

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

BRUNA CARVALHO DE SOUZA LIMA

Análise de Processos *Offshore* de Reforma Seca de Gás Natural
com Alto Teor de CO₂ para Síntese de Metanol: Simulação, Estudo
de Viabilidade e Otimização

RIO DE JANEIRO

2015

Bruna Carvalho de Souza Lima

**Análise de Processos *Offshore* de Reforma Seca de Gás Natural
com Alto Teor de CO₂ para Síntese de Metanol: Simulação, Estudo
de Viabilidade e Otimização**

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Rio de Janeiro
2015

Lima, Bruna Carvalho de Souza

Análise de Processos Offshore de Reforma Seca de Gás Natural com Alto Teor de CO₂ para Síntese de Metanol: Simulação, Estudo de Viabilidade e Otimização./Bruna Carvalho de Souza Lima. – 2015.

247 f.: il.

Dissertação - (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros .

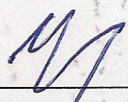
1. Processamento de Gás Natural. 2. Sequestro e Conversão de CO₂. 3. Otimização. 4. Tese. (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. e José Luiz de Medeiros, D.Sc.. I. Análise de Processos Offshore de Reforma Seca de Gás Natural com Alto Teor de CO₂ para Síntese de Metanol: Simulação, Estudo de Viabilidade e Otimização.

Análise de Processos *Offshore* de Reforma Seca de Gás Natural
com Alto Teor de CO₂ para Síntese de Metanol: Simulação, Estudo
de Viabilidade e Otimização

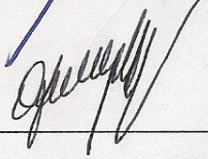
Bruna Carvalho de Souza Lima

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

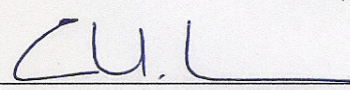
Aprovado por:



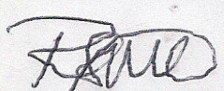
José Luiz de Medeiros, D.Sc.
(Orientador)



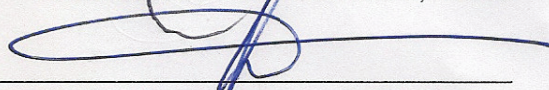
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
(Orientador)



Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.



Robson de Souza Monteiro, Ph.D.



Wilson Mantovani Grava, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Lucia e Heitor, sem os quais realmente nada disto seria possível. Os maiores incentivadores, que suportaram todas as fases difíceis do meu lado, e comemoraram também todas as conquistas como se fossem deles próprios. Não poderia ter apoio melhor. Obrigada! Tudo é por vocês!

Agradeço também a minha avó Deolinda por sua compreensão, que nessa fase final foi essencial, com todo o seu acolhimento.

Agradeço aos meus melhores amigos, por terem tido paciência e por terem compreendido minha ausência nos últimos meses.

Agradeço aos meus orientadores, com os quais tanto aprendi. À professora Ofélia por todo ensinamento e dedicação a qualquer instante, e, principalmente, por acreditar em mim, e ao professor José Luiz por dividir seu conhecimento.

Agradeço ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 41, Programa de Engenharia Ambiental na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

E agradeço a Deus, por ter saúde e por ter todas as pessoas mencionadas acima do meu lado.

Sê

Se não puderes ser um pinheiro, no topo de uma colina,
Sê um arbusto no vale mas sê
O melhor arbusto à margem do regato.
Sê um ramo, se não puderes ser uma árvore.
Se não puderes ser um ramo, sê um pouco de relva
E dá alegria a algum caminho.

Se não puderes ser uma estrada,
Sê apenas uma senda,
Se não puderes ser o Sol, sê uma estrela.
Não é pelo tamanho que terás êxito ou fracasso...
Mas sê o melhor no que quer que sejas.

Pablo Neruda

RESUMO

LIMA, Bruna Carvalho de Souza. **Análise de Processos *Offshore* de Reforma Seca de Gás Natural com Alto Teor de CO₂ para Síntese de Metanol: Simulação, Estudo de Viabilidade e Otimização**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

As descobertas dos campos do Pré-Sal apresentam como grande desafio o processamento *offshore* de gás natural (POGN) associado com altos teores de CO₂, requerendo soluções tecnológicas inovadoras, viáveis economicamente e com mínimo impacto ambiental. A dissertação apresenta solução integrada de POGN e utilização do CO₂ obtido, promovendo a sustentabilidade da atividade de E&P. São reportadas duas alternativas de POGN que empregam como primeira etapa a absorção física de CO₂ em cabornato de propileno. Para a destinação do CO₂ é proposta a produção de metanol a partir de gás de síntese obtido por reforma seca. Na Alternativa 1, utiliza-se a Bi-Reforma, enquanto a Alternativa 2 considera a Reforma Seca e posterior reação *water gas-shift*. As duas alternativas avaliadas admitem uma fração do CO₂ produzido sendo destinada a EOR. Os fluxogramas de processo foram simulados em ambiente ASPEN HYSYS. Realizadas as avaliações técnica, econômica (via CAPCOST) e ambiental (via algoritmo WAR desenvolvido pela EPA), constatou-se a superioridade da Alternativa 1. Na sequência, uma variante da Alternativa 1 foi avaliada, na qual 100% do CO₂ separado é destinado à produção de metanol. As mesmas análises foram realizadas, sendo a Alternativa 3 aquela que apresentou melhor desempenho. Adicionalmente, foram desenvolvidos preditores capazes de estimar índices de desempenho químico - rendimento e composição do gás de síntese produzido e conversão dos reagentes - em função dos fatores temperatura, pressão e razão H₂O/CH₄. Os modelos construídos por Superfícies de Resposta foram analisados estatisticamente e utilizados na formulação de problemas de otimização mono e multiobjetivo, a fim de maximizar o rendimento e a conversão da reforma seca. Com as condições ótimas obtidas, foi realizada a simulação do fluxograma do processo *offshore* em larga escala.

ABSTRACT

LIMA, Bruna Carvalho de Souza. **Analysis of Offshore Dry Reforming of Natural Gas with High Content of CO₂ Processes for Methanol Synthesis: Simulation, Feasibility Study and Optimization.** Rio de Janeiro, 2015. Thesis (Master of Science in Chemical and Biochemical Process Technology) – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The discoveries of Pre-Salt layers in Brazil present as a huge challenge the offshore natural gas processing (ONGP) associated with an expressive amount of CO₂, requiring technological solutions that are innovative, economically feasible and with a minimal environmental impact. The thesis introduces an integrated solution of ONGP and utilization of the CO₂ obtained, promoting the sustainability of the E&P activity. Two alternatives for ONGP, which employ as first step the physical absorption of CO₂ from natural gas, with propylene carbonate, are reported. For CO₂ destination, it is proposed the methanol production from synthesis gas obtained in Dry Reforming. At Alternative 1, Bi-Reforming is used, whereas Alternative 2 considers Dry Reforming and then the water gas-shift reaction. Both evaluated alternatives admit a fraction of the CO₂ produced being destined for EOR. The process flow diagrams were simulated with ASPEN HYSYS. Conducted the technical, economic (via CAPCOST) and environmental (via WAR algorithm developed by EPA) assessments; it was observed the better performance of Alternative 1. In the following, a variant of Alternative 1 was evaluated, wherein 100% of the separated CO₂ is intended for methanol production. The same performance analyses were done, being this last alternative the best one. Furthermore, predictors able to estimate chemical performance indicators - yield and composition of the produced synthesis gas and reactants conversion - from temperature, pressure and ratio H₂O/CH₄ factors, were developed. The models built by Response Surfaces were statistically analyzed and used in the formulation of mono and multi-objective optimization problems, in order to maximize the yield and conversion in reforming. Then, with the optimal solution, it was performed the simulation of the process flow diagram on a large scale.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	22
I.1. Motivação	25
I.2. Objetivos	27
I.3. Estrutura do Trabalho	28
II.1. Gás Natural: Classificação e Composição, Reservas do Pré-Sal e Especificação para Comercialização	30
II.1.1. Classificação e Composição do Gás Natural	30
II.1.2. Reservas do Pré-Sal	31
II.1.3. Especificação para Comercialização de Gás Natural	34
II.2. Processamento <i>Offshore</i> de Gás Natural	35
II.2.1. Etapas de Processamento de GN	35
II.2.1.1. Separação Primária	36
II.2.1.2. Desidratação	37
II.2.1.3. Remoção de Hidrocarbonetos Condensáveis	43
II.2.1.4. Remoção de gases ácidos	45
II.3. Utilização de Gás Natural	55
II.3.1. Gás Natural para Geração de Energia	55
II.3.2. Gás Natural para fins Não Energéticos	58
II.3.2.1. Produção de Metanol a partir de GN	60
II.4. Utilização do CO ₂	64
II.4.1. Reforma Seca	68
II.5. Simulação de Processos e o <i>Software</i> ASPEN HYSYS	71
II.6. Avaliação Econômica	74
II.7. Avaliação Ambiental	75
II.8. Método de Superfície de Resposta	77
II.8.1. Estimção de Parâmetros	79
II.8.2. Análise Estatística dos Parâmetros Estimados	80
II.9. Otimização	80
II.10. FPSO: Unidades Flutuantes de Produção, Armazenamento e Descarga	87
Capítulo III – Simulação de Fluxogramas de Processos com Compressão para EOR	92

III.1. Premissas de Projeto	92
III.2. Fluxograma de Processo da Alternativa 1	94
III.3. Fluxograma de Processo da Alternativa 2.....	100
III.4. Resultados das Simulações	103
III.5. Avaliação Econômica	104
III.5.1. Dimensionamento	104
III.5.1.1. Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR).....	105
III.5.1.2. Alternativa 2 (Reforma Seca + EOR).....	108
III.5.2. Cálculo de CAPEX	110
III.5.3. Cálculo de OPEX	111
III.5.4. Receita de Vendas.....	112
III.5.5. Comparação entre os processos	113
III.5.6. Resultados da Avaliação Ambiental.....	114
Capítulo IV – Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR): Fluxogramas de Processos e Resultados de Simulação.....	115
IV.1. Fluxograma de Processo da Alternativa 3.....	115
IV.2. Resultados da Simulação da Alternativa 3.....	118
IV.3. Avaliação Econômica da Alternativa 3	118
IV.3.1. Dimensionamento da Alternativa 3	118
IV.3.2. Cálculo de CAPEX da Alternativa 3	120
IV.3.3. Cálculo de OPEX da Alternativa 3	121
IV.3.4. Receita de Vendas da Alternativa 3	121
IV.3.5. Comparação entre Alternativas 1, 2 e 3.....	122
IV.4. Avaliação Ambiental da Alternativa 3.....	123
Capítulo V – Modelos de Superfícies de Resposta	125
V.1. Seleção de Fatores de Entrada e Respostas	126
V.1.1. Fatores de Entrada.....	126
V.1.2. Respostas	128
V.2. Análise dos Resultados dos Pseudo-Experimentos	129
V.3. Desenvolvimento dos Modelos Empíricos: Proposição da Estrutura, Estimção de Parâmetros e Análise Estatística.....	132
V.3.1. Resposta Y1: razão H ₂ /CO.....	132
V.3.2. Resposta Y2: rendimento GS/GN	139

V.3.3. Resposta Y3: conversão CH ₄ + CO ₂	141
Capítulo VI – Otimização.....	144
VI.1. Otimização Mono-Objetivo	144
VI.1.1. Rendimento GS/GN (<i>f</i> 1).....	144
VI.1.2. Conversão CH ₄ + CO ₂ (<i>f</i> 2)	148
VI.2. Otimização Multiobjetivo	152
VI.2.1. Método Goal Attainment.....	152
VI.2.2. Método Lexicográfico	155
Capítulo VII – Aplicação <i>Offshore</i> da Conversão de CO ₂ por Bi-Reforma para Produção de Metanol	160
VII.1. Fluxograma de Processo para Aumento de Escala	160
VII.2. Aplicação <i>Offshore</i>	166
Capítulo VIII – Conclusões.....	172
Referências Bibliográficas	176
APÊNDICE A – Dimensionamento dos Equipamentos	187
APÊNDICE B - Metodologia para Avaliação de Desempenho Econômico	192
APÊNDICE C - Critério de Máxima Verossimilhança e Análise de Variância e de Intervalos de Confiança.....	200
APÊNDICE D – Resultados dos Pseudo-Experimentos Obtidos nas Baterias de Simulações.....	204
APÊNDICE E – Resultados Gráficos Análise Estatística da Estimção de Parâmetros dos Modelos para Predição de Rendimento GS/GN e Conversão CH ₄ +CO ₂ Via Superfícies de Resposta.....	216
APÊNDICE F – Rotinas de Resolução dos Problemas de Otimização Monobjetivo	224
APÊNDICE G – Rotinas de Resolução dos Problemas de Otimização Multi- Objetivo	233

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 – Participação das fontes de energia primária na demanda global.

Figura I.2 – Balanço do Gás Natural em boe/d.

Figura I.3 - Limite de emissões para 2020 definido por decreto.

Figura I.4 - Limite de emissões em 2020 para o setor Energia.

Figura II.1 – Ilustração de reservatórios produtores de gás associado e não-associado.

Figura II.2 - O Pré-Sal Brasileiro.

Figura II.3 – Campos de maior produção de gás natural.

Figura II.4 – Diagrama de blocos das etapas do processamento upstream offshore de gás natural

Figura II.5 – Separador trifásico horizontal.

Figura II.6 – Esquema simplificado para desidratação com TEG

Figura II.7 – Esquema de desidratação por adsorção.

Figura II.8 – Processo Joule-Thomson

Figura II.9 – Processo Turbo-Expansão

Figura II.10 – Guia para escolha de processo de remoção de gás ácido.

Figura II.11 – Esquema do processo de separação de gases ácidos com aminas

Figura II.12 – Processo de separação de gases ácidos por membranas em um e dois estágios: esquemas I e II respectivamente.

Figura II.13 – Solubilidade do CO₂ em 30%(p/p) MEA em água e Carbonato de Propileno

Figura II.14 – Utilização de CO₂ como matéria prima para produção de CP

Figura II.15 – Esquema do processo absorção física com CP.

Figura II.16 - Esquema do processo de produção de energia elétrica a partir do gás natural.

Figura II.17 – Consumo de GN no primeiro quadrimestre de 2015.

Figura II.18 – Previsão do consumo de GN até 2050, por setor.

Figura II.19 – Esquema Processo GTL.

Figura II.20 - Tecnologias de Reforma do Gás Natural.

Figura II.21 - Demanda global de metanol em 2014.

Figura II.22 – Consumo mensal de metanol por região no Brasil – 2005 – 2013.

Figura II.23 - Resultados de diferentes referências sobre a conversão de gás de síntese na presença de CO₂.

Figura II.24 – Possíveis utilizações de CO₂

Figura II.25 – Processo de Recuperação Avançada de Petróleo

Figura II.26 – Diagrama esquemático da combinação entre reforma seca e a vapor

Figura II.27 – Metodologia para proposição de modelos empíricos a partir do método de Superfície de Resposta

Figura II.28 – FSO (esquerda) *versus* FPSO (direita).

Figura III.1 - Fluxograma da Alternativa 1: Absorção de CO₂ com CP

Figura III.2 - Fluxograma da Alternativa 1: Etapa de compressão para EOR

Figura III.3 - Fluxograma da Alternativa 1: Etapa da Reação de Bi-Reforma

Figura III.4 - Fluxograma da Alternativa 1: Etapa de Reação para Produção de Metanol

Figura III.5 - Fluxograma da Alternativa 2: Etapas de Reforma Seca e Produção de Metanol

Figura III.6 – Comparação econômica entre processos

Figura III.7 – Potencial de Impacto Ambiental para as Alternativas 1 e 2

Figura IV.1 - Fluxograma parcial da Alternativa 3 – Bi-Reforma e Produção de Metanol

Figura IV.2 – Comparação econômica entre as três alternativas

Figura IV.3 – Taxa de geração de impacto ambiental para as Alternativas 1, 2 e 3

Figura V.1 – Efeito da temperatura (F_1) sobre as respostas

Figura V.2 – Efeito da pressão (F_2) sobre as respostas

Figura V.3 – Efeito da razão H₂O/CH₄ (F_3) sobre as respostas

Figura V.4 – Respostas estimadas *versus* Respostas observadas – Resposta Y1

Figura V.5 – Histograma de Resíduos – Resposta Y1

Figura V.6 – Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y1

Figura V.7 – Limite absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y1

Figura V.8 - Limite relativo de confiança 95% de respostas corretas com zoom – Resposta Y1

Figura V.9 - Limite absoluto de confiança 95% de respostas corretas com zoom – Resposta Y1

Figura V.10 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) — Resposta Y1

Figura V.11 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_3) — Resposta Y1

Figura V.12 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos $F2$ e $F3$) — Resposta $Y1$

Figura V.13 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F2$) — Resposta $Y1$

Figura V.14 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F3$) — Resposta $Y1$

Figura V.15 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F2$ e $F3$) — Resposta $Y1$

Figura VI.1 - Superfície da região viável de valores candidatos ao ótimo para $f1$

Figura VI.2 - Região viável de valores candidatos ao ótimo para $f1$

Figura VI.3 – Região de valores viáveis do rendimento GS/GN(kg/kg)

Figura VI.4 – Região de valores viáveis de pressão (bar) para $f1$

Figura VI.5 - Superfície da região viável de valores candidatos ao ótimo para $f2$

Figura VI.6 - Região viável de valores candidatos ao ótimo para $f2$

Figura VI.7 – Região de valores viáveis da conversão $CH_4 + CO_2$ (kg/kg)

Figura VI.8 – Região de valores viáveis de pressão(bar) para $f2$

Figura VI.9 – Região de valores viáveis do rendimento GS/GN(kg/kg) no problema multiobjetivo *Goal Attainment*

Figura VI.10 – Região de valores viáveis da conversão $CH_4 + CO_2$ (kg/kg) no problema multiobjetivo *Goal Attainment*

Figura VI.11 – Região de valores viáveis de pressão(bar) para F

Figura VI.12 – Região de valores viáveis da conversão $CH_4 + CO_2$ (kg/kg) no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 1

Figura VI.13 – Região de valores viáveis de pressão(bar) para $f2$ no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 1

Figura VI.14 – Região de valores viáveis do rendimento GS/GN (kg/kg) no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 2

Figura VI.15 – Região de valores viáveis de pressão(bar) para $f1$ no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 2

Figura VII.1 – Visão geral do fluxograma de maior escala – Alternativa 3 + representação da troca térmica ocorrida na reforma

Figura VII.2 – Simulação da queima de gás natural em contra corrente com o fluxo do processo de reforma

Figura VII.3 – Unidade de produção de metanol dedicada (MFPSO) interligada com FPSO de produção de óleo e gás.

