

A.3.3.4. Separação de CO₂Corrente CO₂

Temperatura:	40,0 °C;
Pressão:	23,2 kgf/cm²;
Vazão:	27,4 t/h;
Composição:	Tabela 17.

Corrente Resto

Temperatura:	41,6 °C (c);
Pressão:	23,2 kgf/cm²;
Vazão:	72,5 t/h;
Composição:	Tabela 17.

Corrente Gás de alimentação-1

Temperatura:	40,0 °C;
Pressão:	23,2 kgf/cm ² (c);
Vazão:	100,0 t/h;
Composição:	Tabela 17 (c).

Corrente Gás de alimentação-2

Temperatura: 39,6 °C (c);
 Pressão: **18,0 kgf/cm²**;
 Vazão: 100,0 t/h (c);
 Composição: Tabela 17 (c).

Bloco T-401

Modelo: **Coluna de absorção**;
 Número de estágios: **20**;
 Condensador: **Ausente**;
 Refervedor: **Ausente**;
 Pressão no primeiro estágio: **18,0 kgf/cm²**;
 Pressão no último estágio: **18,2 kgf/cm²**;
 Correntes de alimentação / estágio: **Gás de alimentação-2 / 20 e Amina pobre / 1**;
 Correntes de produto / estágio: **Gás adoçado / 1 e Amina rica / 20**;

Bloco V-401

Modelo: **Vaso separador**;
 Delta P: **0,0 kgf/cm²**.

Bloco E-401

Modelo: **Permutador casco e tubos**;
 Configuração: **Contracorrente**;
 Passes: **Dois nos tubos e um no casco**;
 Delta P (casco): **5,0 kPa**;
 Delta P (tubos): **35,0 kPa**;
 Press. do fluido quente: 0,8 kgf/cm² (c);
 Temp. do fluido quente: 79,5 °C (c);
 Press. do fluido frio: 1,2 kgf/cm² (c);
 Temp. do fluido frio: 106,0 °C (c).

Corrente Alimentação da regeneradora

Temperatura:	106,0 °C;
Pressão:	1,2 kgf/cm²;
Vazão:	751,7 t/h (c);
Composição:	Tabela 17 (c).

Bloco T-402

Modelo:	Coluna de destilação;
Número de estágios:	20;
Condensador:	AC-401;
Refervedor:	E-402;
Pressão no primeiro estágio:	1,1 kgf/cm²;
Pressão no último estágio:	1,3 kgf/cm²;
Correntes de alimentação / estágio:	Alimentação da regeneradora / 10;
Correntes de produto / estágio:	Gás rico em CO2-1 / 1 e Fundo da regeneradora / 20;

Bloco C-401A/B

Modelo:	Compressor;
Press. de descarga:	0,1 kgf/cm ² (c);
Eficiência adiabática:	75,0%.
Eficiência politrópica:	75,2%.

Corrente Gás rico em CO2-2

Temperatura:	112,5 °C (c);
Pressão:	3,5 kgf/cm²;
Vazão:	22.971,1 t/h (c);
Composição:	Tabela 17 (c).

Bloco AC-403

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **16;**
Pressão do fluido quente: 3,1 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 40,0 °C (c);

Corrente Gás rico em CO2-3

Temperatura: **40,0 °C;**
Pressão: 3,1 kgf/cm² (c);
Vazão: 22.971,1 t/h (c);
Composição: Tabela 17 (c).

Bloco V-404

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Bloco C-402A/B

Modelo: **Compressor;**
Press. de descarga: 0,1 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75,0%.**
Eficiência politrópica: **75,2%.**

Corrente Gás rico em CO2-5

Temperatura: 135,3 °C (c);
Pressão: **9,9 kgf/cm²;**
Vazão: 22,802,0 t/h (c);
Composição: Tabela 17 (c).

Bloco AC-404

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **16;**
Pressão do fluido quente: 9,6 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 40,0 °C (c);

Corrente Gás rico em CO2-6

Temperatura: **40,0 °C;**
Pressão: 9,6 kgf/cm² (c);
Vazão: 22.802,0 (c);
Composição: Tabela 17 (c).