Figura VII.4 - *Layout* esquemático da unidade MFPSO concebida

Figura A.1 – Gráfico para determinação do tipo de compressor

Figura E.1 – Respostas estimadas *versus* Respostas observadas – Resposta $Y2$

Figura E.2 – Histograma de Resíduos – Resposta Y_2

Figura E.3 – Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y_2

Figura E.4 – Limite absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y_2

Figura E.5 - Limite relativo de confiança 95% de respostas corretas – Resposta Y_2

Figura E.6 - Limite absoluto de confiança 95% de respostas corretas com zoom – Resposta Y_2

Figura E.7 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) - Resposta Y_2

Figura E.8 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_3) — Resposta Y_2

Figura E.9 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_2 e F_3) — Resposta Y_2

Figura E.10 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) — Resposta Y_2

Figura E.11 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_3) — Resposta Y_2

Figura E.12 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos F_2 e F_3) — Resposta Y_2

Figura E.13 – Respostas estimadas *versus* Respostas observadas – Resposta Y_3

Figura E.14 – Histograma de Resíduos – Resposta Y_3

Figura E.15 – Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y_3

Figura E.16 – Limite absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y_3

Figura E.17 - Limite relativo de confiança 95% de respostas corretas – Resposta Y_3

Figura E.18 - Limite absoluto de confiança 95% de respostas corretas com zoom – Resposta Y_3

Figura E.19 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) — Resposta Y_3

Figura E.20 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_3) — Resposta Y_3

Figura E.21 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_2 e F_3) — Resposta Y_3

Figura E.22 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) — Resposta Y_3

Figura E.23 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F3$) — Resposta $Y3$

Figura E.24 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F2$ e $F3$) — Resposta $Y3$

LISTA DE TABELAS

- Tabela II.1 – Composições típicas do gás natural brasileiro.
- Tabela II.2 – Especificação do Gás Natural para a região Sudeste.
- Tabela III.1 - Composição do Gás Natural
- Tabela III.2 – Condições Operacionais dos compressores para EOR
- Tabela III.3 – Composição do gás (% mol) antes e depois da Bi-Reforma
- Tabela III.4 – Principais resultados da Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR)
- Tabela III.5 - Principais resultados da Alternativa 2 (Reforma Seca + EOR)
- Tabela III.6 – Premissas econômicas adotadas
- Tabela III.7 – Dimensionamento dos Compressores - Alternativa 1
- Tabela III.8 – Dimensionamento das Bombas - Alternativa 1
- Tabela III.9 – Dimensionamento dos Drives - Alternativa 1
- Tabela III.10 – Dimensionamento de Vasos - Alternativa 1
- Tabela III.11 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor- Alternativa 1
- Tabela III.12 – Dimensionamento da Coluna de Absorção - Alternativa 1
- Tabela III.13 – Dimensionamento dos Reatores - Alternativa 1
- Tabela III.14 – Dimensionamento da Coluna de Adsorção - Alternativa 1
- Tabela III.15 – Dimensionamento dos Compressores - Alternativa 2
- Tabela III.16 – Dimensionamento das Bombas - Alternativa 2
- Tabela III.17 – Dimensionamento dos Drives - Alternativa 2
- Tabela III.18 – Dimensionamento da Turbina - Alternativa 2
- Tabela III.19 – Dimensionamento de Vasos - Alternativa 2
- Tabela III.20 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor - Alternativa 2
- Tabela III.21 – Dimensionamento da Coluna Absorvedora - Alternativa 2
- Tabela III.22 – Dimensionamento dos Reatores - Alternativa 2
- Tabela III.23 – Dimensionamento da Coluna de Adsorção - Alternativa 2
- Tabela III.24 – Custo dos Equipamentos e CAPEX
- Tabela III.25 – Custo Operacional (OPEX)
- Tabela III.26 – Preço de Vendas
- Tabela IV.1 – Principais resultados da Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR)
- Tabela IV.2 – Dimensionamento dos Compressores - Alternativa 3
- Tabela IV.3 – Dimensionamento das Bombas - Alternativa 3
- Tabela IV.4 – Dimensionamento dos Drives - Alternativa 3
- Tabela IV.5 – Dimensionamento de Vasos - Alternativa 3

Tabela IV.6 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor- Alternativa 3
Tabela IV.7 – Dimensionamento da Coluna de Absorção - Alternativa 3
Tabela IV.8 – Dimensionamento dos Reatores - Alternativa 3
Tabela IV.9 – Dimensionamento da Coluna de Adsorção - Alternativa 3
Tabela IV.10 – Custo dos Equipamentos e CAPEX - Alternativa 3
Bi-Reforma sem EOR
Tabela IV.11 – Custo Operacional (OPEX) – Alternativa 3 Bi-Reforma sem EOR
Tabela IV.12 – Preço de Vendas – Alternativa 3 Bi-Reforma sem EOR
Tabela IV.13 – VPL das Alternativas 1,2 e 3
Tabela V.1 – Parâmetros de ajuste e teste de significância – Resposta Y1
Tabela V.2 – Parâmetros de ajuste e teste de significância – Resposta Y2
Tabela V.3 – Parâmetros de ajuste e teste de significância – Resposta Y3
Tabela VI.1 – Solução ótima para o rendimento GS/GN (f_1)
Tabela VI.2 – Solução ótima para a conversão de CH ₄ e CO ₂ (f_2)
Tabela VI.3 – Ótimo para o problema multiobjetivo: método Goal Attainment
Tabela VI.4 – Ótimo para problema multiobjetivo: método lexicográfico - Caso 1
Tabela VI.5 – Ótimo para problema multiobjetivo: método lexicográfico - Caso 2
Tabela VII.1 – Resumo dos resultados do estudo de otimização multiobjetivo
Tabela VII.2 – Principais resultados da simulação de processo para aumento de escala – etapa de absorção física em CP
Tabela VII.3 – Principais resultados da simulação de processo para aumento de escala – etapa de reforma seca com adição de vapor (Bi-Reforma)
Tabela VII.4 – Principais resultados da simulação de processo para aumento de escala – etapa de produção de metanol
Tabela VII.5 balanço de energia dos principais equipamentos do processo
Tabela A.1 - Valores típicos para o coeficiente global de troca térmica (U)
Tabela A.2 – Velocidade espacial para as reações
Tabela B.1 – Fatores que afetam o custo capital
Tabela B.2 – Componentes do Custo Operacional
Tabela B.3 – Valores do expoente de custo para diferentes equipamentos
Tabela D.1 - Resultados dos pseudo-experimentos

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura/sigla	Descrição
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
boe/d	Barris de óleo equivalente por dia
CAPCOST	<i>Capital Cost Estimation Software</i> ou Software de Estimação do Custo Capital
CAPEX	<i>Capital Expenditures</i> ou Despesas de Capital
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>
CP	Carbonato de Propileno
CO_2 , CH_4 , CO	Dióxido de Carbono, Metano, Monóxido de Carbono
CO_2eq	CO_2 equivalente
DEA	Dietanolamina
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i> ou Recuperação Avançada de Petróleo
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading Unit</i>
GN	Gás Natural
GS	Gás de Síntese
GTL	<i>Gas-To-Liquids</i>
H_2 , H_2S	Hidrogênio, Sulfeto de Hidrogenio
LNG	<i>Liquefied Natural Gas</i> ou Gás Natural Liquefeito
MDEA	Metil dietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MEG	Monoetileno glicol
MFPSO	<i>Methanol Floating Production, Storage and Offloading Unit</i>
MMNm^3/d	Milhão normal de metros cúbicos por dia
NH_3	Amônia
NLP	<i>Nonlinear Programming</i> ou Programação Não Linear
OPEX	<i>Operational Expenditures</i> ou Despesas Operacionais
PEI	<i>Potential Environmental Impact</i> ou Potencial de Impacto Ambiental
PMM	Pressão Mínima de Miscibilidade
SQP	<i>Sequential Quadratic Programming</i>
SR	Superfície de Resposta
TEG	Trietileno glicol
VOC	Composto Orgânico Volátil
VPL	Valor Presente Líquido
WAR	<i>Waste Reduction Algorithm</i>
WGS	<i>Water Gas Shift Reaction</i> ou reação de deslocamento gás-água
ZnO	Óxido de zinco

NOMENCLATURA

Notação Matemática	Descrição
C_{bm}	Custo do módulo de cada equipamento
C_{OL}	Custo com mão de obra
C_p^0	Custo do equipamento nas condições base
C_{RM}	Custo com matéria prima
C_{TM}	Custo total dos módulos
C_{UT}	Custo com utilidades
C_{WT}	Custo com tratamento de efluentes
F	Função multiobjetivo
$F1$	Fator de entrada 1: T(K) da reforma
$F2$	Fator de entrada 2: P(bar) da reforma
$F3$	Fator de entrada 3: razão H ₂ O/CH ₄ (mol/mol) da reforma
$Y1$	Resposta 1: razão H ₂ /CO no gás de síntese
$Y2$	Resposta 2: rendimento GS/GN
$Y3$	Resposta 3: conversão de CH ₄ + CO ₂
$f1$	Função de predição do rendimento GS/GN
$f2$	Função de predição da conversão de CH ₄ + CO ₂
FD	Função densidade de probabilidade
\hat{I}_{in}	Taxa de entrada de impacto no processo
\hat{I}_{out}	Taxa de saída de impacto do processo
\hat{I}_{gen}	Taxa de impacto gerada pelo processo
$\underline{\underline{K}}$	Matriz $NP \times NP$ para análise de variância de SR
$K_{i+1,i+1}$	Posição $(i + 1, i + 1)$ da matriz $\underline{\underline{K}}$
L	Função de verossimilhança
$M_{j,in}$	Vazão mássica da corrente j de entrada
$M_{j,out}$	Vazão mássica da corrente j de saída
N	Número de experimentos na malha experimental
NP	Número de parâmetros estimados
$N(\eta_i, \sigma_{\epsilon_i}^2)$	Distribuição normal com média η_i e variância σ_{ϵ_i}
P	Pressão (bar)
R	Razão H ₂ O/CH ₄ (mol/mol)
r	Função de restrição do valor de H ₂ /CO
S_R^2	Soma dos quadrados ponderados dos resíduos
T	Temperatura (K)
x_{kj}	Fração mássica do componente k na corrente j de entrada/saída
X	Vetor de T, P e R para a otimização
\underline{x}	Vetor de variáveis independentes
x_i	Vetor x no ponto experimental i
\hat{y}	Vetor de respostas estimadas pelo modelo
y_i	Resposta no ponto experimental i
$\underline{\underline{w}}$	Matriz de peso dos experimentos

Símbolos Gregos $(1-\alpha)*100\%$ β_i $\underline{\beta}$ $\underline{\hat{\beta}}$ $\delta_{\beta_i\%}$ $\delta_{\eta_i\%}$ ε_i η η_i σ_{ε}^2 $\sigma_{\varepsilon_i}^2$ Ψ_{ki} $t_{1-\alpha/2}$ $\Phi_{1-\alpha}$ **Descrição**Nível de confiança em inferência estatística ($\alpha = 0,1, 0,05, 0,01, \text{ etc}$)

Parâmetros dos termos da SR

Vetor de parâmetros corretos da SR

Vetor de valores estimados de $\underline{\beta}$ Desvio do parâmetro i correto relativo ao valor estimadoDesvio da resposta i correta relativa ao valor estimadoErro de y_i

Respostas corretas sobre a malha experimental

Valor correto da resposta no ponto experimental i

Variância fundamental dos experimentos

Variância das respostas observadas

Potencial de impacto ambiental, determinado para o componente i Abscissa t (Student) com Grau de Liberdade = $(N - NP)$ e probabilidade $1 - \alpha / 2$ Abscissa F (Fisher) com Grau de Liberdade = $(NP, N - NP)$ e probabilidade $1 - \alpha$

Capítulo I – Introdução

A relevância da utilização do gás natural (GN) em uma escala global é relativamente recente quando comparada a outros combustíveis fósseis. Em 1938, quando quase três quartos do consumo de energia primária no mundo eram baseados no uso de carvão, a participação do GN na matriz energética era de apenas 5,6%, sendo os Estados Unidos os seus maiores consumidores. Somente na década de 60, o consumo de GN se difundiu geograficamente de forma significativa, principalmente pelo desenvolvimento da infraestrutura para sua utilização não só nos Estados Unidos, mas também na Europa. (KIDNAY e PARRISH, 2006).

Mesmo com a desaceleração na demanda de energia em 2014, principalmente devido à diminuição do consumo na China e na Europa, houve um discreto aumento no consumo de GN. Atualmente, o GN possui uma posição estratégica na matriz energética mundial, ganhando mais participação a cada ano, como pode ser observado na Figura I.1 (BP Statistical Review, 2015), devido a fatores econômicos, operacionais e ambientais. Entre esses, destacam-se: (i) o GN é uma fonte energética considerada de baixo risco, tanto técnico quanto financeiro, (ii) as plantas de GN são flexíveis, podendo reagir rapidamente à demanda do mercado, e (iii) sua utilização emite menores quantidades de carbono em relação aos outros combustíveis fósseis.

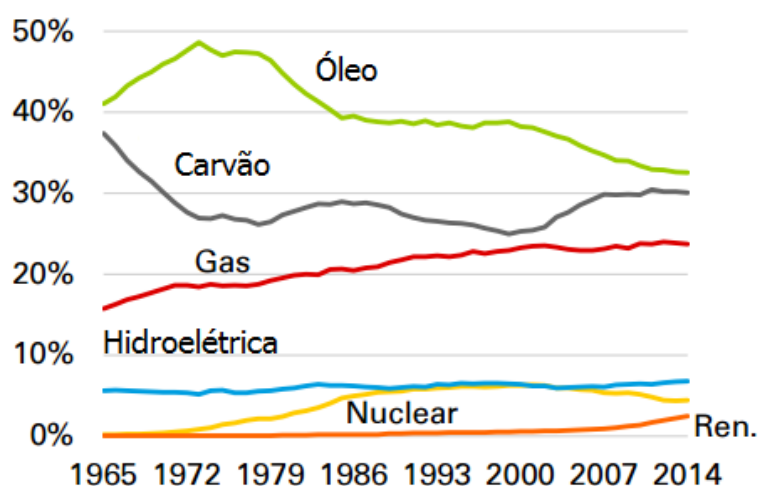


Figura I.1 – Participação das fontes de energia primária na demanda global.
Fonte: Adaptado de BP Statistical Review , 2015.

Com relação à produção e ao consumo no Brasil, a partir dos anos 80 o combustível passou a ser produzido na Bacia de Campos, no Rio de Janeiro. Além do início da exploração nas reservas brasileiras, a construção do gasoduto Brasil-Bolívia na década de 90 foi outro fator fundamental para a consolidação da oferta de gás para o mercado interno.

Analisando os dados de oferta e consumo de GN no mercado brasileiro apresentados pela Figura I.2, conclui-se pelo crescimento de ambos com o decorrer dos anos. Tratando-se da demanda, houve um aumento expressivo de 2011 a 2014 da necessidade dos setores de energia elétrica e industrial. Com relação à oferta, o fornecimento ao mercado de gás importado atingiu uma média de 331 mil boe/d (barris de óleo equivalente por dia), sendo a Bolívia o principal fornecedor. Por outro lado, a oferta nacional atingiu a média de 283 mil boe/d, podendo ser o crescimento dessa oferta interna atrelado principalmente ao aumento das reservas brasileiras devido às descobertas dos campos do Pré-Sal e o início da produção em alguns destes campos. A produção de GN encontra-se em expansão no Brasil (13,2% em 2014), e no último ano apresentou um aumento de 10,2 milhões de m³ por dia, atingindo o valor de 87,4 Mm³/d (MME, 2015).

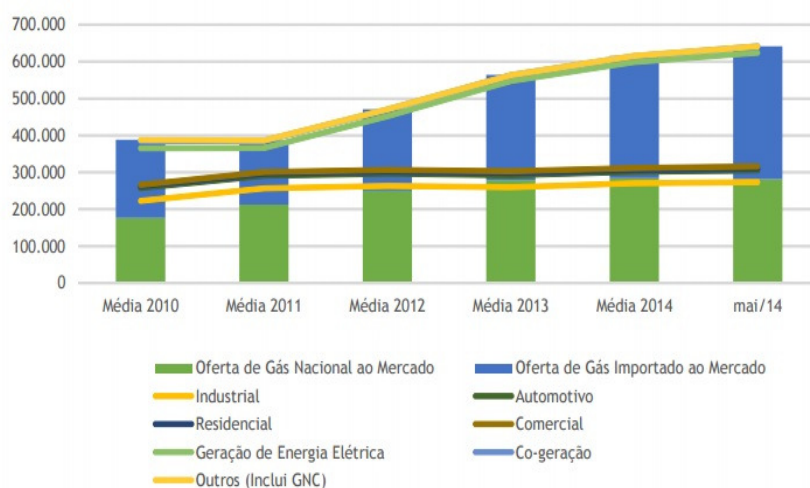


Figura I.2 – Balanço do Gás Natural em boe/d.

Fonte: IBP, 2014

Sobre o Pré-Sal brasileiro, sabe-se que os campos possuem grandes quantidades de gás associado. Para o desenvolvimento destes campos, o *flare*

do gás apresentaria vantagem econômica decorrente de se eliminar, com a queima, o processamento de gás em FPSO (*Floating Production Storage and Offloading Unit*), liberando área do *topside* para aumentar a produção de óleo. No entanto, a solução de queima é condenável ambientalmente, incentivando o desenvolvimento de alternativas tecnológicas para valoração de GN em unidades de processamento dedicadas, que recebem o gás de uma FPSO produtora. Dentre as alternativas, destacam-se a geração de energia elétrica, a produção de LNG (*Liquefied Natural Gas*), processos GTL (*Gas-To-Liquids*), conversão a metanol e produção de amônia.

Destaca-se que os campos do Pré-Sal requerem o desenvolvimento de processos sustentáveis, visto que esses reservatórios, além de possuírem grande quantidade de gás associado, apresentam expressivo teor de CO₂ (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010). Logo, o desafio é expandir o fornecimento dessa matéria prima em uma economia com restrições de emissão de carbono. Segundo o Decreto nº7.390/2010, é almejada a redução de 36,1 a 38,9% nas emissões de CO₂eq (CO₂ equivalente), limitando as emissões em 2.068 milhões de toneladas CO₂eq para o ano de 2020, reduzindo em 27% as emissões do setor de energia, como observado nas Figura I.3 e I.4, respectivamente.

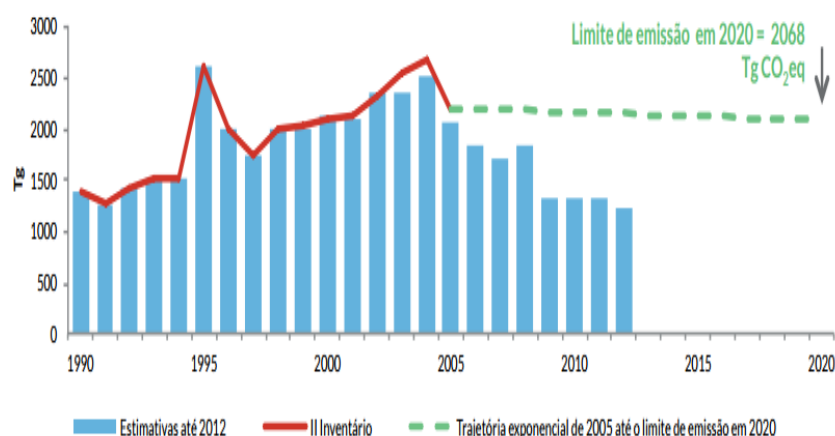


Figura I.3 - Limite de emissões para 2020 definido por decreto. Fonte: MCTI, 2014

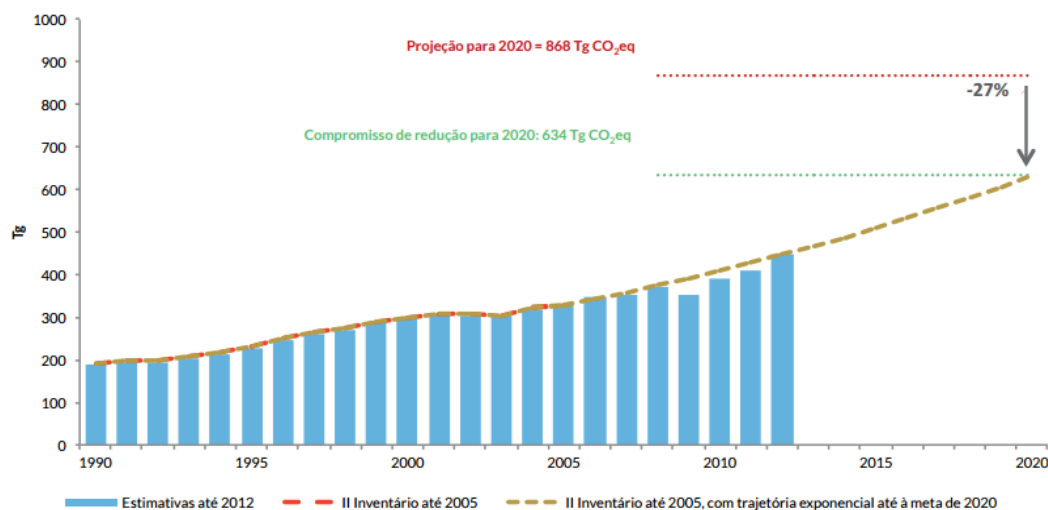


Figura I.4 - Limite de emissões em 2020 para o setor Energia. Fonte: MCTI, 2014

Diversas técnicas de separação de CO₂ de correntes de GN foram desenvolvidas e são utilizadas, como, por exemplo, absorção química em aminas e permeação com membranas. A solução tecnológica atualmente praticada no Brasil em campos com teores moderados de CO₂ envolve a separação de CO₂ por membranas e a destinação da corrente rica em CO₂ para EOR (*Enhanced Oil Recovery*).

A injeção de CO₂ é particularmente relevante em águas profundas. Nessas condições de injeção, o CO₂ se encontra em estado supercrítico, sendo miscível com óleos leves (API entre 27 e 30^o, como é o caso dos campos do Pré-Sal), resultando em *swelling* do óleo e redução de sua viscosidade e da tensão superficial com a rocha do reservatório, aumentando a produção. O deslocamento de óleo em função do CO₂ injetado depende das características do reservatório (e.g., tamanho, pressão e temperatura). Por exemplo, a produção de óleo no campo de Oman entre 2001 e 2007 caiu 27%, e, em 2009, devido à injeção de CO₂, a produção de óleo foi elevada em 17% (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011).

I.1. Motivação

Nas aplicações de CO₂ em EOR, entre metade a dois terços do CO₂ injetado retorna com o óleo produzido necessitando ser separado do gás associado para reinjeção (o restante permanece sequestrado no reservatório) (CCS INSTITUTE, 2011, NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY, 2010). Este cenário intensifica o desafio colocado de produção de óleo com

gás associado rico em CO₂ conjugado com EOR. Questiona-se, portanto, se a melhor forma de destinação desse grande montante de CO₂ seria de fato a EOR, motivando estudos de conversão deste em outros produtos químicos, agregando valor a um poluente indesejável resultante da atividade de E&P.

Essa é a força motriz para o desenvolvimento deste trabalho, destacando que a necessidade de soluções para a remoção desse componente do GN (GN), para que este atinja as especificações para venda determinadas pela legislação brasileira (Resolução ANP N^o16 - DOU 18/06/2008), e para a disposição final do mesmo, é uma das motivações dessa dissertação.

A escolha da tecnologia mais adequada para a remoção do CO₂ é função da pressão parcial desse componente no GN associado, e é uma fronteira tecnológica no contexto do Pré-Sal. Devido à grande pressão parcial deste componente em campos do Pré-Sal, há a motivação para o desenvolvimento de alternativas às tecnologias já utilizadas largamente pela indústria do óleo e gás.

Para campos como Libra, com teores acima de 40% de CO₂ (SALLOWICZ, 2014), a aplicação de replicantes da tecnologia atualmente empregada resultaria em destinação de grande espaço do *topside* das FPSOs para o tratamento de GN, reduzindo a capacidade de produção de óleo na unidade flutuante, o qual possui valor econômico muito superior ao do gás.

Os solventes físicos destacam-se na característica de exibir altas capacidades de captura em altas pressões parciais de CO₂, grande estabilidade e baixa demanda energética para recuperação (a maioria é regenerada apenas por despressurização em tanque de *flash*) (KORENS et al., 2002; GADELHA, 2013). A absorção física em carbonato de propileno (CP) possui vantagem ambiental posto que a síntese deste carbonato se dá pela utilização química de CO₂ e a expansão de seu mercado com este uso em plataformas *offshore* resultaria em potencial redução de emissões de CO₂. Sendo assim, justifica-se o desenvolvimento de processos que envolvam o CP como solvente para a remoção de CO₂ do GN associado.

Adicionalmente, a destinação do CO₂ como processo alternativo à EOR é fator desafiante e motivacional para este estudo. Existem propostas sobre a logística

de movimentação do CO₂ entre o ambiente *onshore* e *offshore*, envolvendo o tratamento do GN e seu transporte, a remoção do CO₂ e posterior re-injeção nos campos, a qual pode ser complexa devido à profundidade, à longa distância da costa das reservas de Pré-Sal, à alta pressão e às baixas temperaturas (ALMEIDA et al., 2015).

Devido a essas dificuldades, estuda-se a conversão de CO₂ - uma matéria prima abundante no Pré-Sal - para a produção de gás de síntese (GS) a partir da reforma do próprio GN com o CO₂ (ARAUJO et al, 2014). Isto é possível devido ao alinhamento da reforma com o processo de separação de CO₂ por absorção física com CP, onde a baixa seletividade deste solvente é explorada positivamente, uma vez que os hidrocarbonetos participam na etapa a jusante – a Reforma Seca.

Por fim, a viabilidade de produção de metanol, *commodity* química com previsão de crescimento no mercado mundial, a partir do GS produzido, é outro fator que motivou este estudo. Dessa forma, torna-se possível agregar valor ao CO₂, além da produção de metanol facilitar a logística de transporte do produto (líquido) final, o qual pode ser descarregado para outro navio que realizaria o seu transporte para o continente.

1.2. Objetivos

O objetivo geral do trabalho é a análise de alternativas de separação de CO₂ por absorção física em CP integrada à sua conversão a metanol em uma unidade flutuante dedicada, avaliando-se os desempenhos econômico e ambiental. Como objetivos específicos, têm-se:

- Realizar a síntese e a simulação estacionária em ambiente ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.) de fluxograma para o processo de remoção de CO₂ por absorção física em CP de corrente de GN alimentada a plataforma *offshore*, previamente desidratada, com alto teor de CO₂, e conversão de parcela desse CO₂ a metanol.
- Avaliar a etapa de conversão via Reforma Seca combinada com Reforma a Vapor (Bi-Reforma), associada à utilização da parcela remanescente, após pressurização, em EOR (**Alternativa 1**).

- Avaliar a etapa de conversão via Reforma Seca, associada à utilização da parcela remanescente, após pressurização, em EOR (**Alternativa 2**).
- Comparar o desempenho das Alternativas 1 e 2 em bases técnica, econômica (despesas de capital – CAPEX, e despesas operacionais – OPEX) e ambiental (utilizando métricas de impacto ambiental), tendo-se como receitas o GN especificado para exportação, o metanol e a recuperação adicional de óleo promovida pela EOR.
- Simular em modo estacionário (em ambiente ASPEN HYSYS) o fluxograma da melhor alternativa (dentre as Alternativas 1 e 2), eliminando-se a utilização em EOR (**Alternativa 3**).
- Comparar o desempenho técnico, econômico e ambiental da Alternativa 3 em relação às Alternativas 1 e 2.
- Desenvolver, testar e analisar modelos de Superfície de Resposta de forma a se obter preditores aptos a gerar estimativas adequadas da relação entre H₂ e CO no GS produzido, do rendimento de GS em relação à carga de CH₄ e CO₂ e da conversão de CH₄ e CO₂ em GS.
- Formular e solucionar problemas de otimização mono e multiobjetivo de parâmetros da Reforma Seca do GN.

I.3. Estrutura do Trabalho

O trabalho está estruturado em oito capítulos. O Capítulo I introduziu o contexto e a motivação do estudo, além de ter definido os objetivos do trabalho.

O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica acerca dos temas relacionados ao objetivo do trabalho, tais como o processamento *offshore* de GN, a técnica de recuperação avançada EOR (*Enhanced Oil Recovery*), as formas de utilização de CO₂, assim como opções de sua conversão a produtos químicos, simulação de processos, avaliações econômica e ambiental, desenvolvimento de modelos empíricos pelo método de superfície de resposta e otimização mono e multiobjetivo.

O Capítulo III apresenta premissas de projeto e descreve a implementação dos fluxogramas de processos em ambiente ASPEN HYSYS com etapas de EOR e conversão química para destinação do CO₂, explicitando as premissas de

projeto, as condições de operação e os resultados dos balanços de massa e energia das simulações realizadas, além dos resultados das análises econômica e ambiental. O Capítulo IV realiza a mesma descrição que o anterior, porém para processo somente com a etapa de conversão química.

No Capítulo V, são apresentados os modelos de superfícies de resposta para os três índices de desempenho químico avaliados neste trabalho: rendimento de GS, conversão de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO no GS produzido na reforma.

A otimização mono e multiobjetivo dos índices de desempenho da etapa de conversão química do fluxograma final proposto é desenvolvida no Capítulo VI, e a aplicação *offshore* do mesmo em larga escala é apresentada no Capítulo VII.

Por fim, o Capítulo VIII reúne as principais conclusões sobre os resultados mais importantes do presente trabalho, assim como apresenta recomendações para futuros estudos.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1. Gás Natural: Classificação e Composição, Reservas do Pré-Sal e Especificação para Comercialização

II.1.1. Classificação e Composição do Gás Natural

O GN é formado basicamente por uma mistura constituída por hidrocarbonetos parafínicos de baixa massa molar. O componente em maior concentração é o metano, seguido por etano, propano e butano, com menores proporções de hidrocarbonetos mais pesados. Além de hidrocarbonetos, é comum que em sua composição haja também nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), além de água (H₂O) e mercaptanas (COS, CS₂ e R-SH) (TROTТА, 2014).

A composição do GN varia bastante de acordo com o reservatório e a região explorada. As composições típicas de GN no Brasil são apresentadas na Tabela II.1.

Tabela II.1 – Composições típicas do gás natural brasileiro. Fonte: Adaptado de Vaz, Maia e Santos (2008)

Composição (% vol.)	Rio de Janeiro	São Paulo	Bahia	Espírito Santo	Ceará/Rio Grande do Norte	Sergipe/Alagoas	Amazonas
Metano (C1)	79,69	87,98	81,14	88,16	74,53	81,32	68,88
Etano (C2)	9,89	6,27	11,15	4,80	10,40	8,94	12,20
Propano (C3)	5,90	2,86	3,06	2,75	5,43	3,26	5,19
Butano (C4)	2,13	1,16	1,39	1,55	2,81	1,84	1,80
Pentano (C5)	0,77	0,27	0,72	0,44	1,30	0,74	0,43
C6+	0,44	0,07	0,30	0,44	1,40	0,42	0,18
N ₂	0,80	1,16	1,43	1,62	1,39	1,51	11,12
CO ₂	0,50	0,23	0,81	0,24	2,74	1,97	0,20
H ₂ S (mg/m ³)	6,70	Traços	7,60	7,50	1,50	7,50	---

O GN pode ser encontrado em um reservatório basicamente em duas formas: associado ou não ao óleo. Quando produzido a partir de jazida onde se

encontra dissolvido no óleo, o gás é separado e é considerado um coproduto. Nesse caso, o gás é classificado como associado. Por outro lado, quando o gás é produzido de jazida de gás seco, isto é, a concentração de gás é predominante na camada rochosa, classifica-se o mesmo como não-associado. Em 2013, cerca de 67% da produção de gás era de tipo associado, e somente 33% era extraído de reservas de gás não-associado (FGV, 2014). A Figura II.1 ilustra reservatórios produtores de gás associado e não-associado.

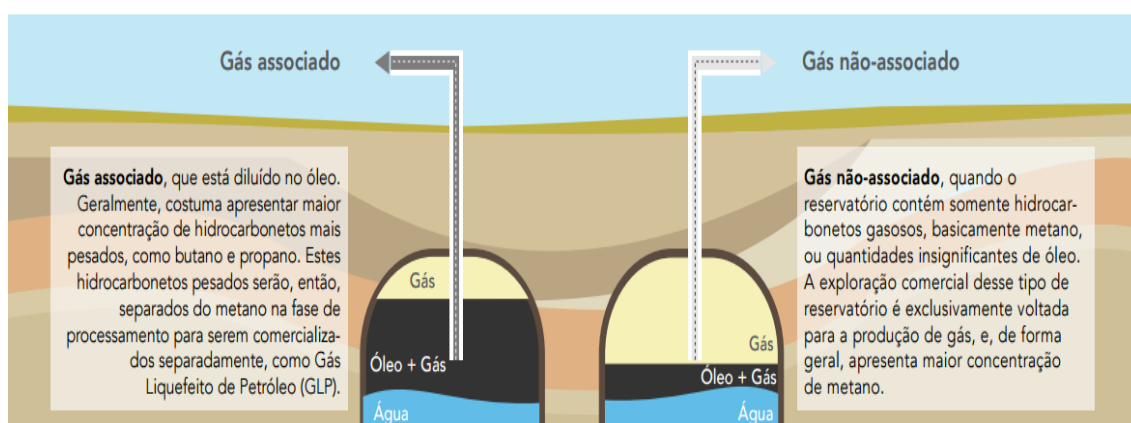


Figura II.1 – Ilustração de reservatórios produtores de gás associado e não-associado. Fonte: FGV, 2014

II.1.2. Reservas do Pré-Sal

O termo Pré-Sal refere-se a um sistema petrolífero localizado em águas ultra profundas de grande parte do litoral brasileiro, entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, com potencial para a geração e acúmulo de petróleo, descoberto pela Petrobras em 2006 (Figura II.2). O óleo encontrado nessas regiões é leve, de alta qualidade e valor comercial.

Denomina-se assim uma vez que o mesmo forma um intervalo de rochas que se estende por baixo de uma extensa camada de sal, que em certas áreas da costa atinge espessuras de até 2.000m. A profundidade total dessas rochas, que é a distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal, pode chegar a mais de 7 mil metros (PETROBRAS, 2015a).

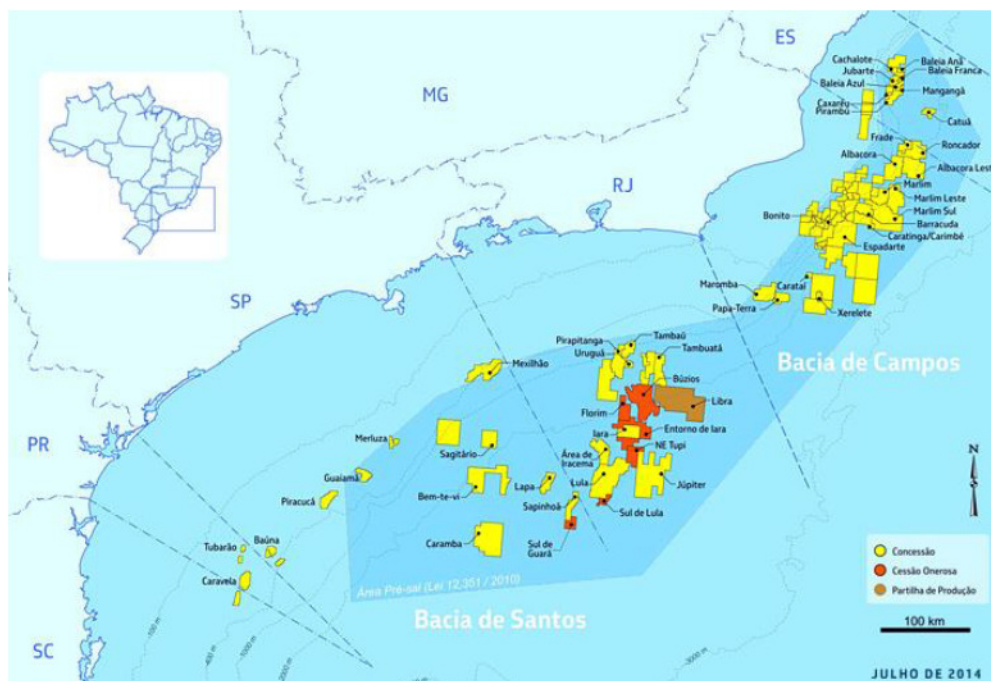


Figura II.2 - O Pré-Sal Brasileiro. Fonte: Grava, 2015.

Desde a descoberta e o anúncio do campo de Tupi, em 2006, mais de 20 poços foram perfurados no *cluster* do Pré-Sal da Bacia de Santos, sendo que houve comprovação da presença de óleo em todos os reservatórios. Entre 2010 e 2014, a média anual de produção diária do Pré-Sal cresceu em torno de 12 vezes, avançando de uma média de 42 mil barris por dia em 2010 para 492 mil barris por dia em 2014. Em abril de 2015 atingiu-se o marco de 800 mil barris por dia no Pré-Sal, apenas oito anos após a primeira descoberta na região (PETROBRAS, 2015a).

O Pré-Sal também é responsável pelo o aumento da produção de GN no Brasil, uma vez que há a presença de gás associado no óleo produzido. Atualmente, os campos do Pré-Sal estão entre os grandes responsáveis pela produção de GN no país, sendo o campo de Lula, área antigamente denominada de Tupi, o maior produtor (14 MMm³/d). Em seguida, estão entre os maiores produtores o campo de Mexilhão (7,314 MMm³/d) e Sapinhoá (antigamente denominado Guará) (6,514 MMm³/d). A Figura II.3 apresenta os dez campos de maior produção de GN no Brasil, responsáveis por 66,7% da produção nacional.

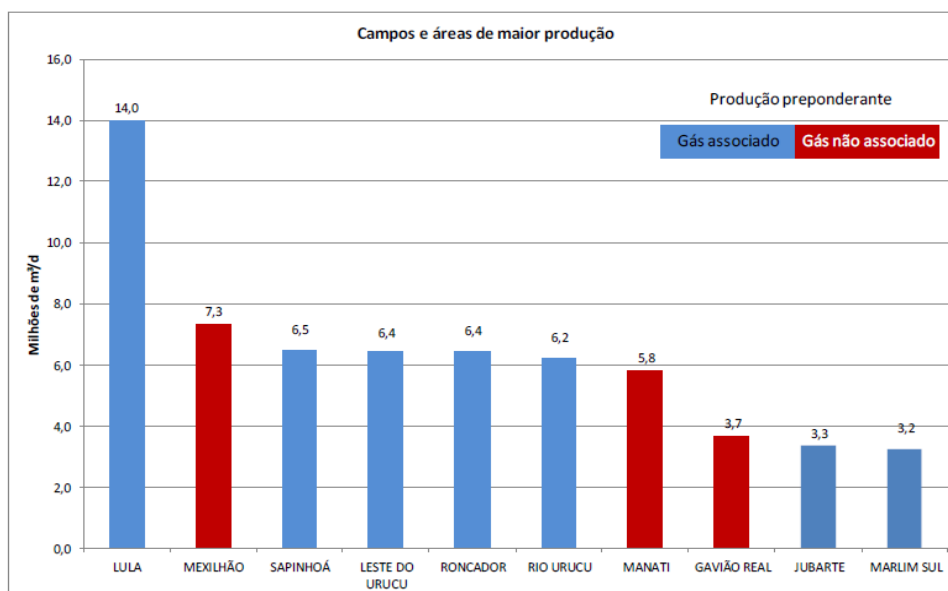


Figura II.3 – Campos de maior produção de gás natural. Fonte: MME, 2015.

As descobertas do Pré-Sal brasileiro apresentam características um pouco distintas dos reservatórios no Brasil até então conhecidos com relação também à composição do GN. Um dos maiores desafios é a destinação a ser dada a grande quantidade de CO₂ existente em alguns campos descobertos.

Sabe-se que no campo de Lula, na Bacia de Santos, a concentração de CO₂ no gás variava de 8 a 12%. Alguns poços dessa região chegam a exibir um teor de CO₂ em torno de 40%, podendo atingir o percentual de 79%, por exemplo, no campo de Júpiter (GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010). A elevada concentração de CO₂ no gás associado do Pré-Sal tem motivado, nos últimos anos, a busca por novas soluções e estratégias para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para remoção de CO₂ nas unidades de produção *offshore*. Devido à alta concentração de CO₂, são considerados processos não usuais para estas unidades (MELO et al., 2015).

Outro ponto referente ao Pré-Sal é a elevada razão gás óleo (RGO), com valores cerca de quatro vezes maior que da Bacia de Campos. Devido às elevadas quantidades de gás produzidas por volume de óleo, as instalações para condicionamento do gás ocupam cerca de 60% da área reservada ao processamento primário nas unidades de produção, o que evidencia a relevância da busca de soluções mais compactas e eficientes (MELO et al., 2015).

II.1.3. Especificação para Comercialização de Gás Natural

É notória a participação do GN na matriz energética mundial, assim como na brasileira. Devido a sua grande relevância, existem legislações específicas para as atividades relativas ao transporte, tratamento, processamento, estocagem, liquefação, regaseificação e comercialização. A regulamentação destas atividades é realizada pela ANP (Agência Nacional do Petróleo) através da Lei No 11.909/2009.

Com relação à especificação do GN, a mesma é determinada pela resolução Nº16, de 17 de junho de 2008. Os valores apresentados na Tabela II.2 indicam o limite de cada característica do gás para a região Sudeste.

Dessa forma, concentram-se esforços em reduzir a concentração de CO₂ no GN a menos de 3% em mol, mantendo as outras características do gás dentro da especificação.

Tabela II.2 – Especificação do Gás Natural para a região Sudeste. Fonte: Adaptado de ANP (2008)

CARACTERÍSTICA	LIMITE
Poder calorífico superior	35.000 a 43.000 kJ/ m ³
Índice de Wobbe	46.500 a 53.500 kJ/m ³
Metano, min.	85,0 % mol
Etano, máx.	12,0 % mol
Propano, máx.	6,0 % mol
Butanos e mais pesados, máx.	3,0 % mol
Oxigênio, máx.	0,5 % mol
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	6,0 % mol
CO₂, máx.	3,0 % mol
Enxofre Total, máx.	70 mg/m ³
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	10 mg/m ³
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	-45 °C

II.2. Processamento *Offshore* de Gás Natural

O nível de complexidade de um sistema de produção *offshore* varia de acordo com a quantidade de gás associado, a distância ao continente e a profundidade, entre outros fatores. Embora essa atividade seja um tópico vastamente conhecido pela indústria de óleo e gás, o maior desafio está na integração de novas tecnologias, para que o processo se torne economicamente mais atrativo, podendo ser projetadas plantas mais complexas, de acordo com a viabilidade técnico-econômica. (PALANIVEL; MONTY; ECHT, 2010; MOKHATAB et al., 2006)

A viabilidade econômica de instalações *offshore* requer que os equipamentos de processamento de GN sejam leves, compactos e que apresentem baixo consumo de energia, e que uma FPSO deve ter um número reduzido de equipamentos (MOKHATAB et al., 2006). Como exemplo, tem-se a indicação de utilização de compressores centrífugos para o tratamento de GN *offshore*, dado que são mais leves e lidam com altas vazões (BOTHAMLEY, 2004).

Outras considerações importantes são a segurança e os requisitos ambientais. Esse tipo de instalação requer um enfoque diferente ao de uma instalação *onshore*, uma vez que operações diárias de rotina em terra podem representar sérios problemas no mar (MOKHATAB et al., 2006).

A composição do GN pode variar de acordo com o reservatório explorado. Dessa forma, as etapas de condicionamento do gás devem ser empregadas de acordo com a necessidade do processamento.

II.2.1. Etapas de Processamento de GN

Em geral, resume-se o processamento *upstream offshore* de GN nas etapas apresentadas na Figura II.4.



Figura II.4 – Diagrama de blocos das etapas do processamento *upstream offshore* de gás natural

As principais etapas mencionadas na Figura II.4 encontram-se descritas a seguir.

II.2.1.1. Separação Primária

Ao chegar à plataforma, a corrente proveniente do reservatório *offshore* é submetida a tratamentos primários que promovem a separação do óleo, da água e do gás associado, englobando o tratamento e a estabilização do óleo, o tratamento da água para descarte ou reinjeção em poços e o condicionamento e a compressão do gás. A esse conjunto de operações unitárias dá-se o nome de Processamento Primário de Petróleo, realizado em plataformas com o auxílio de equipamentos como separadores trifásicos, bombas, compressores e colunas absorvedoras (MOKHATAB et al., 2006).