Bloco V-405

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Bloco C-403A/B

Modelo: **Compressor;**
Press. de descarga: 0,1 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75,0%.**
Eficiência politrópica: **75,2%.**

Corrente Gás rico em CO2-8

Temperatura: 148,4 °C (c);
Pressão: **30,4 kgf/cm²;**
Vazão: 22.696,2 t/h (c);
Composição: Tabela 17 (c).

Bloco AC-405

Modelo: **Resfriador a ar;**
Passes: **Quatro fileiras de tubos, quatro passes;**
Delta P: **35,0 kPa;**
Temp. de entrada do ar: **25,0 °C;**
Número de ventiladores: **16;**
Pressão do fluido quente: 29,9 kgf/cm² (c);
Temp. do fluido quente: 40,0 °C (c).

Corrente Gás rico em CO₂-9

Temperatura: **40,0 °C;**
Pressão: 29,9 kgf/cm² (c);
Vazão: 22.696,2 t/h (c);
Composição: Tabela 17 (c).

Bloco V-406

Modelo: **Vaso separador;**
Delta P: **0,0 kgf/cm².**

Bloco B-401A/B

Modelo: **Bomba;**
Press. de descarga: 2,9 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75%.**

Bloco B-402A/B

Modelo: **Bomba;**
Press. de descarga: 18,6 kgf/cm² (c);
Eficiência adiabática: **75%.**

Bloco AC-402

Modelo:	Resfriador a ar;
Passes:	Quatro fileiras de tubos, quatro passes;
Delta P:	35,0 kPa;
Temp. de entrada do ar:	25,0 °C;
Número de ventiladores:	16;
Pressão do fluido quente:	17,8 kgf/cm ² (c);
Temp. do fluido quente:	43 °C (c);

Corrente Para reciclo

Temperatura:	43,0 °C;
Pressão:	17,8 kgf/cm²;
Vazão:	729,2 t/h (c);
Composição:	Tabela 17 (c).

A.3.4. Design specs

O Hysys[®] possui um poderoso recurso que permite manipular os valores das variáveis do processo com o objetivo de obedecer a certa condição pré-estabelecida pelo usuário. Por exemplo, é possível variar a razão de refluxo de uma coluna de destilação visando alcançar certa concentração de produto na corrente de destilado. Esta ferramenta é denominada *design spec* (DS).

Os arquivos de simulação dos processos de produção de gás de síntese contêm um grande conjunto de DS, exercendo várias funções diferentes.

Os subitens abaixo apresentam uma descrição de cada DS para os quatro processos candidatos.

A.3.4.1. Reforma a vapor

Os DS estão listados na ordem em que aparecem no arquivo de simulação.

Balanço de energia da seção de convecção

Meta: Que a energia fornecida na zona de convecção do forno reformador seja igual a energia absorvida pelas serpentinas às correntes de água, de vapor, de gás natural, de carga combinada e de ar.

Variável manipulada: Temperatura da corrente “Gás de combustão-2”.

Comentários: Este DS manipula a temperatura da corrente “Gás de combustão-2”, que representa o gás saindo da zona de radiação e indo para zona de convecção do forno, de forma a garantir que esta variável esteja em torno de 1.000 °C, isto é, um valor típico de temperatura da “*bridge wall*” para esse processo.

Cálculo do excesso de ar

Meta: Que a vazão de admissão de ar no forno respeite o excesso de ar típico para esse tipo de processo.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Ar”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Ar”, que representa o ar admitido no forno reformador, de forma a garantir que esta variável atenda a 10% de excesso da vazão necessária para combustão completa do gás combustível admitido no forno.

Ajuste da vazão de gás combustível

Meta: Que a vazão de admissão de gás combustível no forno seja suficiente para fornecer a energia requerida pela reação de reforma.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Gás combustível-1”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Gás combustível-1”, que representa o gás combustível admitido no forno reformador, de forma a garantir que esta variável faça com que o calor gerado da zona de radiação do forno “Qabs” seja igual ao calor requerido pela reação de reforma “Qreação”.

Cálculo da RVC

Meta: Que a vazão molar de vapor necessária para a reação de reforma respeite os valores típicos para essa tecnologia.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Vapor matéria-prima”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Vapor matéria-prima”, que representa o vapor admitido nos tubos do reator de reforma misturado ao gás natural, de forma a garantir que esta variável respeite os limites determinados nesse estudo para razão molar vapor-carbono da carga, que são 3,0 a 3,5 mol/mol.

Determinação da admissão de água

Meta: Determinar a quantidade de água desmineralizada admitida que vai para a caldeira de recuperação de calor.

Variável manipulada: Vazão mássica da corrente “BFW-2”.

Comentários: Este DS manipula a vazão mássica da corrente “BFW-2”, que representa a parte da água desmineralizada admitida que é encaminhada a caldeira de recuperação de calor, de forma a garantir que esta variável represente 60% de toda água admitida na unidade.

Razão vapor-condensado

Meta: Determinar a quantidade de vapor necessária para remover o dióxido de carbono do condensado de processo.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Vapor de retificação”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Vapor de retificação” de forma a garantir que esta variável represente 15% da vazão molar de condensado admitida na torre de *stripper*.

A.3.4.2. Reforma autotérmica

Os DS estão listados na ordem em que aparecem no arquivo de simulação.

Balanço de energia da seção de convecção

Meta: Que a energia fornecida na zona de convecção do forno de aquecimento de carga seja igual a energia absorvida pelas correntes de água e de gás natural nas serpentinas.

Variável manipulada: Temperatura da corrente “Gás de combustão-2”.

Comentários: Este DS manipula a temperatura da corrente “Gás de combustão-2”, que representa o gás saindo da zona de radiação e indo para zona de convecção do forno, de forma a garantir que esta variável esteja em torno de 1.000 °C, isto é, um valor típico de temperatura para a “*bridge wall*” para esse processo.

Cálculo do excesso de ar

Meta: Que a vazão de admissão de ar no forno respeite o excesso de ar típico para esse tipo de processo.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Ar”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Ar”, que representa o ar admitido no forno reformador, de forma a garantir que esta variável atenda 10% de excesso da vazão necessária para combustão completa do gás combustível admitido no forno.

Ajuste da vazão de gás combustível

Meta: Que a vazão de admissão de gás combustível no forno seja suficiente para fornecer a energia requerida para aquecimento da carga.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Gás combustível-1”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Gás combustível-1”, que representa o gás combustível admitido no forno reformador, de forma a garantir que esta variável faça com que o calor gerado da zona de radiação do forno “Qabs” seja igual ao calor requerido pelo aquecimento da carga “Qpré-aq”.

Cálculo da Feed Ratio

Meta: Que a vazão molar de vapor necessária para a reação de reforma respeite os valores típicos para essa tecnologia.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Vapor matéria-prima”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Vapor matéria-prima”, que representa o vapor misturado ao gás natural, de forma a garantir que esta variável respeite os limites determinados nesse estudo para razão molar vapor-carbono da carga, que são 0,5 a 1,0 mol/mol.

Razão vapor-condensado

Meta: Determinar a quantidade de vapor necessária para remover o dióxido de carbono do condensado de processo.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Vapor de retificação”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Vapor de retificação” de forma a garantir que esta variável represente 15% da vazão molar de condensado admitida na torre de *stripper*.

A.3.4.3. Reforma a seco

Os DS estão listados na ordem em que aparecem no arquivo de simulação.

Balanço de energia da seção de convecção

Meta: Que a energia fornecida na zona de convecção do forno reformador seja igual a energia absorvida pelas correntes de água, de vapor, de gás natural, de carga combinada e de ar nas serpentinas.

Variável manipulada: Temperatura da corrente “Gás de combustão-2”.

Comentários: Este DS manipula a temperatura da corrente “Gás de combustão-2”, que representa o gás saindo da zona de radiação e indo para zona de convecção do forno, de forma a garantir que esta variável esteja em torno de 1.000 °C, isto é, um valor típico de temperatura para a “*bridge wall*” para esse processo.

Cálculo do excesso de ar

Meta: Que a vazão de admissão de ar no forno respeite o excesso de ar típico para esse tipo de processo.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Ar”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Ar”, que representa o ar admitido no forno reformador, de forma a garantir que esta variável atenda 10% de excesso da vazão necessária para combustão completa do gás combustível admitido no forno.