Essa separação da mistura trifásica água/óleo/gás possui grande relevância para indústria, uma vez que esta possui um grande interesse econômico nas frações óleo e gás. Dessa forma, a água deve ser removida para que não sejam formadas emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado e para que não ocorra a presença de hidratos em uma corrente constituída por GN.

A Figura II.5 mostra um separador trifásico horizontal típico. O processo de separação primária é relativamente simples, necessitando inicialmente de uma separação do fluido. No separador trifásico, que opera com a diferença de densidade das fases, o fluido proveniente dos poços encontra primeiramente o defletor, onde se inicia a separação de fases. Dessa forma, a corrente líquida segue para a parte inferior do separador e o gás segue para um extrator de

névoas onde há eliminação de pequenas quantidades de líquido ainda presente na fase gasosa, estando este gás presente em quantidades mínimas na fase líquida (NUNES, MEDEIROS e ARAÚJO, 2010).

O gás, então, passa por uma válvula acoplada a um sistema de controle de pressão que mantém a pressão do vaso constante. Por sua vez, a corrente líquida permanece na câmara de separação durante o tempo necessário para a separação entre as fases aquosa e orgânica. O óleo emerge, por diferença de densidade, transbordando para uma câmara de óleo, sendo removido por um controle de nível, enquanto que a água é removida por um segundo controle de nível (NUNES, MEDEIROS e ARAÚJO, 2010).

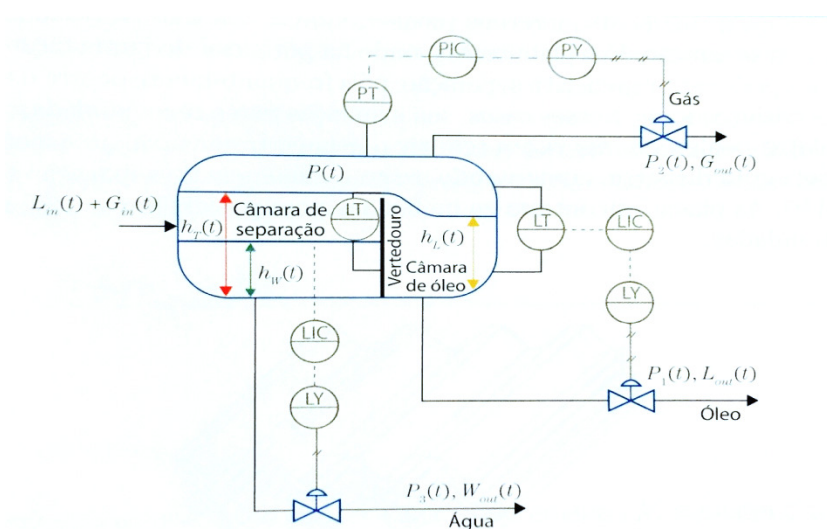


Figura II.5 – Separador trifásico horizontal. Fonte: Nunes, Medeiros, Araújo, 2010.

II.2.1.2. Desidratação

O processo de desidratação do gás, responsável pelo ajuste de ponto de orvalho de água (*Water Dew Point – WDP*), é de suma importância para que possa ser atingida a especificação requerida pela legislação, reduzir a ocorrência de corrosão em dutos de transmissão e prevenir a formação de hidratos, que podem fazer com que o fluxo de GN seja interrompido por obstrução das *choke lines* e *kill lines*, dutos de transportes de gás, *risers*, entre outros (TEIXEIRA, 2015).

Tanto na indústria *onshore*, quanto na indústria *offshore*, o método de remoção de água vastamente empregado é o uso de glicóis como solventes líquidos. No entanto, o uso de peneiras moleculares tem se tornado também um foco de

interesse, por exemplo, na exploração dos poços do Pré-Sal (AMBRÓSIO, 2014).

Alternativas inovadoras, com poucas instalações existentes, têm sido investigadas. Citam-se, nesta classe de tecnologias os separadores supersônicos (ARINELLI, 2015), que permitem a remoção de água e hidrocarbonetos condensáveis de GN.

- **Absorção com glicóis**

Os glicóis tradicionalmente mais utilizados para a desidratação do GN são o Monoetileno glicol (MEG) e o Trietileno glicol (TEG).

O MEG é bastante atrativo uma vez que inibe a formação de hidratos e é facilmente recuperado devido a sua baixa solubilidade em hidrocarbonetos líquidos. No entanto, esse glicol tende a se transferir para a corrente gasosa, sendo este um inconveniente (TEIXEIRA, 2015)

O MEG é utilizado nas tubulações e em outros pontos de formação de hidratos. As injeções de MEG mais frequentes ocorrem a montante do *chocke*, nas linhas de transporte e nas correntes submetidas a posterior refrigeração. Após a sua utilização, o MEG deve ser recuperado de forma a eliminar a água absorvida. Para isso, a corrente do glicol é pré-aquecida e despressurizada para que a regeneração ocorra. A regeneração pode ocorrer de forma convencional, onde apenas a água é removida, pelo processo *Full Stream*, onde sais e compostos não voláteis também são removidos, ou pelo processo *Slip Stream*, o qual combina o processo convencional com um sistema de remoção de sais (TEIXEIRA, 2015).

Por outro lado, o TEG, produto mais viscoso que o MEG, possui grandes vantagens na sua utilização. Ele é bastante utilizado na indústria de petróleo, uma vez que é facilmente recuperado a concentrações de 98 a 99%, possuindo uma alta temperatura de ebulição, havendo, assim, menores perdas por vaporização em relação a outros solventes (MOKHATAB et al., 2006).

O processo de absorção com TEG ocorre em colunas absorvedoras, onde o gás entra em contato com o solvente em contracorrente. Durante esse processo, o solvente absorve as moléculas de água presentes no gás, saindo

pelo topo da coluna a corrente de gás desidratado. O produto de fundo da coluna é composto pela corrente de TEG rico em água. Para sua regeneração, essa corrente de fundo da coluna absorvedora é pré-aquecida e segue para uma coluna de *stripping* onde flui no sentido do topo para o fundo da mesma, até o refervedor. O vapor gerado pelo refervedor é responsável por fazer o arraste da água absorvida pelo TEG (MOKHATAB et al., 2006). A Figura II.6 apresenta o esquema simplificado da desidratação com TEG.

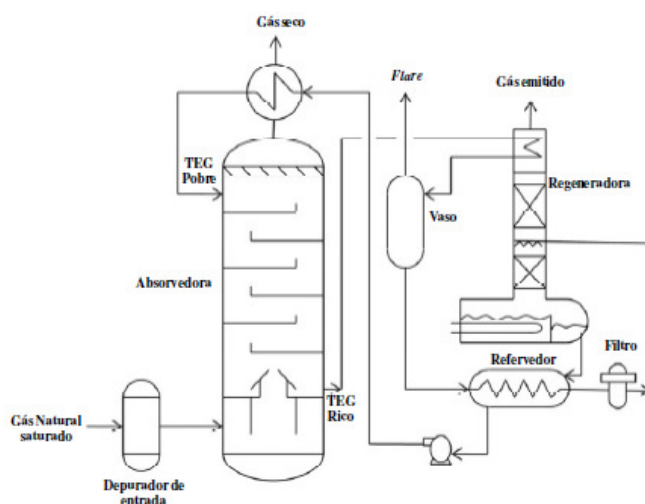


Figura II.6 – Esquema simplificado para desidratação com TEG

Fonte: Netusil e Dittl *apud* Machado, 2012

Para a obtenção de um teor acima de 99% em massa no TEG regenerado, alguns métodos alternativos podem ser aplicados. Alterações no processo original contribuem para a redução da pressão parcial do glicol e o aumento da pureza da solução em questão. Para isso, o método mais comumente utilizado é a injeção de gás de arraste na coluna regeneradora, fator facilitador da regeneração, capaz de aumentar a purificação do TEG para concentrações de até 99,9% p/p. O gás de arraste pode ser inserido no sistema através do refervedor ou diretamente no recheio da coluna. Geralmente, este gás é proveniente de uma parcela do gás desidratado (CAMPBELL, 2004).

Apesar das suas vantagens de utilização, a aplicação de TEG em sistemas de desidratação pode ocasionar problemas operacionais. A solução de TEG pode ser contaminada, seu aquecimento pode proporcionar a decomposição de

produtos e a possível formação de espuma pode resultar no carreamento de líquido (MACHADO et al, 2012).

- **Peneiras moleculares**

A adsorção entre um gás e um sólido ocorre quando moléculas do gás interagem com o sólido ao aderirem a ele, formando uma camada sobre a superfície livre. Classifica-se como adsorbato a substância que é adsorvida e adsorvente a substância que adsorve. O fenômeno inverso da adsorção é a dessorção.

Isto posto, sabe-se que peneiras moleculares (classe das zeólitas) são exemplos de adsorventes físicos, onde determinadas moléculas aderem ao cristal das mesmas por forças de superfície. Quando uma molécula é dessorvida, ela deixa a peneira molecular na mesma forma inicial (AMBRÓSIO, 2014).

Especificamente, as moléculas de água aglomeram-se e condensam na superfície do adsorvente quando as forças de superfície superam a energia cinética do adsorbato. Peneiras moleculares são, em geral, ótimos materiais para a desidratação de gases, havendo recomendações para certos tipos de aplicação. A separação baseia-se pela afinidade química e pelo tamanho das moléculas, em que moléculas pequenas são mais facilmente adsorvidas nos sítios ativos que moléculas maiores (AMBRÓSIO, 2014).

Depois de aderidas na superfície do sólido, acontece a condensação capilar. A diferença de pressão entre a pressão parcial do condensado e a pressão normal de saturação é a força motriz do processo, fazendo com que mais moléculas de água sejam aderidas ao adsorvente, até o equilíbrio de pressões da corrente tratada e dos poros ser atingido (KIDNAY; PARRISH; McCARTNEY, 2011).

As peneiras moleculares são bastante versáteis e apresentam vantagens em relação a outros leitos sólidos de adsorção, e também em relação à tecnologia glicol. Como exemplo, entre as vantagens de utilização estão o fato de que a sua utilização evita a ocorrência de corrosão dos equipamentos e formação de hidratos nas linhas de exportação do gás, além de permitir maiores cargas de

adsorção, sendo possível a realização de diversos ciclos de desidratação, devido à capacidade de regeneração promovida pelo processo (AMBRÓSIO, 2014).

Com relação ao sistema de desidratação por peneiras moleculares, é comum nomear o mesmo como ciclo das torres gêmeas, em que dois leitos iguais são projetados, onde enquanto um estiver adsorvendo o outro encontra-se dessorvendo. Ressalta-se que para instalações *offshore*, têm sido utilizada a configuração 2:1, onde há dois leitos adsorvendo e um dessorvendo, reduzindo o tamanho dos leitos (AMBRÓSIO, 2014).

Neste processo, o gás úmido é encaminhado para um leito de adsorção, o qual permanece em operação até quase a sua saturação. A corrente desidratada segue para um filtro para remoção de eventuais partículas que possam ter sido arrastadas. Em contrapartida, em um leito em regeneração; ocorre a dessorção por meio de aquecimento de uma fração proveniente do próprio gás seco (5 a 15%), que é aquecido previamente em forno a 200 - 315 °C. Essa temperatura pode variar de acordo com o leito adsorvente utilizado. Para completar o ciclo de regeneração, o resfriamento do leito adsorvente é realizado também pelo gás seco, com *by-pass* do forno. O gás saturado utilizado no aquecimento da etapa de regeneração é resfriado para condensar a água adsorvida. Em seguida, a água é separada e o gás é comprimido para retornar à entrada do processo (CAMPBELL, 2004). A Figura II.7 apresenta um esquema de uma unidade de desidratação por adsorção.

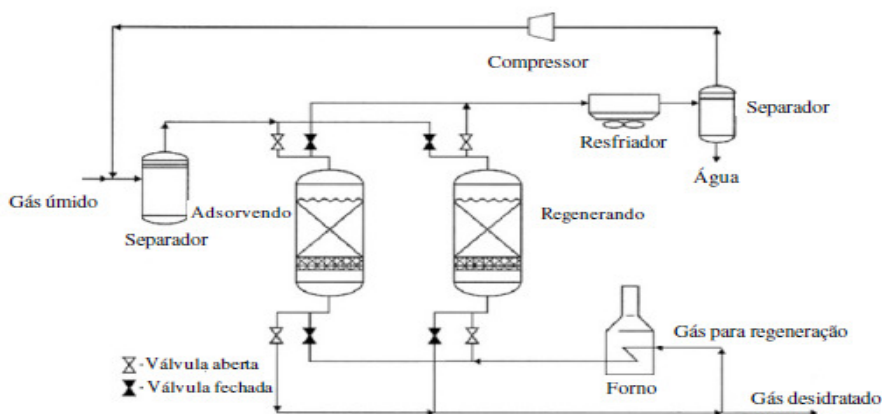


Figura II.7 – Esquema de desidratação por adsorção.

Fonte: GPSA *apud* Machado, 2012

- **Separador Supersônico**

O processo é baseado no resfriamento do gás que ocorre ao longo de um escoamento compressível, ocorrendo a expansão do mesmo até que as condições de escoamento supersônico sejam atingidas. Dessa forma, esse processo combina etapas de expansão com resfriamento, separação gás/líquido e recompressão em um único dispositivo (ARINELLI, 2015; TROTTA, 2014).

O separador supersônico é capaz de atingir ambos os pontos de orvalho da água e de hidrocarbonetos em uma única unidade. Este equipamento possui uma termodinâmica similar a de um turbo expansor, combinando a separação gás-líquido e a compressão em um dispositivo tubular, em que a queda de pressão é alcançada ao se converter pressão em energia cinética. Essa tecnologia pode ser comparada diretamente com um sistema composto por a utilização de glicóis e um sistema de expansão Joule-Thomson, por exemplo (MACHADO et al, 2012).

As principais vantagens da tecnologia são: maior portabilidade, baixo custo de instalação, menores danos ao meio ambiente e o tamanho reduzido do separador supersônico. Considerando o ambiente *offshore*, buscam-se processos que tenham baixo *footprint*, ou seja, que ocupem menores espaços nas plataformas. Dessa forma, pode-se dizer que esta é a principal vantagem dessa tecnologia em estudo (ARINELLI, 2015).

Em seu estudo, Arinelli (2015) comparou a tecnologia de desidratação e remoção de condensáveis de GN pela utilização do separador supersônico com um processamento convencional de condicionamento, composto por separação gás/líquido/água em vaso trifásico, estabilização do óleo em vaso bifásico, desidratação por absorção em TEG, remoção de condensáveis via processo Joule-Thomson e remoção de CO₂ por permeação em membranas.

Como resultado do estudo, Arinelli (2015) observou que a utilização do separador supersônico foi capaz de produzir um gás final com composição de acordo com as especificações requeridas pela legislação, sendo possível a obtenção de GN com menores pontos de orvalho de água e hidrocarbonetos, e uma maior extração de condensados.

II.2.1.3. Remoção de Hidrocarbonetos Condensáveis

Esta é a etapa de remoção de líquidos do gás natural (LGN), necessária para o enquadramento do ponto de orvalho de hidrocarbonetos (*Hydrocarbon Dew Point* - HCDP). Esta etapa é uma das principais etapas no condicionamento de GN, em que o ajuste do ponto de orvalho tem como princípio a adequação do gás aos teores limites de hidrocarbonetos condensáveis, com o intuito de evitar danos aos equipamentos por condensação de compostos pesados e também para gerar receita através dos produtos que podem ser comercializados (etano, propano, GLP, etc) (TROTТА, 2014).

Para a realização desta etapa do condicionamento de GN, deve-se escolher o processo mais adequado com base em determinadas condições técnicas e econômicas, como vazão e pressão do gás, curva de produção do reservatório, qualidade requerida do gás processado, proximidade de centros consumidores e tempo de retorno de capital investido. Os principais processos de ajuste de HCDP são: (i) processo Joule-Thomson (JT), (ii) turbo-expansão, (iii) absorção refrigerada e (iv) refrigeração simples. Entre eles, os dois primeiros processos mencionados são os mais difundidos na indústria (Vaz, Maia e Santos, 2008 *apud* ARINELLI, 2015).

O separador supersônico também pode ser utilizado nesta etapa de condicionamento de GN, uma vez que permite, simultaneamente, o ajuste do ponto de orvalho de água (WDP) e de hidrocarbonetos (HCDP) (ARINELLI, 2015, TROTТА 2014).

- **Processo Joule-Thomson**

O esquema do Processo Joule-Thomson (JT) é apresentado na Figura II.8. Este processo é baseado na expansão adiabática do gás realizada por uma válvula, a qual promove a refrigeração do mesmo devido o seu comportamento não ideal. Em seguida, a corrente segue para um vaso do tipo *flash*, onde o gás é separado do condensado a baixas temperaturas. O gás com HCDP ajustado é reaquecido e segue para a próxima etapa de condicionamento ou destino final (MOKHATAB, 2006).

Caso o processo Joule Thomson não seja capaz de atingir as especificações de HCDP necessárias para o GN, deve-se elevar a pressão a montante do ponto de expansão, de forma a aumentar-se a intensidade de resfriamento do efeito JT (ARINELLI, 2015).

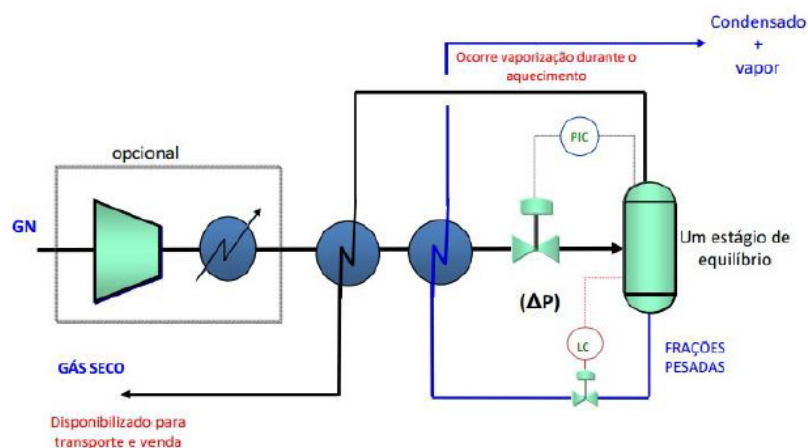


Figura II.8 – Processo Joule-Thomson. Fonte: Vaz, Maia e Santos, 2008 apud ARINELLI, 2015

Este processo possui as principais características: (i) expansão aproximadamente isentálpica e irreversível, (ii) baixa eficiência de separação no separador (possui apenas um estágio de equilíbrio), (iii) baixo investimento inicial (utiliza poucos equipamentos) e (iv) tratamento ineficiente da fase líquida (os condensados obtidos no separador não são fracionados) (Vaz, Maia e Santos, 2008 apud ARINELLI, 2015).

- **Turbo-Expansão**

No processo de turbo-expansão, o gás é refrigerado pela sua expansão em uma turbina adiabática integrada no turbo-compressor para recomprimir o GN condicionado para que este volte ao nível original de alta pressão. Esse processo possui maior eficiência quando comparado ao processo JT uma vez que a expansão é isentrópica, com realização de trabalho na turbina (TROTТА, 2014). O esquema do Processo Turbo-Expansão é apresentado na Figura II.9.

Devido ao alto custo do dispositivo de turbo-expansão, esta tecnologia inclui um sistema de separação sob a forma de várias colunas de destilação de modo a fracionar os vários produtos de interesse, como por exemplo a desmetanizadora, a qual produz um gás natural altamente especificado na saída de topo e LGN na saída de fundo (TROTТА, 2014).

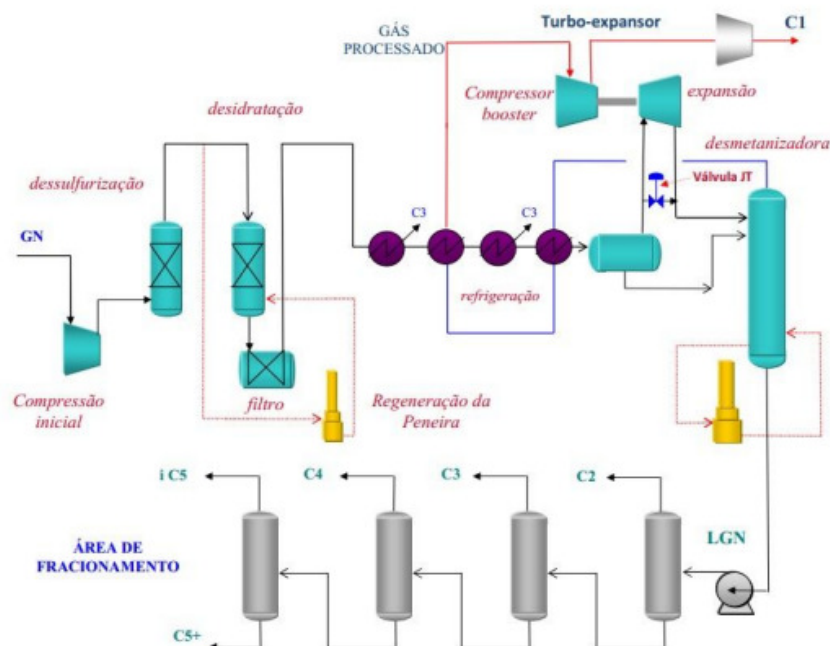


Figura II.9 – Processo Turbo-Expansão. Fonte: Vaz, Maia e Santos, 2008 apud TROTТА, 2014

Este processo possui as principais características: (i) expansão praticamente isentrópica na turbina, (ii) alta eficiência de separação (teor de hidrocarbonetos pesados no gás muito inferior ao do processo JT), (iii) alto investimento inicial (utiliza grande quantidade de equipamentos) e (iv) fracionamento dos produtos líquidos (LGN fracionado em trem de destilação) (Vaz, Maia e Santos, 2008 apud TROTТА, 2014).

II.2.1.4. Remoção de gases ácidos

A remoção de gases ácidos (adoçamento), CO_2 e H_2S , do GN é uma etapa bastante relevante no processamento do gás, uma vez que é necessária para atender às especificações de venda, reduzir a corrosividade do sistema, além de favorecer a segurança operacional.

Existe uma grande variedade de tecnologias para a remoção de gases ácidos. Como exemplo, tem-se o uso de membranas, solventes químicos e físicos, e adsorção em meio sólido. A tecnologia utilizada deve ser selecionada de acordo com as características do processo, i.e.; as propriedades do gás tratado (vazão, pressão, temperatura e composição), o grau de remoção dos gases ácidos necessário, além da disponibilidade de energia e utilidades, e do custo operacional (BARBOSA, 2010).

Segundo Bergel e Tierno (2009) existem alguns critérios que devem ser seguidos na escolha do processo apropriado para o tratamento requerido. Entre esses critérios estão o teor de gás ácido no gás a ser tratado, a concentração do gás ácido na corrente de gás tratado, além da pressão parcial do gás ácido no sistema. Resumidamente, os autores estabelecem algumas das orientações como o uso de processos não regenerativos para baixas quantidades de gases ácidos a remover, a utilização de adsorção física para baixas concentrações de gases ácidos na carga, a aplicação de solventes físicos no caso de altas pressões parciais, o uso de membranas para altas concentrações de CO₂ na carga e de aminas para atender especificações restritivas.

A Figura II.10 apresenta um clássico guia geral para a escolha das tecnologias de adoçamento de acordo com a concentração constatada do gás ácido na carga, gás rico, e a concentração do gás ácido desejada no gás tratado, gás pobre. Tendo como motivação as reservas do Pré-Sal e analisando o guia apresentado a seguir, estuda-se nesta dissertação o processo de remoção de CO₂ por absorção física em solventes.

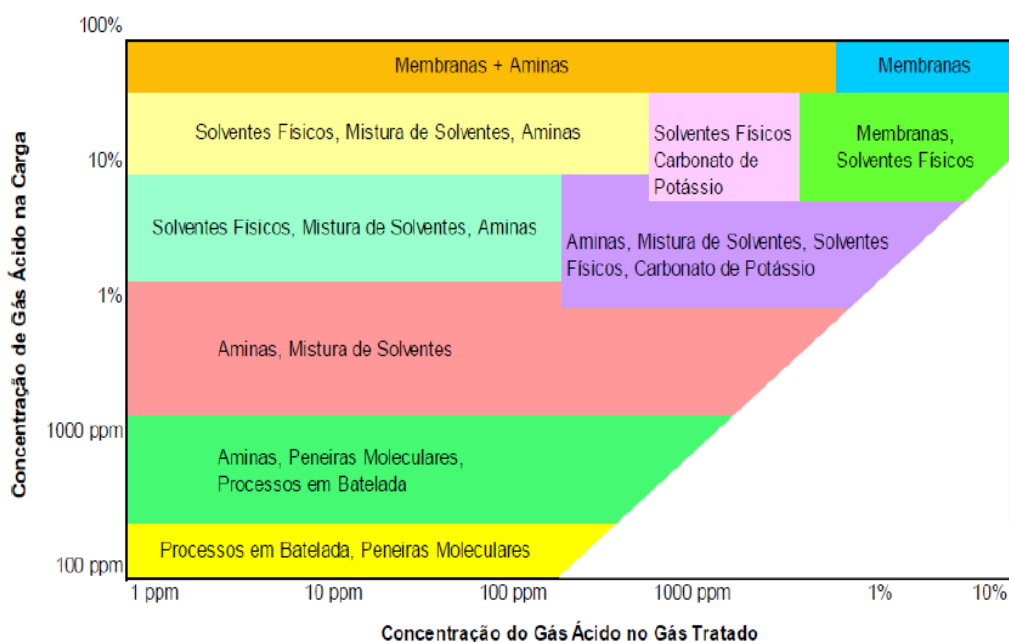


Figura II.10 – Guia para escolha de processo de remoção de gás ácido.

Fonte: adaptado de Bergel e Tierno, 2009

Considerando os aspectos apresentados na Figura II.10 (concentração de gás ácido na carga e concentração do gás ácido no gás tratado), ao escolher de forma adequada uma unidade de separação para remoção dos gases ácidos espera-se sempre que problemas com lucratividade, segurança, controlabilidade, entre outros, sejam evitados. A escolha apropriada envolve, da mesma maneira, questões como consumo energético, demanda por químicos, tamanho dos equipamentos em operação, etc (DE MEDEIROS et al, 2013).

- **Absorção química com aminas**

Para remoção dos gases ácidos de GN, o processo mais utilizado na indústria é a absorção química com aminas.

O processo de absorção química com aminas tem como base a reação ácido-base entre o gás ácido que se deseja remover da corrente gasosa e um solvente químico a base de amina, sob alta pressão e baixas temperaturas. As principais aminas utilizadas em solução aquosa são: monoetanolamina - MEA, dietanolamina – DEA e metildietanolamina – MDEA. A amina utilizada pode ser do tipo primária, secundária ou terciária - classificação devido a estrutura das moléculas - e cada uma possui pontos favoráveis e não favoráveis a sua utilização (BARBOSA, 2010).

A MEA é um exemplo de amina primária, de baixo peso molecular, sendo a mais volátil, reativa e corrosiva dentre as aminas comumente utilizadas. Dessa forma, a sua utilização requer uma alta taxa de reposição da mesma, além de ser necessária uma maior energia para a sua regeneração. Ao contrário da MEA, a utilização da DEA (amina secundária) requer uma menor circulação da solução, além de menor energia para sua regeneração. A DEA é uma das aminas mais utilizada em plantas que tem por objetivo a remoção de gases ácidos, mas outra amina vem ganhando participação nessa indústria por possuir, por exemplo, uma seletividade em relação ao H_2S : a amina terciária MDEA (SILVA, 2014).

A Figura II.11 apresenta um esquema de separação de gases ácidos por aminas. O processo tem como equipamentos principais colunas de absorção e

regeneração. A corrente de gás a ser tratada alimenta o fundo de uma coluna absorvedora e flui ascendentemente, entrando em contato, em contracorrente, com a solução de amina, permitindo que os gases ácidos sejam removidos. O gás tratado é o produto de topo da absorvedora, enquanto o produto de fundo, a amina rica, é encaminhado para um vaso separador para remover possíveis hidrocarbonetos líquidos (SILVA, 2014).

Na sequência, a solução rica é aquecida em um trocador de integração energética, onde a solução de amina rica troca calor com a solução de amina pobre, a qual é produto de fundo da coluna de regeneração de solvente. A elevação de temperatura na coluna regeneradora permite a reversão da reação ocorrida entre a amina e os gases ácidos, liberando CO_2 e recuperando o solvente (amina pobre). As ligações químicas entre o gás ácido e a amina são rompidas em temperaturas em torno de 120°C , sendo que a temperatura de degradação da amina ($\sim 124^\circ\text{C}$) não deve ser ultrapassada. A corrente de solvente regenerado é recirculada por uma bomba, filtrada e resfriada em um trocador de integração energética e em um resfriador antes de seguir para a coluna de absorção, onde é adicionado também o *make-up* de amina necessário para o processo (SILVA, 2014).

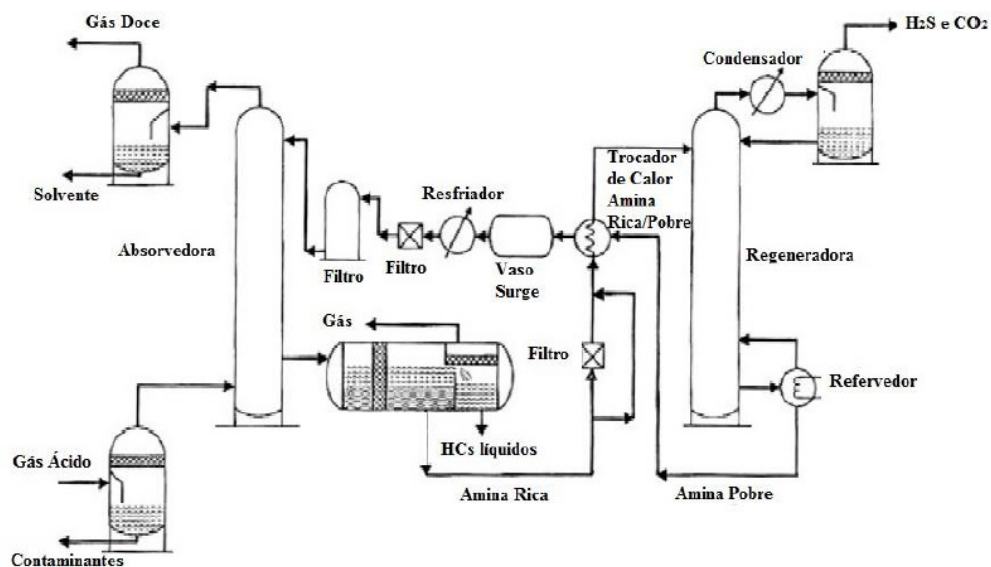


Figura II.11 – Esquema do processo de separação de gases ácidos com aminas

Fonte: Mokhatab *apud* Arinelli, 2015

Com relação à absorção dos gases ácidos em soluções aquosas de amina, existem na literatura modelos capazes de descrever este fenômeno, os quais podem ser empregados nas etapas de simulação, projeto e otimização de processo. Em seu estudo, Barbosa (2010) propôs uma abordagem alternativa para a modelagem do sistema de absorção química, baseado na consideração dos equilíbrios líquido-vapor e químico, a partir de experimentos de equilíbrio de absorção de H₂S e CO₂ nas aminas aquosas MEA, MDEA, DEA e AMP (2-amino-2-metil-1-propanol), o qual apresentou grande potencial de aplicação, inclusive no contexto do Pré-Sal, dados os desafios tecnológicos associados à ocorrência de altos teores de CO₂.

- **Permeação por membranas**

As membranas são barreiras semipermeáveis, que operam sobre o princípio de solução e difusão. Esse mecanismo pelo qual ocorre a separação consiste no transporte através da membrana, o qual é função da velocidade de difusão e da solubilidade da molécula através do material da membrana. A membrana restringe o movimento das moléculas que a atravessam, separando-as, e esta separação depende não só do tamanho da molécula, mas também da interação química entre a molécula e o material polimérico e da existência de forças motrizes como pressão e concentração (NAKAO, 2010).

Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos processos convencionais de separação: (i) possuem flexibilidade operacional, uma vez que há uma melhor manipulação das correntes do processo já que o contato entre as fases ocorre na interface da membrana, (ii) sua utilização traz maiores economias, devido a sua estrutura compacta, capaz de tratar gases com altas concentrações de CO₂ e de ocupar menos espaço, fator importante principalmente em ambientes *offshore*, (iii) apresenta uma estrutura modular, a qual permite uma fácil modificação na faixa de operação para se alterar a capacidade de produção e (iv) há a facilidade da determinação de seu desempenho, por possuir uma área interfacial conhecida e constante (LI e CHEN, 2015 apud NAKAO, 2010).

Entre as desvantagens estão, por exemplo, a necessidade de alta pressão na alimentação e no pré-tratamento do gás, o que requer um alto gasto energético com compressores, e o custo de reposição das membranas (GADELHA, 2013).

Na permeação em membranas, o material que permeia pela membrana é denominado permeado, enquanto que a fração não permeada é denominada de retentado. A eficiência de separação entre retentado e permeado depende de diversos fatores, entre eles composição do gás, diferença de pressão entre a alimentação e o permeado e o fator de separação para os dois componentes (GADELHA, 2013).

Em alguns casos, não só a escolha de uma membrana adequada é suficiente para que seja atingido um determinado grau de pureza desejado em um processo. A permeação em membranas pode ser então utilizada em múltiplos estágios, sendo estes em série ou em paralelo. Um módulo simples de membrana e uma configuração possível para a utilização de dois estágios para essa operação são apresentados na Figura II.12.

Ressalta-se que tecnologia de permeação em membranas vem ganhando cada vez mais espaço no setor de condicionamento de gás. Atualmente, o sistema de membranas mais aplicado na indústria de óleo e gás é o Separex®, desenvolvido pela UOP, Honeywell. Destaca-se que em 2013, a Petrobras utilizou as membranas Separex® para projetos de plataformas FPSO, e no final do ano de 2014 a BW Offshore anunciou a utilização desse sistema uma unidade FPSO na Grã-Bretanha (ARINELLI, 2015).

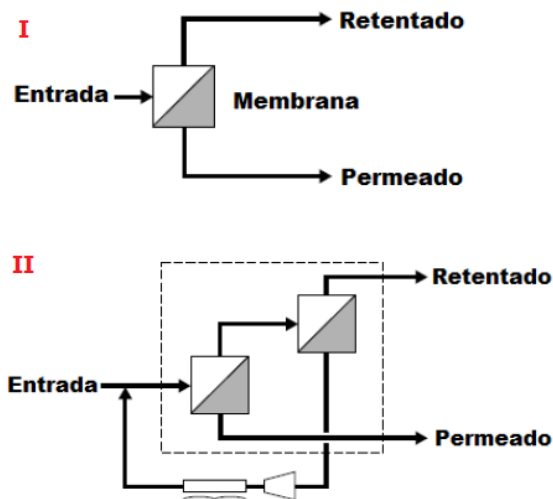


Figura II.12 – Processo de separação de gases ácidos por membranas em um e dois estágios: esquemas I e II respectivamente. Fonte: Dortmund e Doshi *apud* Arinelli, 2015

- **Contactoras**

Tratando-se da modelagem do processo de permeação em membranas, Medeiros et al. (2013) apresentaram um modelo para a simulação da remoção de CO₂ de GN a partir de contactoras de membranas com solução aquosa de etanolaminas, considerando membranas do tipo fibra-oca. Uma modelagem rigorosa é apresentada, e o modelo do módulo de permeação pode ser resolvido no Simulador de Permeação em Membranas (SPM2010).

O *software* SPM2010, desenvolvido pelo Laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ, é uma ferramenta capaz de prever o desempenho de contactores, desenvolvida com base nos princípios rigorosos de termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e de massa, a qual considera também os conceitos do fenômeno de absorção do sistema CO₂, H₂O, MEA, MDEA a partir da formulação fundada no conceito de equilíbrio termodinâmico, incluindo equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio químico (NAKAO, 2010, DE MEDEIROS et al. 2013).

Em um trabalho mais recente, foi demonstrada a viabilidade da aplicação de uma variante desse *software* para a simulação fenomenológica de permeação em baterias de membranas. O modelo foi calibrado com dados operacionais, como por exemplo coeficientes de transferência de calor interna e externa, geometria e área do módulo de permeação, e foi demonstrado como realizar o

ajuste do SPM2010 para prever o desempenho das unidades de permeação por membrana para a remoção de CO₂ de GN advindo de campos *offshore* no Brasil (DE MEDEIROS et al., 2014).

- **Absorção Física com Carbonato de Propileno (CP)**

Solventes físicos possuem interações mais fracas com o soluto enquanto solventes químicos formam complexos ou outros compostos químicos. Reforça-se através da Figura II.13 o fato de os solventes físicos tenderem a ser mais favoráveis em relação a outros solventes químicos quando a pressão parcial de gases ácidos e outras impurezas são muito altas, o que ocorre nas reservas do Pré-Sal.

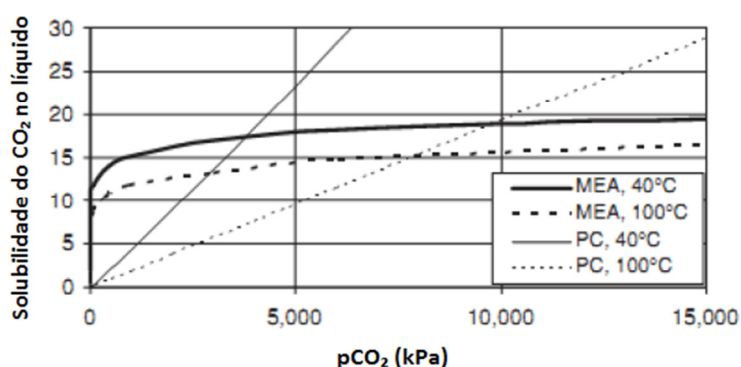


Figura II.13 – Solubilidade do CO₂ em 30%(p/p) MEA em água e Carbonato de Propileno.

Fonte: Green e Perry *apud* Smiderle et al, 2014.

Uma alternativa de uso promissor é a utilização do solvente Carbonato de Propileno (CP) para a absorção física do CO₂ existente no GN. O CP é um solvente líquido considerado não perigoso, pouco miscível com água em condições ambientes, o qual apresenta vantagens como ser não corrosivo, não tóxico e biodegradável, possuir altos pontos de ignição e ebulição, além de baixas taxas de evaporação e baixo percentual de VOC (composto orgânico volátil). Além disso, é de grande relevância o fato de este solvente ser produzido por uma reação entre óxido de propileno e CO₂, como pode ser visto na Figura II.14, o que em uma análise de ciclo de vida do processo é um fator positivo, tornando este um potencial “solvente verde” (SMIDERLE, 2014).

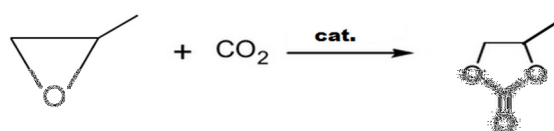


Figura II.14 – Utilização de CO₂ como matéria prima para produção de CP

Em relação ao H₂S, esse processo não é o mais indicado, uma vez que ele deve ser utilizado em correntes de gás com baixos níveis desse gás ácido. Esse processo, mais conhecido como Processo Fluor (*Fluor SolventSM Process*), é licenciado pela Fluor Corporation, e vem sendo utilizado desde 1950, quando a tecnologia era comercializada pelas empresas Fluor e El Paso Natural Gas Company (BUCKLIN e SCHENDEL, 1984).

No Processo Fluor, o gás alimenta o fundo de uma coluna absorvedora e flui ascendentemente, entrando em contato, em contracorrente, com o solvente (CP). Obtém-se, então, o gás pobre em CO₂ como produto de topo da absorvedora, e, como produto de fundo, tem-se a solução de solvente rico no gás ácido. A regeneração do solvente ocorre apenas com a despressurização do sistema, em um vaso do tipo *flash*, sem que haja a necessidade de adição de calor, como apresentado na Figura II.15.

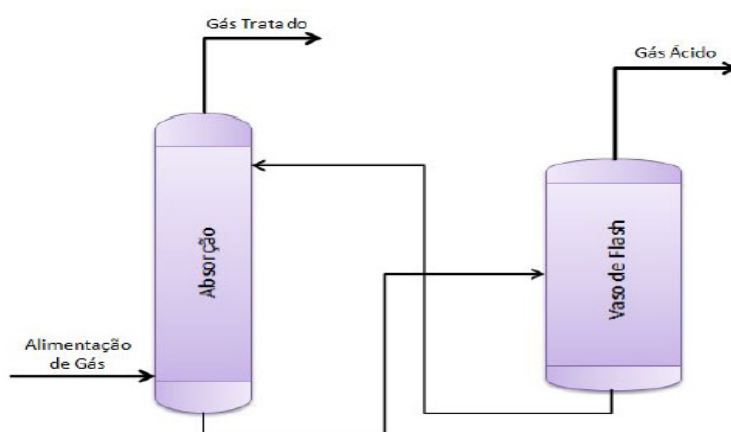


Figura II.15 – Esquema do processo absorção física com CP.

Fonte: Gadelha, 2013

Smiderle et al. (2014) compararam a absorção física em CP com absorção química em MEA. Pela avaliação ambiental realizada, observou-se que o CP é menos perigoso à saúde humana e ao meio ambiente do que MEA, além de ser mais favorável quando avaliadas as métricas de sustentabilidade como

consumo de energia, taxa de recirculação de solvente e emissão de CO₂. Dessa forma, a simplicidade da operação, e, conseqüentemente, o menor custo energético são as principais vantagens desse processo (SMIRDERLE et al, 2014).

Gadelha (2013) avaliou técnica e economicamente as tecnologias de absorção física e química e de membranas para remoção CO₂ de GN. Os resultados das análises indicaram que o processo híbrido composto pelo uso do CP como solvente físico e membranas é uma alternativa atrativa, a qual apresenta reduzido consumo energético e baixa perda de metano. O uso de CP comparado ao de solventes químicos (MEA, MDEA e mistura MEA/MDEA) e membranas mostrou-se uma alternativa com custos reduzidos, porém com alta perda de metano.