Ajuste da vazão de gás combustível

Meta: Que a vazão de admissão de gás combustível no forno seja suficiente para fornecer a energia requerida pela reação de reforma.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Gás combustível-1”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Gás combustível-1”, que representa o gás combustível admitido no forno reformador, de forma a garantir que esta variável faça com que o calor gerado da zona de radiação do forno “Q_{abs}” seja igual ao calor requerido pela reação de reforma “Q_{reação}”.

Cálculo da Feed Ratio

Meta: Que a vazão molar de dióxido de carbono necessária para a reação de reforma respeite os valores típicos para essa tecnologia.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Dióxido de carbono-2”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Dióxido de carbono-2”, que representa o CO₂ admitido nos tubos do reator de reforma misturado ao gás natural, de forma a garantir que esta variável respeite os limites determinados nesse estudo para razão molar vapor-carbono da carga, que são 1,0 a 1,8 mol/mol.

Determinação da admissão de água

Meta: Determinar a quantidade de água desmineralizada admitida que vai para a caldeira de recuperação de calor.

Variável manipulada: Vazão mássica da corrente “BFW-2”.

Comentários: Este DS manipula a vazão mássica da corrente “BFW-2”, que representa a parte da água desmineralizada admitida que é encaminhada a caldeira de recuperação de calor, de forma a garantir que esta variável represente 60% de toda água admitida na unidade.

Razão vapor-condensado

Meta: Determinar a quantidade de vapor necessária para remover o dióxido de carbono do condensado de processo.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Vapor de retificação”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Vapor de retificação” de forma a garantir que esta variável represente 15% da vazão molar de condensado admitida na torre de *stripper*.

A.3.4.4. Separação de CO₂

Os DS estão listados na ordem em que aparecem no arquivo de simulação.

Cálculo da vazão de amina circulante

Meta: Que a vazão de amina circulante respeite os valores típicos para esse tipo de processo.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Amina pobre”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Amina pobre”, que representa a quantidade de solução de amina admitida na torre de absorção T-401, de forma a garantir que a razão molar gás-amina (*pick-up*) seja de 0,5 mol/mol.

Reciclo-1

Meta: Que a vazão molar da corrente “Para reciclo” seja igual à da corrente “Amina pobre”.

Variável manipulada: Vazão molar da corrente “Para reciclo”.

Comentários: Este DS manipula a vazão molar da corrente “Para reciclo”, que representa a amina regenerada, de forma a garantir que esta variável seja igual a vazão molar da corrente “Amina pobre”, que por sua vez foi determinada pelo *pick-up* típico.

APÊNDICE B – Tabelas de parâmetros dos modelos substitutos

Apresentam-se na Tabela 17 os parâmetros dos coeficientes técnicos utilizado nos problemas de otimização.

Tabela 18 – Tabela de parâmetros dos coeficientes técnicos

Table theta_r(i,j,v,vp) parâmetros do coeficiente técnico para estimativa de vazão de reagentes										
	0,0	1,0	2,0	3,0	1,2	1,3	2,3	1,1	2,2	3,3
O2,ATR	1.081	0.072	-0.005	0.024	0.005	-0.007	0.002	-0.018	0.000	-0.003
CO2,DR	3.743	0.000	0.000	1.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Table theta_p(i,j,v,vp) parâmetros do coeficiente técnico para estimativa de vazão de produtos										
	0,0	1,0	2,0	3,0	1,2	1,3	2,3	1,1	2,2	3,3
SG,SR	2.371	0.039	-0.015	0.037	0.008	-0.007	0.001	-0.020	0.000	-0.002
SG,ATR	2.137	0.018	-0.006	0.055	0.005	-0.015	0.002	-0.018	0.000	-0.005
SG,DR	4.441	0.014	-0.008	0.936	-0.001	-0.019	0.002	0.003	0.000	-0.001
SG,UDEA	0.749	-0.197						-0.014		
CO2,UDEA	0.252	0.197						0.014		