Santos et al. (2014) realizou uma ampla análise comparativa acerca da viabilidade técnica das principais tecnologias de separação de CO₂ de GN, estando entre elas a absorção física em CP e a tecnologia híbrida composta pelo uso do solvente CP e membranas. Os resultados das simulações indicaram que a utilização da absorção física apresentou-se como a pior alternativa tratando-se da perda de CO₂ e CH₄, e o processo híbrido composto pela junção de membrana com solvente CP reduziu ainda mais o consumo energético quando comparada à utilização do CP de forma isolada, também contribuindo para a redução das perdas.

Dessa forma, tratando-se das desvantagens do processo de utilização de CP como solvente físico, tem-se o fato que este solvente possui elevada afinidade por hidrocarbonetos, podendo ocasionar perdas, não sendo considerado um processo muito eficiente sob este aspecto quando considerados gases associados. No entanto, em alguns fluxogramas, esta desvantagem pode ser explorada positivamente e torna-se um ponto positivo para o posterior reuso do CO₂. Os hidrocarbonetos também absorvidos pelo solvente podem participar de uma seguinte etapa, sendo esta uma etapa de reação - Reforma Seca – onde há a conversão dos hidrocarbonetos em GS ao reagirem com o CO₂ síntese (LIMA, 2014).

II.3. Utilização de Gás Natural

O GN é um combustível versátil, o qual pode ser utilizado por diversos segmentos da sociedade. Em geral, pode-se dividir a finalidade de sua utilização em dois grandes grupos: geração de energia, como fonte de geração de energia elétrica, aplicações automotivas, comerciais e domésticas, e insumo para a indústria, como matéria prima para produtos como o metanol.

II.3.1. Gás Natural para Geração de Energia

Antigamente, o segmento industrial era praticamente o único grande consumidor de GN, e as malhas de transporte e distribuição eram desenvolvidas praticamente em função desse segmento. Na indústria, GN é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força-motriz (PETROBRAS, 2015b).

O GN é utilizado em alguns dos principais equipamentos da indústria química (caldeiras, fornos, incineradores), metalúrgica, automobilística, entre outras. Essas indústrias necessitam de grande quantidade de vapor/calor. A utilização de GN na indústria proporciona benefícios significativos para o meio ambiente, além de diminuir o custo operacional com manutenção de máquinas, transporte e armazenamento de combustível (ANEEL, 2008).

Com o passar dos anos, o GN passou a ser aplicado para a produção de energia elétrica, a qual pode ser dividida em duas modalidades: a geração exclusiva de eletricidade e a co-geração, da qual se extrai, também, calor e vapor, utilizados em processos industriais (ANEEL, 2008).

Para a geração de eletricidade, a primeira etapa do processo nas usinas termelétricas é a mistura de ar comprimido com o GN para a realização da combustão. Com isso, há a emissão de gases em alta temperatura, que provocam o movimento das turbinas conectadas aos geradores de eletricidade. Transforma-se a partir desse processo energia térmica em mecânica e, em seguida, em elétrica (ANEEL, 2008). A Figura II.16 ilustra esse processo.

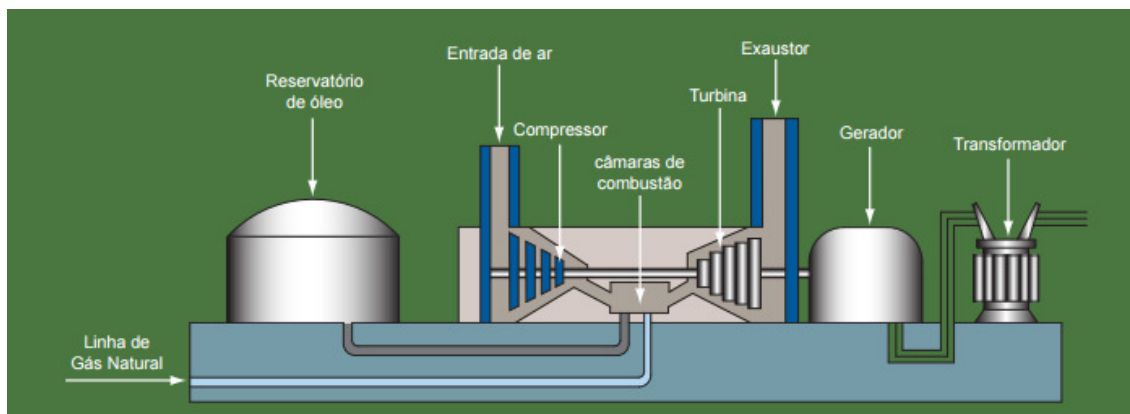


Figura II.16 - Esquema do processo de produção de energia elétrica a partir do gás natural.

Fonte: ANEEL, 2008

Com relação à co-geração a gás, esta permite a produção de energia elétrica concomitantemente a produção de energia térmica e vapor, produzidos a partir do calor gerado na produção da eletricidade. O calor é recuperado antes da emissão dos gases e destinado à produção de vapor, de ar quente ou para refrigeração. Apesar de esse processo possuir vantagens como a alta eficiência energética, que permite alcançar índices acima de 85%, a utilização de GN para esta aplicação ainda é incipiente (BNDES, 2006).

Outros seguimentos em que se pode utilizar GN com a finalidade de fornecimento de energia são o segmento de Gás Natural Veicular (GNV) e os segmentos Residencial e Comercial. Porém, assim como a utilização de GN para co-geração, estes segmentos representam uma pequena parcela no consumo de GN. A demanda de GN em 2014 foi impulsionada principalmente pelo uso na geração de energia elétrica pública, com acréscimo de 22,8% (47,6% em 2013) (MME, 2015).

Segundo o Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gás Natural, no primeiro quadrimestre de 2015, o maior consumidor de GN em volume de vendas foi o segmento de geração de eletricidade (50,04%), seguido do industrial (44,96%), consumo automotivo (4,8%), co-geração de energia (2,4%), residencial (0,79%) e comercial (0,74%) (MME, 2015). A Figura II.17 apresenta a média de consumo de GN por setor em 2015.

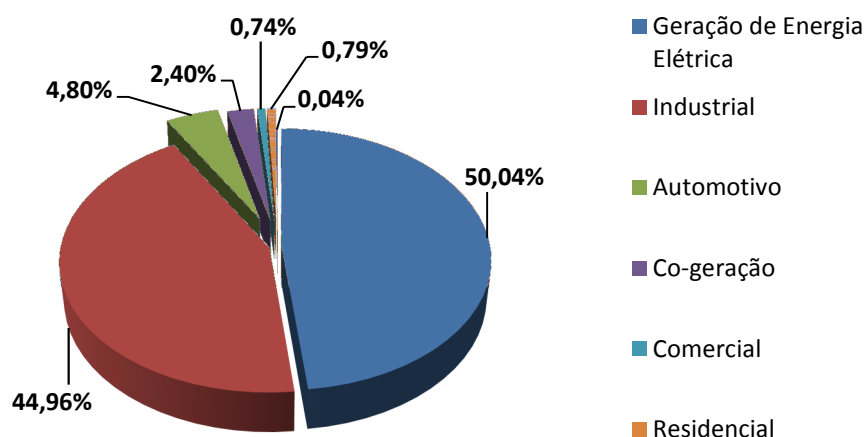


Figura II.17 – Consumo de GN no primeiro quadrimestre de 2015. Fonte: Elaboração Própria.

Para o horizonte de longo prazo, é considerado o aumento da oferta de GN com a produção do Pré-sal. De acordo com um estudo realizado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) em 2014 sobre a demanda de energia até 2050, a perspectiva é de aumento de 3,6% ao ano no consumo de GN no Brasil. A Figura II.18 ilustra a projeção do consumo de GN até 2050, por setor de consumo.

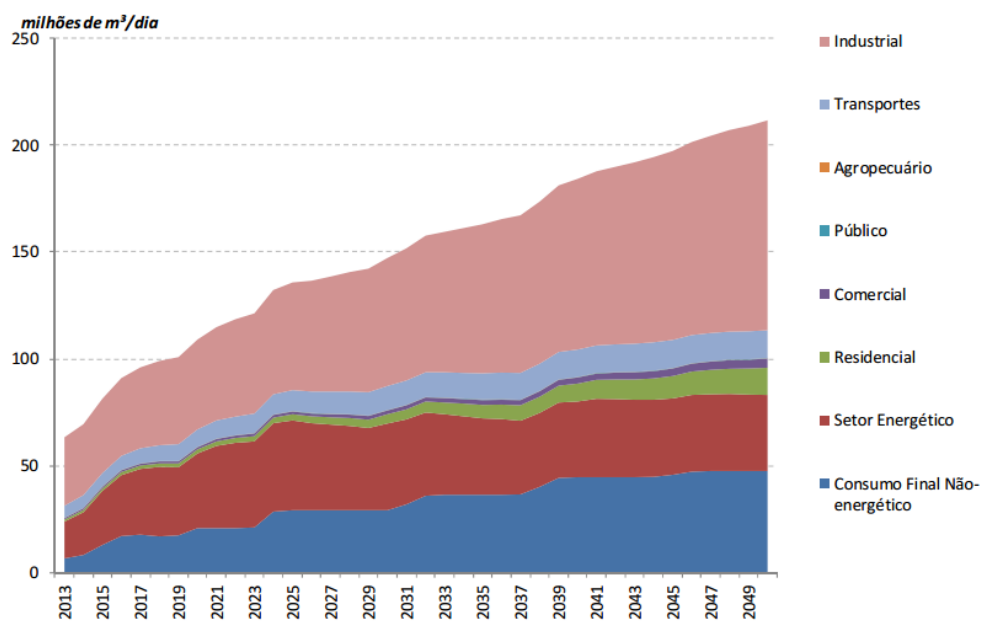


Figura II.18 – Previsão do consumo de GN até 2050, por setor. Fonte: EPE, 2014.

Apesar da pouca representatividade, observa-se o crescimento do consumo de GN no setor residencial, previsão baseada pela premissa de investimentos em expansão da malha de distribuição de gás em grandes centros urbanos. Não só este setor, mas também o setor industrial possui uma perspectiva de forte crescimento no consumo de GN, acelerado possivelmente pelo aumento da disponibilidade do GN. Destaca-se a forte expansão da participação do consumo de GN como matéria-prima (consumo não energético).

II.3.2. Gás Natural para fins Não Energéticos

O GN pode ser utilizado como matéria prima para a indústria Petroquímica. A partir do GN é possível a obtenção de produtos como o metanol, fertilizantes, amônia, hidrogênio, etc. A tendência do deslocamento do preço do óleo do preço do GN pode levar as empresas a investirem no uso do GN para fins não energéticos (FONSECA, 2015).

Um dos responsáveis pelo forte crescimento do consumo não energético de GN esperado nos próximos 35 anos é a premissa de minimização da dependência externa de fertilizantes nitrogenados. A produção desse tipo de fertilizante é uma alternativa economicamente atrativa para a monetização do GN. Fertilizantes nitrogenados são derivados da amônia, obtida a partir da transformação química do GN (PETROBRAS, 2014).

Não só a produção de fertilizantes, mas também a produção de combustíveis sintéticos via tecnologia GTL (*gas-to-liquids*) tem sido considerada. Utilizando como matéria prima inicial o GN, o qual é convertido em GS ($\text{CO} + \text{H}_2$), é possível produzir uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos pelo processo de Fischer-Tropsch (Figura II.19).

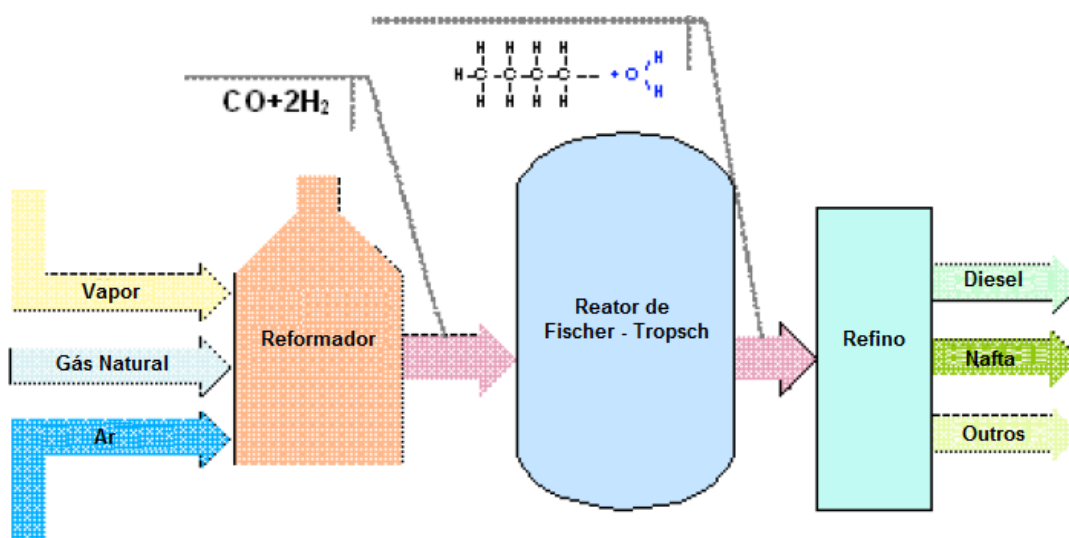


Figura II.19 – Esquema Processo GTL. Fonte: adaptado de HUTTON e HOLMES, 2005.

Em 2008, a Petrobras iniciou estudos em uma Planta Piloto para produção de GTL para analisar a viabilidade da aplicação dessa tecnologia no contexto do Pré-Sal. Os principais resultados preliminares desse estudo foram (i) o aumento da conversão e da seletividade do CO com o aumento de CO₂ na carga, (ii) redução do CO produzido com o aumento do CO₂, mas não na mesma proporção da redução de hidrocarbonetos na carga, (iii) operação com CO₂ estável e com melhoria da troca térmica, (iv) redução do risco de formação de coque. Apesar de apresentar resultados positivos, o projeto ainda se encontra em escala de planta piloto (FONSECA, 2015).

A produção de amônia, metanol, e outros produtos a partir do GN são possíveis pela conversão de GN em GS. O investimento no preparo de GS é responsável por mais de 50% do investimento total em uma planta baseada em GN (HANSEN, 1997). Sendo assim, é de extrema importância o estudo e otimização de processos de reforma do gás.

A Figura II.20 resume as tecnologias de reforma existentes. Vale ressaltar que existem estudos sobre a utilização individual de cada tecnologia, assim como também a combinação entre elas.

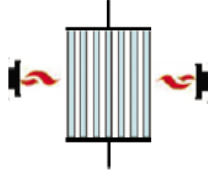


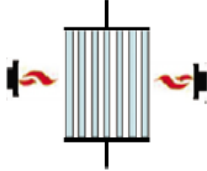
	Reforma a Vapor	Oxidação Parcial	Reforma Autotérmica	Bi-Reforma
Reator				
Reação	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
Razão H_2/CO	>3	$1.7 \sim 1.8$	~ 2.0	~ 2.0 ajustável pela alimentação de CO_2

Figura II.20 - Tecnologias de Reforma do Gás Natural. Fonte: adaptado de Kim et al 2013

II.3.2.1. Produção de Metanol a partir de GN

A estratégia de produção de metanol a partir de CO_2 é motivada pela importância do metanol no mercado. A indústria de metanol é uma das mais dinâmicas no mundo, com mais de 90 plantas de metanol em diversas regiões: Ásia, América do Sul e do Norte, Europa, África e Oriente Médio. O metanol é uma importante *commodity* global, e a cada dia mais de 80 mil toneladas de metanol são transportadas por navios de um continente para outro (METHANOL INSTITUTE, 2015).

O metanol é um importante solvente industrial utilizado em diversas indústrias, como por exemplo, na indústria de plásticos ou farmacêuticos. Além disso, é utilizado nas sínteses orgânicas de diversos intermediários químicos. Pode ser usado no processo de transesterificação de triglicerídeos, para a produção de biodiesel, e até mesmo como inibidor da formação de hidratos em ambientes *offshore*, adequado em projetos onde a inibição é requerida temporariamente (AQUINO, 2008, TEIXEIRA, 2014).

A Figura II.21 indica como foi a demanda global de metanol em 2014.

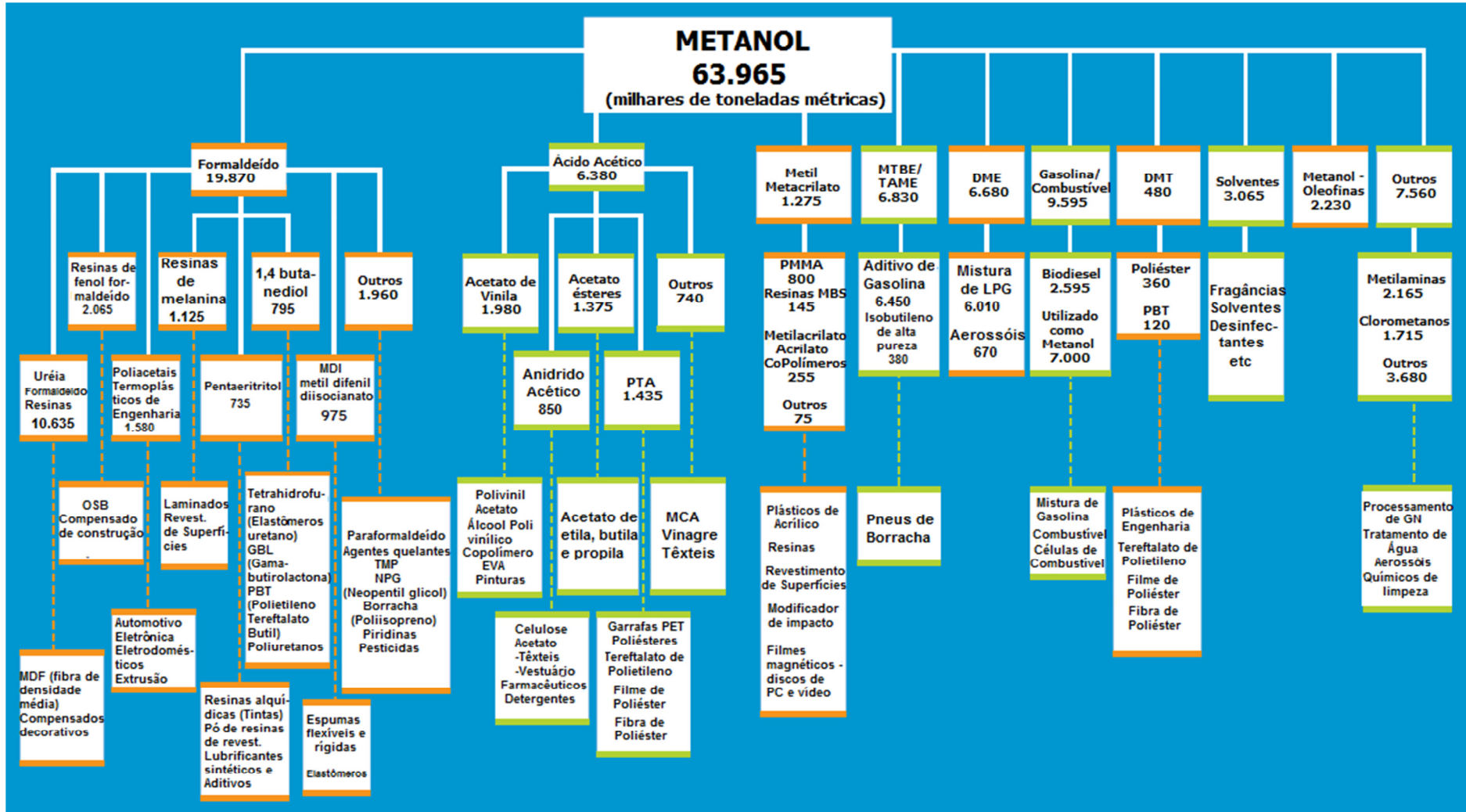


Figura II.21 - Demanda global de metanol em 2014. Fonte: adaptado de IHS Chemical, 2015

O consumo de metanol no Brasil apresenta uma forte tendência de crescimento. Com relação ao consumo mensal, em 2013 houve uma demanda de 332.867 m³ de metanol no país, o que representou um aumento de 9,05% em relação ao ano de 2012, sendo as regiões Sul e Centro-Oeste as maiores consumidoras de metanol. A Figura II.22 ilustra o perfil de consumo mensal dessa *commodity* (mil m³) por região no Brasil.