Table theta_u(u,j,v,vp) parâmetros do coeficiente técnico para estimativa de consumo de utilidades										
	0,0	1,0	2,0	3,0	1,2	1,3	2,3	1,1	2,2	3,3
EP,SR	1.805	0.035	-0.108	0.094	0.036	0.013	-0.068	-0.012	-0.050	-0.013
DW,SR	4.528	0.681	0.058	0.078	0.019	0.019	0.006	-0.027	0.000	-0.003
FG,SR	15.792	1.267	-0.179	0.403	0.119	-0.029	-0.058	-0.218	-0.054	-0.031
EP,ATR	0.858	0.037	0.007	0.163	0.000	0.003	0.000	-0.002	0.000	0.001
DW,ATR	1.645	0.284	0.025	-0.049	0.007	0.015	0.003	-0.005	0.000	-0.005
FG,ATR	0.981	0.109	0.023	0.071	0.003	0.010	0.002	0.001	0.000	0.000
EP,DR	0.658	0.033	0.001	0.166	0.001	0.020	-0.001	-0.007	0.000	-0.004
DW,DR	8.905	2.226	-0.032	1.122	0.005	0.197	0.010	-0.023	0.002	-0.034
FG,DR	19.701	3.630	-0.242	3.092	0.049	0.156	0.000	-0.347	0.007	-0.322
EP,UDEA	0.581	0.423						0.009		
DW,UDEA	0.122	0.087						0.002		
S,UDEA	0.793	0.576						0.013		

Table theta_o(u,j,v,vp) parâmetros do coeficiente técnico para estimativa de produção de utilidades										
	0,0	1,0	2,0	3,0	1,2	1,3	2,3	1,1	2,2	3,3
S.SR	3.075	0.643	0.073	0.032	0.011	0.026	0.005	-0.008	0.000	-0.001
S,ATR	1.561	0.336	0.027	-0.090	0.006	0.023	0.004	-0.005	0.000	-0.002
S,DR	9.188	2.206	-0.025	1.261	0.005	0.226	0.007	-0.025	0.001	-0.032

Table theta_e(g,j,v,vp) parâmetros do coeficiente técnico para estimativa de emissões de gases de efeito estufa										
	0,0	1,0	2,0	3,0	1,2	1,3	2,3	1,1	2,2	3,3
CO2,SR	2.833	0.227	-0.032	0.072	0.021	-0.005	-0.010	-0.039	-0.010	-0.005

CO2,ATR	0.191	0.021	0.004	0.014	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
CO2,DR	3.547	0.655	-0.043	0.558	0.009	0.032	-0.002	-0.068	-0.005	-0.064

Table theta_i(j,v,vp) parâmetros do coeficiente técnico para estimativa de custo com investimento

	0,0	1,0	2,0	3,0	1,2	1,3	2,3	1,1	2,2	3,3
SR	7.758	0.438	-0.090	0.182	0.049	-0.012	-0.035	-0.079	-0.028	-0.013
ATR	4.665	0.055	0.028	0.115	0.006	0.004	0.001	0.004	0.001	-0.002
DR	3.743	0.000	0.000	1.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
UDEA	1.930	0.728						-0.063		

Table theta_f(c,j,v,vp) parâmetros do coeficiente técnico para estimativa de vazão de componentes associados a qualidade

	0,0	1,0	2,0	3,0	1,2	1,3	2,3	1,1	2,2	3,3
H2,SR	0.158	0.005	-0.001	0.000	0.001	-0.001	0.000	-0.002	0.000	0.000
CO,SR	0.447	0.051	-0.005	-0.015	0.004	-0.004	0.000	-0.010	0.000	0.000
CO2,SR	0.354	-0.031	0.002	0.020	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000	-0.001
H2,ATR	0.112	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000
CO,ATR	0.654	0.026	-0.002	-0.042	0.003	-0.003	0.001	-0.011	0.000	0.002
CO2,ATR	0.210	-0.011	0.001	0.047	0.000	-0.002	0.000	0.003	0.000	-0.003
H2,DR	0.037	0.008	-0.001	-0.006	0.000	-0.003	0.000	-0.002	0.000	0.000
CO,DR	0.741	0.087	-0.009	-0.033	0.004	-0.011	0.002	-0.023	0.000	-0.010
CO2,DR	0.177	-0.066	0.007	0.070	-0.003	0.005	-0.001	0.019	0.000	-0.001
CO2,UDEA	0.065	0.020						-0.013		