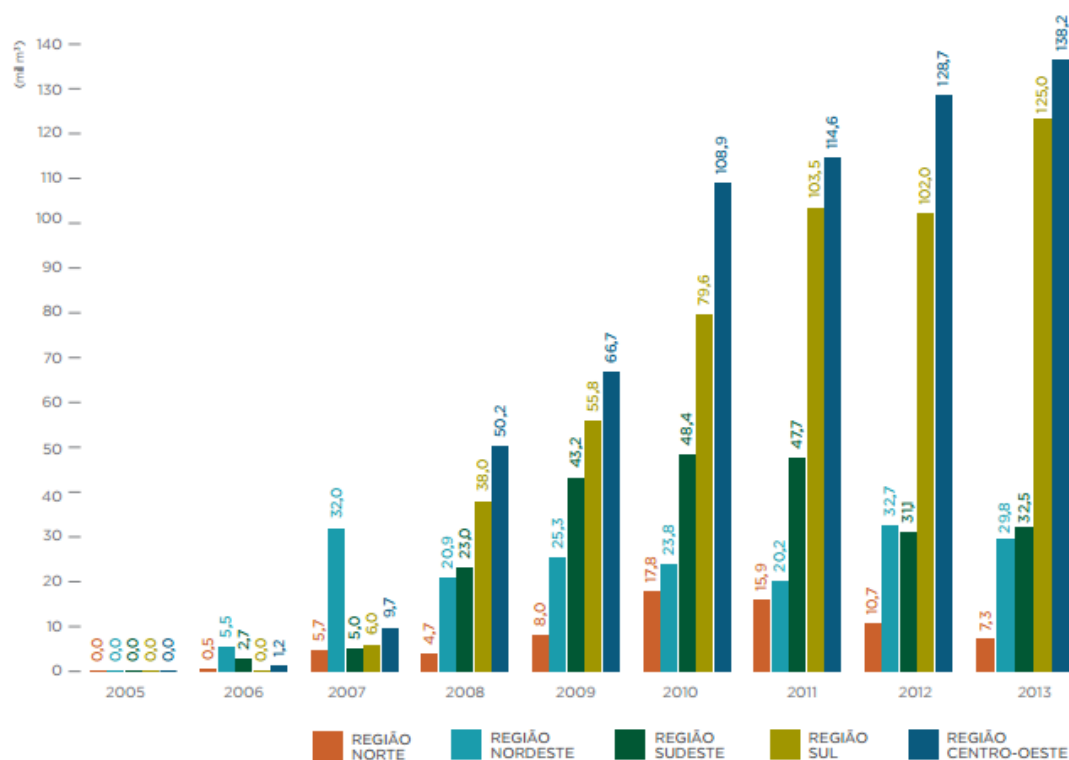


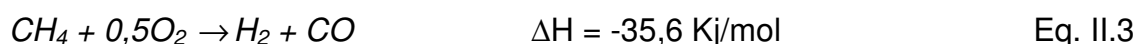
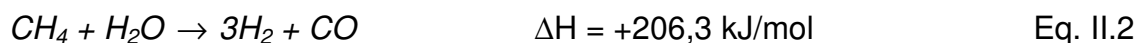
Figura II.22 – Consumo mensal de metanol por região no Brasil – 2005 – 2013. Fonte: ANP, 2014

Os principais catalisadores utilizados na produção de metanol são a base de cobre, metal bastante ativo para esta síntese, especialmente quando utilizado junto com ZnO e estabilizado com Al₂O₃. Apesar da larga e antiga produção industrial de metanol, ainda existem diversas questões sobre a síntese desta *commodity* sobre estes catalisadores: a natureza dos sítios ativos, o papel do ZnO e outros elementos constituintes dos catalisadores, e, principalmente, o mecanismo de reação, em que se questiona qual reagente (CO₂ ou CO) é predominante (HANSEN, 1997).

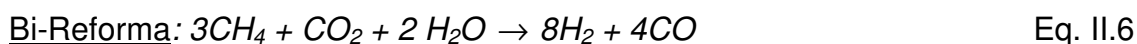
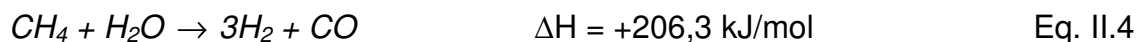
A principal rota de produção de metanol é a partir do GS, (Eq. II.1). Para esta reação, as condições operacionais são: temperatura em torno de 260°C e pressão entre 50 e 100 bar (AQUINO, 2008, KIM et al., 1998).



Outras rotas para a produção de metanol além da reforma a vapor do GN são foco de estudo. Gani et al (2015) estudaram três processos para a síntese de metanol, avaliando-os e comparando-os com base em análises econômica e ambiental. Em um dos processos – processo convencional – o GS é obtido em dois estágios a partir da reforma a vapor e oxidação parcial do GN (Eq. II.2 e II.3).



Em outro processo, a obtenção do GS ocorre via Bi-Reforma, combinação da reforma a vapor com reforma seca (Eq. II.4, II.5 e II.6).



No terceiro processo, metanol é produzido a partir da hidrogenação do CO₂ (Eq. II.7).



Segundo este estudo, a Bi-Reforma mostrou-se viável economicamente, porém a mesma apresentou grandes emissões de carbono devido ao alto gasto energético, problema que pode ser solucionado integrando-se o processo convencional à Bi-Reforma ou então utilizando-se um reator compacto, aquecido externamente em contra corrente, o qual apresenta alta eficiência térmica (KIM, 2013). Já a alternativa de hidrogenação do CO₂ teve como

principal dificuldade a grande demanda de hidrogênio para a viabilidade do processo, além do seu alto custo.

Ressalta-se que a conversão de GS em metanol é baixa para concentrações reduzidas de CO₂, aumentando para um máximo em torno de 2-5 % mol de CO₂ e declinando gradualmente com o aumento da concentração do mesmo. Essa tendência é ilustrada pela Figura II.23.

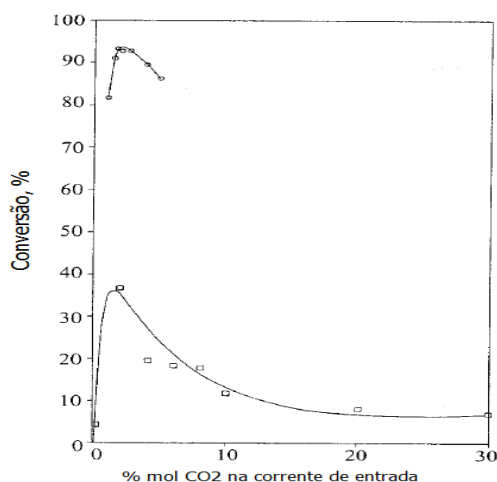


Figura II.23 - Resultados de diferentes referências sobre a conversão de gás de síntese na presença de CO₂. Fonte: Adaptado de Hansen, 1997.

Tratando-se de um ambiente *offshore*, é necessária a intensificação dos processos de produção, a partir do desenvolvimento de tecnologias como, por exemplo, reatores constituídos por micro canais. A Velocys Inc, empresa americana que fornece soluções modulares *offshore*, possui em seu portfólio reatores com estrutura em micro canais, arquitetura que permite que reatores menores e mais leves produzam quantidades equivalentes a reatores maiores. Além disso, essa estrutura reduz a sensibilidade dos reatores às movimentações em ambiente *offshore*, uma vez que o fluxo nesse equipamento é de alta velocidade (TONKOVICH et al., 2008).

II.4. Utilização do CO₂

O CO₂ é um composto químico que pode ser largamente utilizado como matéria prima para a obtenção de diversos produtos, como por exemplo os apresentados na Figura II.24, e também utilizado para geração de receita via aplicação em EOR. Dessa forma, o desenvolvimento de processos que

transformem e/ou reutilizem esse contaminante torna-se bastante relevante devido ao seu aspecto econômico, uma vez que estes processos agregam valor a um elemento que seria descartado caso não fosse utilizado como matéria-prima para outras reações ou reutilizados (ARAUJO et al., 2014).

O dióxido de carbono pode ser usado como reagente junto com hidrogênio, álcoois, aminas, epóxidos, entre outros, na presença de solventes e catalisadores metálicos. Como produtos dessas possíveis reações pode-se obter metanol, carbonatos e policarbonatos, ésteres, éteres, ácido acético, uréia, GS, etc (ARAUJO et al., 2014).

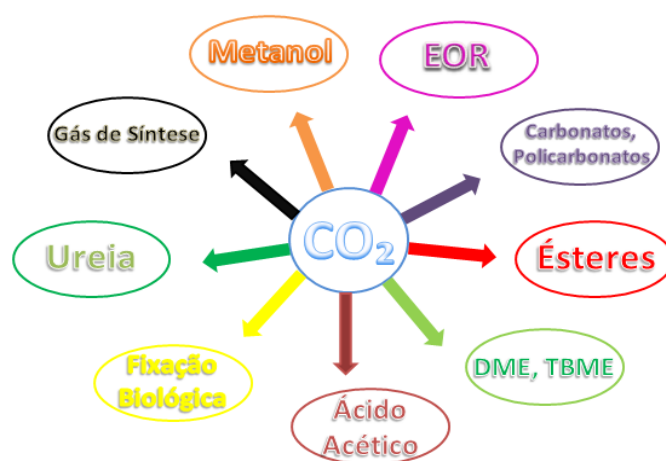


Figura II.24 – Possíveis utilizações de CO₂

A principal aplicação do CO₂ consiste na injeção do mesmo em reservatórios maduros para a recuperação avançada de petróleo, EOR.

Em uma rocha-reservatório, os fluidos ali presentes necessitam de uma determinada energia, denominada energia primária, para que possam se deslocar para os poços, vencendo a barreira energética oferecida pelos canais porosos. A pressão no reservatório deve ser grande o suficiente para deslocar o óleo até o poço produtor. Em reservatórios mais antigos, com quedas de produção, é necessário que algum outro material preencha o espaço ocupado anteriormente pelo fluido encaminhado para o poço, ou seja, o deslocamento pode ser ocasionado por outro fluido a partir da injeção secundária ou terciária de energia (MEDINA, 2012). A Recuperação Avançada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery – EOR*) é um dos métodos especiais de recuperação terciária (Figura II.25).

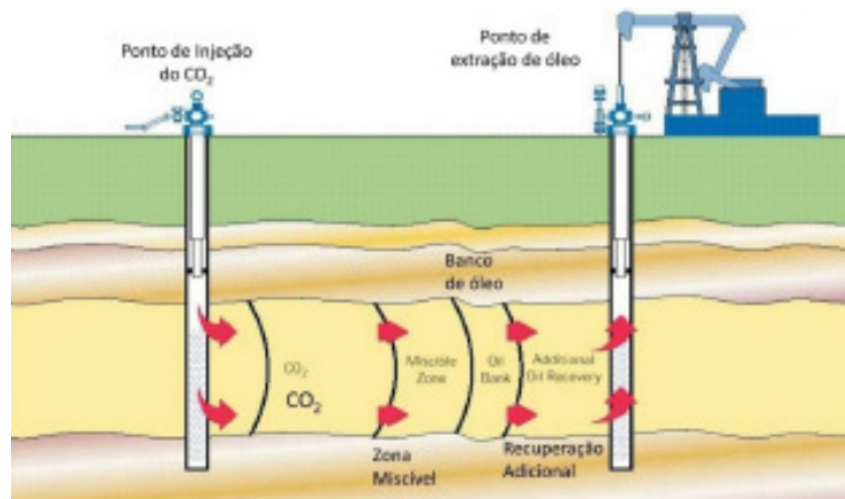


Figura II.25 – Processo de Recuperação Avançada de Petróleo. Fonte: KABOUK et al., 2011

Essa técnica modifica as características do meio, alterando as permeabilidades relativas ou então a viscosidade das fases. Para a EOR, o deslocamento miscível de dióxido de carbono é considerado como um dos mecanismos mais eficientes devido à forte atração do mesmo pelo óleo. O fato do CO_2 se dissolver no óleo causa vaporização e inchamento do fluido, fazendo com que haja o seu deslocamento a partir de múltiplos contatos entre ambos. O gás injetado não se encontra em equilíbrio com o óleo inicialmente. A mudança nas propriedades das duas fases ocorre quando há a transferência de massa entre as mesmas. Quando as propriedades das fases se tornam similares, i.e., quando alcançam a miscibilidade completa e a interface líquido-vapor desaparece, o deslocamento do óleo torna-se altamente eficiente (MALIK et al., 2000; KABOUK et al., 2011).

Na injeção de CO_2 nos poços, este se encontra em estado supercrítico, no qual apresenta características híbridas de gás e de líquido. Por exemplo, reúne a característica de elevada densidade junto à alta compressibilidade isotérmica. A região supercrítica do CO_2 está situada entre 73,7 a quase 10000 bar, pressão a partir da qual pode haver formação de sólido (KABOUK et al., 2011).

Esse tipo de injeção aplicada na EOR tem como parâmetro a pressão mínima de miscibilidade (PMM). Essa é a menor pressão na qual o gás atinge a miscibilidade com o óleo do reservatório. Uma recuperação adequada é aquela em que o reservatório suporta uma pressão média maior do que a PMM referente ao CO_2 . Destaca-se que a contaminação com CH_4 aumenta

substancialmente a pressão mínima de miscibilidade, e, caso ela seja muito alta, próxima da pressão de fratura do reservatório, seria mais difícil aplicar a EOR (ZHANG et al.,2004; ROCHA et al. ,2005). Pesquisas determinaram o sucesso na implementação de CO₂ em qualquer tipo de reservatório desde que seja atingida a PMM (CCS INSTITUTE, 2011).

As principais vantagens do processo de Recuperação Avançada com a utilização de CO₂ são o fato que este é capaz de possibilitar a extração de componentes mais pesados do óleo, a pressão necessária para deslocar o óleo é normalmente menor para o CO₂ do que para outro gás e a injeção de CO₂ causa o inchamento do óleo, aumentando seu volume de 10 a 30%, o que faz com que as moléculas expulsem a água dos poros (MEDINA, 2012). Porém, ressalta-se o fato que durante a aplicação do CO₂ em EOR, entre 50 a 67% do CO₂ injetado retorna a superfície com o óleo extraído, sendo necessárias as etapas de separação e reinjeção novamente no poço (CCS INSTITUTE, 2011).

Apesar das vantagens da EOR e suas inúmeras aplicações em diversas partes do mundo, é preciso conhecer e estar atento às possíveis “armadilhas” que a utilização do CO₂ nesse processo pode proporcionar. Marques e Pimentel (2015) discutiram uma lista de problemas pivôs causados pela re-injeção de gás rico em CO₂, e organizaram em um *check list* as principais questões que devem ser abordadas durante a utilização de CO₂ na EOR. Segundo os autores, alguns pontos devem ser estudados caso a caso para evitar tais “armadilhas”, como por exemplo a corrosão ocasionada pelo CO₂, o comportamento do CO₂ nas condições dos reservatórios e principalmente as interações do CO₂ com asfaltenos, compostos que podem desestabilizar, flocular e precipitar em ambientes ricos em CO₂ (MARQUES e PIMENTEL, 2015).

Em geral, pode-se dizer que a EOR possui bastante relevância no contexto do sistema energético do petróleo, uma vez que a sua aplicação possibilita a soma de dois benefícios: o sequestro de carbono, fator ambiental importante no cenário atual de necessidade de redução das emissões deste poluente, e o aumento do volume do óleo recuperado, fator econômico crucial para a viabilidade da produção de petróleo (GODOI e MATAI, 2014).

Com relação a outras possíveis aplicações do CO₂, Azapagic et al (2015) realizaram a análise do ciclo de vida do processo de produção de diesel sintético a partir da reação de *Fischer-Tropsch* utilizando o CO₂ proveniente da digestão anaeróbica de lodo produzido durante o processo de tratamento de água. Neste processo, CO₂ é convertido em GS a partir da reação reversa de deslocamento gás-água e da reforma a vapor do metano, respectivamente. Em seguida, os autores sugerem a síntese de diesel como produto final.

Sibai et al (2015) defende a conversão de CO₂, obtido por plantas de biogás ou por plantas de geração de energia baseadas na utilização de carvão, em metano sintético, o qual pode ser utilizado como combustível ou matéria prima química sempre quando necessário. Tal conversão é possível a partir da utilização de hidrogênio produzido a partir do processo de eletrólise da água.

Em escala industrial, um recente trabalho foi publicado (KIM et al., 2014) sobre a aplicação do uso de CO₂ em ambiente *offshore* para a produção de combustíveis sintéticos (processos do tipo GTL). No projeto da DSME (*Daewoo Shipbuilding & Marine Engineering*), construtora de navios coreana, o CO₂ participa da reação de reforma seca do GN com adição de vapor d'água para produção de GS com razão entre H₂/CO igual a 2. O projeto conceitual foi realizado considerando-se a instalação da planta de processamento no *topside* de uma FPSO. O projeto encontra-se na fase de investigação da aplicação industrial, a qual tem como uma de suas etapas o projeto básico do empreendimento (KIM et al, 2014).

II.4.1. Reforma Seca

A reforma mais comumente utilizada é a reforma a vapor do GN. No entanto, a reforma seca para a produção de GS (*syngas*) apresenta-se como uma alternativa para a destinação de um contaminante (CO₂) de alta concentração no GN dos campos do Pré-Sal, de maneira a adicionar valor ao mesmo.

O interesse nessa rota de reforma é devido à produção de *syngas* com a razão molar H₂/CO adequada para uma grande variedade de produtos, além da reação de reforma consumir dois tipos de gases de efeito estufa, CO₂ e CH₄ (ZHANG et al., 2003, GANGADHARAN et al., 2012). A reação de reforma seca foi apresentada pela Equação II.5.

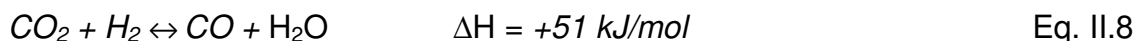
A maior limitação do processo de reforma seca é a disponibilidade de catalisadores adequados, que suportem as altas temperaturas requeridas pelas reações (altamente endotérmicas). Adicionalmente, as temperaturas elevadas contribuem para a deposição de carbono. Para uma razão molar CO_2/CH_4 de 1:1, a temperatura ideal de reforma seca se encontra acima de 800°C para prevenir a deposição de carbono, a uma pressão de 1 atm (WANG, 1996).

As reações de reforma são favorecidas a baixas pressões pelo princípio de *Le Chatelier*. No entanto, a operação de um reformador em pressões extremamente baixas resultaria em tamanho de reator muito elevado, o que é inviável do ponto de vista de espaço requerido (principalmente relevante em aplicações *offshore*). Adicionalmente, a compressão do GS produzido é uma etapa responsável por grande parte do custo de uma planta de reforma de GN. Logo, é desejável que o reformador opere em maiores pressões (MORTENSEN e DYBKJÆR, 2015).

Na reforma realizada com CO_2 , a deposição de coque no catalisador é reportada como ocorrendo muito rapidamente. No entanto, quando a reforma ocorrer simultaneamente com a reforma a vapor, a deposição de coque é drasticamente reduzida (GANGADHARAN et al., 2012). Essa combinação, nomeada de Bi-Reforma, é capaz de gerar um GS com a razão molar H_2/CO igual a 2, adequada para a síntese de metanol (OLAH et al, 2009).

Em geral, a tendência de deposição de carbono durante a reação aumenta com a diminuição das razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ e CO_2/CH_4 e com o aumento da temperatura, sendo esta tendência um aspecto não linear, em que o fenômeno de deposição de carbono deve ser avaliado a partir de uma análise termodinâmica. Informações sobre os catalisadores já testados para essa reação, podem ser encontradas no trabalho publicado por MORTENSEN e DYBKJÆR (2015).

Apesar da reforma seca produzir um GS com a razão H_2/CO abaixo da ideal para a síntese de metanol, a reação de deslocamento gás-água (*water gas shift reaction*, *WGS*) permite ajustar essa razão no GS, explorando-se a sua reversibilidade (Equação II.8).



A alternativa de utilização de CO_2 para a produção de GS torna-se interessante no âmbito do Pré-Sal, onde alguns campos apresentam altas concentrações de CO_2 . Como alternativa de destinação de CO_2 , a reforma seca é uma das mais promissoras, uma vez que o GS produzido possibilita a utilização da infraestrutura para a fabricação de *commodities* químicas (ARAUJO et al, 2014).

Contudo, para a aplicação industrial da reforma seca é necessário o estudo e a otimização de fatores como temperatura, pressão e razão entre os reagentes (CO_2/CH_4). Cañete et al (2015) estudaram a flexibilidade da composição de CO_2 na carga de GN para a produção de GS a partir da bi-reforma. Foram analisadas correntes com 30, 35 e 40% em mol de CO_2 , constatando a viabilidade técnica da produção de metanol a partir do GS produzido.

Como conclusão, Cañete et al (2015) observaram que o aumento da relação CO_2/CH_4 promove o aumento da conversão de CO_2 no reformador, não influenciando significativamente a conversão do metano, produzindo uma baixa relação H_2/CO .

Em uma abordagem econômica e ambiental, Gangadharan et al (2012) avaliaram de forma comparativa os processos de reforma a vapor e reforma seca com adição de vapor (Bi-Reforma). Nesse estudo, a reforma a vapor apresentou-se vantajosa em relação à Bi-Reforma tanto no aspecto econômico como no ambiental. O diagrama esquemático proposto pelos autores está apresentado na Figura II.26. Nessa disposição esquemática, a adição de vapor é realizada sobre o metano, sendo o CO_2 produzido separado e utilizado para posterior reforma seca do metano a GS. A alternativa de se realizar a reforma seca seguida de posterior adição de vapor foi investigada por Lima et al. (2015)

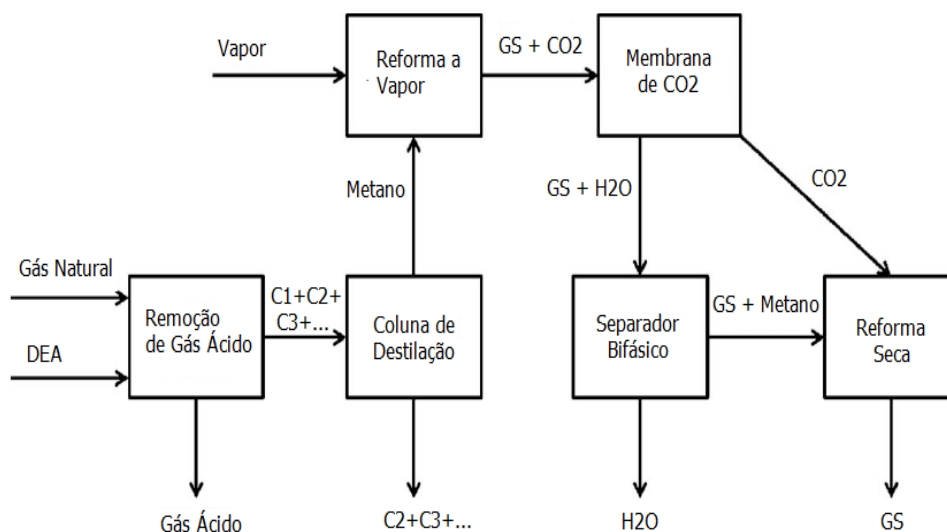


Figura II.26 – Diagrama esquemático da combinação entre reforma seca e a vapor.

Fonte: Adaptado de Gangadharan et al, 2012

Kim et al. (2013) reporta projeto (DSME) capaz de processar GN com elevado teor de CO_2 (aproximadamente 30%), produzindo um GS com razão H_2/CO aproximadamente igual a 2. Para isso, reformadores compactos, com menores tubos (micro canais), externamente aquecidos pela queima do gás em contra corrente com o fluxo do processo, são utilizados. Estes reformadores apresentam uma maior eficiência térmica quando comparados com reformadores convencionais utilizados na reforma a vapor (KIM et al., 2013).

A utilização destes reatores elimina a necessidade de uma unidade de separação de ar, o que é favorável quando se trata de questões de segurança operacional, limitações de espaço, peso e altura, que ocorrem em ambiente *offshore*, e disponibilidade de eletricidade.

II.5. Simulação de Processos e o Software ASPEN HYSYS

Para avaliação preliminar de desempenho de processos são necessários balanços de massa e energia. Na fase preliminar de projeto, a simulação do fluxograma de processos é ferramenta consolidada para estimar custos, riscos ou logísticas em manipular um sistema, com vantagens de tempo e custo quando comparada à realização de testes experimentais. As informações obtidas com a ferramentas comerciais (simuladores como ASPEN HYSYS) sobre a operação de um processo são bastante confiáveis devido à utilização

de métodos computacionais avançados e uma ampla biblioteca de componentes químicos, de modelos termodinâmicos e de operações unitárias.

O uso de simuladores para a resolução de fluxogramas em engenharia química é vantajoso frente a cálculos manuais devido a diversos aspectos, principalmente por permitir o uso de modelos mais sofisticados sem reduzir a produtividade do engenheiro, uma vez que o tempo de desenvolvimento não aumenta com a complexidade do modelo termodinâmico, e também pelo fato do critério de seleção do modelo termodinâmico ser baseado em precisão e não em uma combinação ótima precisão-esforço.

Para iniciar uma simulação em ambiente ASPEN HYSYS, deve-se primeiramente escolher o pacote termodinâmico adequado de acordo com os componentes envolvidos no sistema. Esse simulador possui uma vasta lista de componentes para a criação das correntes de um processo (e.g., corrente de GN), além de possuir ferramentas que permitem a geração de componentes hipotéticos para a definição de correntes como as de petróleo (ASPEN TECHNOLOGY, INC. 2011).

No ASPEN HYSYS, os pacotes de propriedades permitem a predição desde propriedades de mistura bem definidas compostas por hidrocarbonetos leves, bem como de misturas complexas de petróleo ou sistemas químicos altamente não ideais. Para simulação de processos envolvendo petróleo, gás e petroquímicos, o pacote de propriedades termodinâmicas geralmente recomendado é a equação de estado Peng-Robinson (PR), apresentada pela Equação II.9.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \text{Eq.II.9}$$

onde,

$$a = a_c \alpha$$

$$a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa(1 - T_r^{0,5})$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2$$

Com a utilização da equação de estado PR no simulador ASPEN HYSYS, é possível a realização de cálculos precisos de equilíbrio de fases para sistemas que variam desde sistemas de baixa temperatura (criogênicos) a altas temperaturas; baixas pressões a altas pressões. Esta equação de estado prediz satisfatoriamente as distribuições de componentes em sistemas compostos por óleo pesado, metanol e gás ácido, por exemplo (ASPEN TECHNOLOGY, INC. 2011).

A concepção de processos contínuos é realizada na maioria das vezes utilizando simuladores em estado estacionário. Na simulação em estado estacionário, as unidades são calculadas sem que haja a variação de variáveis e parâmetros com o tempo. Para esse tipo de simulação, o ASPEN HYSYS utiliza a abordagem modular não sequencial, na qual o fluxograma é dividido em pequenas unidades, resolvidas separadamente, e os cálculos automáticos e seus resultados são propagados ao longo do fluxograma até que este convirja (ASPEN TECHNOLOGY, INC. 2005).

Para a simulação de processos, o software ASPEN HYSYS apresenta como recursos diversas unidades que, quando conectadas pelas correntes envolvidas no sistema podem modelar processos químicos, petroquímicos, de óleo e gás, etc. As principais operações unitárias, regidas pela termodinâmica e por balanços de massa e energia, são: separadores, trocadores de calor, compressores, entre outros. Além disso, o simulador possui recursos lógicos que possibilitam a realização de reciclo e ajuste de variáveis, por exemplo (ASPEN TECHNOLOGY, INC. 2005).

No cálculo de reatores no ASPEN HYSYS, com exceção do reator PFR (*Plug Flow Reactor*), todos apresentam as mesmas propriedades básicas, diferenciando-se pelo tipo de representação da reação associada (conversão, cinética, equilíbrio, etc). Um reator utilizado quando, por exemplo, não se tem informações sobre a cinética da reação, é o Reator de Gibbs (ASPEN TECHNOLOGY, INC. 2005).

A ferramenta “Reator de Gibbs” no ASPEN HYSYS pode funcionar com ou sem a determinação de um *set* de reações pré-determinado. Este reator calcula as composições de saída de forma que o equilíbrio de fase e o equilíbrio químico

sejam atingidos. Para isso, a condição de cálculo do Reator de Gibbs é a minimização da energia livre de Gibbs do sistema reacional (Equação II.10). Caso um *set* de reações seja anexado a este reator, somente os elementos especificados irão atingir um ponto de equilíbrio (ASPEN TECHNOLOGY, INC. 2011).

$$G = \sum_i^n x_i G_i + RT \sum_i^n x_i \ln x_i + G^E \quad \text{Eq. II.10}$$

$$G^E = RT \sum_i^n x_i \ln \gamma_i \quad \text{Eq. II.11}$$

onde,

γ_i é o coeficiente de atividade do componente i

x_i é a fração molar do componente i

G^E é a energia de Gibbs em excesso

G_i é a energia de Gibbs do componente i

G é a energia livre de Gibbs do sistema que deve ser minimizada

Não se pretende estender a descrição das operações unitárias presentes em simuladores de processos e os modelos utilizados para os seus cálculos em ASPEN HYSYS podem ser encontrados na literatura. Ressalta-se somente que na modelagem das unidades presentes em um fluxograma, o simulador ASPEN HYSYS utiliza a abordagem de Grau de Liberdade, a qual aumenta a flexibilidade com a qual as soluções são obtidas. Para a maioria das operações, o usuário não é restringido a prever informação em uma ordem específica, ou até mesmo é necessário que se especifique um determinado conjunto de informações. Uma vez fornecidas as informações de uma operação unitária, o simulador calcula qualquer dado até então desconhecido, que possa ser determinado.

II.6. Avaliação Econômica

A fim de se comparar desempenhos econômicos de fluxogramas alternativos de processos é necessário o dimensionamento dos principais equipamentos do processo, o cálculo dos custos de capital, custo operacional e receita de vendas. Adicionalmente, considerando-se que as correlações de custo com capacidade são disponíveis para plantas *onshore* e, invariavelmente, para o

cenário americano (TURTON et al, 2009), são necessários índices para transportar os resultados para o ambiente *offshore* e para a economia brasileira (“o custo Brasil”).

O procedimento de dimensionamento de equipamentos de processo é apresentado no APÊNDICE A. No APÊNDICE B, encontra-se a metodologia e premissas para a avaliação de desempenho econômico: Custo de Capital (CAPEX), Custo Operacional (OPEX) e Valor Presente Líquido (VPL).

Vale ressaltar que a planilha CAPCOST utilizada realiza os cálculos dos custos dos equipamentos levando em consideração a sua instalação em uma planta *onshore* localizada nos Estados Unidos (TURTON et al, 2009).

Para ajustar esses preços de acordo com a realidade brasileira, considerando-se uma instalação *offshore*, assumiu-se que o custo *offshore* é o dobro do custo *onshore*, e que o Fator do Custo Brasil, i.e.; o fator de custo para a instalação de uma planta no Brasil gira em torno de 1,5, valor empregado pelo Laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ.

II.7. Avaliação Ambiental

O Algoritmo WAR, *Waste Reduction Algorithm*, pode ser utilizado para mensurar o desempenho ambiental de um processo, através do programa WAR GUI, um software disponível no site da EPA (*United States Environmental Protection Agency*). O algoritmo baseia-se em oito categorias de impacto ambiental (CABEZAS et al.,1999), a saber:

- Potencial de Toxicidade para o Homem por Ingestão (HTPI)
- Potencial de Toxicidade para o Homem por Exposição (HTPE)
- Potencial de Toxicidade Aquática (ATP)
- Potencial de Toxicidade Terrestre (TTP)
- Potencial de Aquecimento Global (GWP)
- Potencial de Esgotamento de Ozônio (ODP)
- Potencial de Oxidação Fotoquímica (PCOP)
- Potencial de Acidificação (AP)

A medição de desempenho ambiental a partir do algoritmo WAR é realizada pela taxa de saída do Potencial de Impacto Ambiental (PEI, do inglês *Potential*

Environmental Impact), uma medida relativa do potencial que o produto químico tem para causar efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente caso fosse emitido (GANGADHARAN, 2012).

Considerando-se o processo como sistema, o balanço do PEI pode ser descrito através das taxas de entrada (\hat{I}_{in}), saída (\hat{I}_{out}) e geração (\hat{I}_{gen}) do impacto no sistema de acordo com a Equação II.12. No estado estacionário, os fluxos de entrada e saída do PEI são constantes e a diferença entre estes é igual à taxa de geração do PEI (Equação II.13). O cálculo das taxas de entrada e saída podem ser realizados com a utilização das Equações abaixo II.14 e II.15, respectivamente. Caso a \hat{I}_{gen} seja negativa, pode-se concluir que o processo reduz o impacto ambiental.

$$\frac{\partial I_{sistema}}{\partial t} = \hat{I}_{in} - \hat{I}_{out} + \hat{I}_{gen} \quad \text{Eq. II.12}$$

$$0 = \hat{I}_{in} - \hat{I}_{out} + \hat{I}_{gen} \quad \text{Eq. II.13}$$

$$\hat{I}_{in} = \sum_i^{categorias} \alpha_i \sum_j^{correntes} M_{j,in} \sum_k^{componentes} x_{kj} \Psi_{ki} \quad \text{Eq. II.14}$$

$$\hat{I}_{out} = \sum_i^{categorias} \alpha_i \sum_j^{correntes} M_{j,out} \sum_k^{componentes} x_{kj} \Psi_{ki} \quad \text{Eq. II.15}$$

onde:

α_i = categorias de impacto;

$M_{j,in}$ = vazão mássica da corrente j de entrada;

$M_{j,out}$ = vazão mássica da corrente j de saída;

x_{kj} = fração mássica do componente k na corrente j de entrada/saída;

Ψ_{ki} = potencial de impacto ambiental, determinado para o componente i .

Define-se como o *score* normalizado a razão entre o score desse componente em uma determinada categoria de impacto e a média dos valores dos scores dos demais componentes na mesma categoria.

$$\psi_{ki} = \frac{score_{ki}}{\langle score_{ki} \rangle} \quad \text{Eq. II.16}$$

II.8. Método de Superfície de Resposta

Dado que muitas vezes a obtenção de modelos fenomenológicos, i.e., modelos descritos de acordo com as características físicas e/ou químicas do processo, é extremamente complicada, faz-se necessário o desenvolvimento de modelos empíricos, obtidos a partir de dados experimentais. O planejamento e desenvolvimento de experimentos permite, então, a obtenção destes dados, de forma a possibilitar a construção de um modelo que represente como os fatores manipulados influenciam as respostas dos experimentos, devendo ser selecionados os fatores com maior influência independente sobre a resposta (HIMMELBLAU et al., 2001).

Modelos empíricos, também conhecidos como *black box*, são obtidos a partir de dados previamente obtidos em experimentos ou pseudo-experimentos (experimentos numéricos obtidos a partir de simulador computacional). Além da diferença na forma de obtenção dos dados, esses experimentos se distinguem pela natureza de seus erros, sendo os erros experimentais classificados como aleatórios, associados às condições do experimento, e os erros das respostas pseudo-experimentais classificados como determinísticos, relacionados às imprecisões determinísticas, como, por exemplo, os modelos sistematicamente aproximados utilizados na realização dos cálculos (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

No desenvolvimento de modelos empíricos, duas decisões são extremamente importantes: a escolha do fator de saída, ou seja, variável dependente que representa a resposta observada, e o número de variáveis independentes (fatores de entrada que influenciam a resposta). É necessária, portanto, a identificação dos principais fatores responsáveis por causar maiores efeitos sobre a resposta. No caso de mais de uma resposta, essas devem ser analisadas separadamente.

Para a construção de modelos empíricos, utiliza-se o Método de Superfície de Resposta (MSR). O MSR é composto por um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas úteis para modelar e analisar casos em que a resposta de interesse é influenciada por diversos fatores e o principal objetivo é a otimização da resposta. Uma superfície de resposta nada mais é do que uma

superfície tridimensional composta pela plotagem de pontos referentes às diversas respostas obtidas a partir da variação de cada fator independente (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Após a obtenção dos dados experimentais, é possível determinar a forma do modelo, assim como estimar o valor dos parâmetros do mesmo. Inicialmente, para determinar a forma do modelo, inicia-se uma busca a partir de modelos simples, lineares, onde não há interação entre os fatores de entrada (Eq. II.17), em seguida, avaliam-se modelos que permitem curvatura sem (Eq.II.18) e com (Eq.II.19) interação entre os fatores (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon, \quad x_i = x_i(F_i) \quad \text{Eq. II.17}$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{k+1} x_i^2 + \varepsilon, \quad x_i = x_i(F_i) \quad \text{Eq. II.18}$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{k+1} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon, \quad x_i = x_i(F_i) \quad \text{Eq. II.19}$$

Além disso, caso seja possível determinar qual fator possui maior influência nas respostas, um ajuste no modelo pode ser realizado com o intuito de representar essa importância. Logo, é possível expandir de diversas formas os modelos mais simples, adicionando contribuições justificadas por ganho de qualidade preditiva e significância dos parâmetros estimados, tendo os modelos mais complexos maiores recursos para a descrição de uma determinada resposta (HIMMELBLAU et al., 2001).

Por fim, a superfície de resposta obtida é classificada por sua ordem e dimensionalidade, onde a ordem é dada pelo grau do polinômio do modelo gerado e a dimensionalidade é dada pelo número de fatores de entrada. O número de parâmetros estimados (NP) necessários para a construção da superfície de resposta é normalmente maior ou igual ao número de fatores independentes.

O Método de Superfície de Respostas pode ser utilizado para a proposição de modelos empíricos nas mais diversas áreas de estudo, inclusive na área de óleo e gás (Knust et al., 2014).

A metodologia utilizada para a obtenção de modelos empíricos a partir do método de Superfície de Resposta encontra-se ilustrada pela Figura II.27.

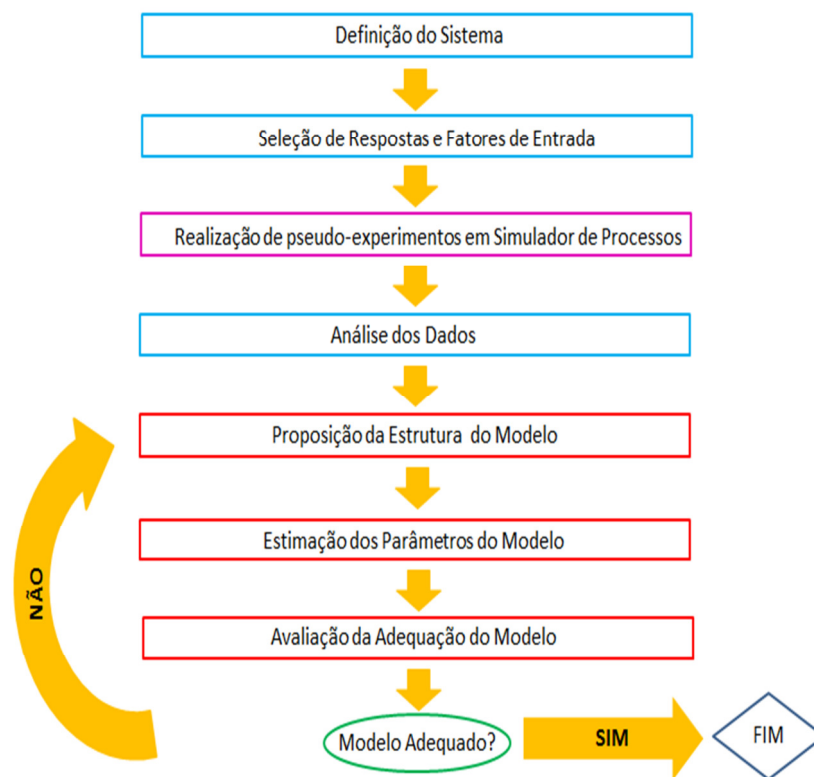


Figura II.27 – Metodologia para proposição de modelos empíricos a partir do método de Superfície de Resposta

II.8.1. Estimação de Parâmetros

Um dos melhores métodos para a estimação de parâmetros de superfícies de resposta (SR) é o Critério de Máxima Verossimilhança. Desenvolvido por Fisher em 1920, este método propõe que o estimador terá o valor do parâmetro que maximiza a função de verossimilhança (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Outra ferramenta é o método dos mínimos quadrados, que, diferente do princípio de máxima verossimilhança, requer minimamente, ou até mesmo não requer, suposições de distribuição. Este método pode ser útil para obtenção de medida descritiva para resumir dados observados, mas não possui base para, por exemplo, construir intervalos de confiança. Por ser um método suficiente, consistente, eficiente e invariante em relação à parametrização utilizada, o Critério de Máxima Verossimilhança será adotado nesta dissertação (MYUNG,

2003). O critério de Máxima Verossimilhança encontra-se descrito no APÊNDICE C (KNUST, 2014).

II.8.2. Análise Estatística dos Parâmetros Estimados

Para a avaliação da qualidade do modelo proposto empiricamente, utilizam-se algumas ferramentas estatísticas como, por exemplo, os limites de 95% de confiança dos parâmetros e das respostas corretos, matriz variâncias-covariâncias dos parâmetros e das respostas estimados e histograma de resíduos.

Vale ressaltar que um modelo de superfície de resposta bem calibrado é aquele que apresenta resíduos baixos nos pontos experimentais, distribuídos simétrica e normalmente, ou seja, pequenas diferenças, simétrica e normalmente distribuídas, são observadas entre respostas experimentais e preditas. Logo, a distribuição das respostas observadas versus respostas preditas também é utilizada para a avaliação da qualidade do modelo (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Os resultados finais do desenvolvimento da análise de variância e de intervalos de confiança encontram-se apresentados no APÊNDICE C (KNUST, 2014). A dedução dessas técnicas de análise estatística pode ser facilmente encontrada na literatura.

II.9. Otimização

O principal intuito do desenvolvimento de um modelo, seja ele empírico ou fenomenológico, capaz de prever a resposta de processos a dadas alterações das condições do mesmo, é a sua aplicação na otimização do processo em questão. Vale ressaltar que ao utilizar modelos propostos pela superfície de resposta, por exemplo, é possível a avaliação da possibilidade de aprimorar a afinidade do modelo com a região ótima em vista.

A otimização pode ser definida como a procura de soluções que maximizem ou minimizem o valor de uma determinada função. Em geral, pode-se dizer que a otimização pode ser realizada pela minimização, uma vez que o máximo de uma função pode ser encontrado ao minimizar o negativo dela mesma (RAO,

2009). Em geral, um problema de otimização pode ser descrito da seguinte forma:

$$\text{Encontrar } \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \text{ o qual minimiza } f(\mathbf{X}),$$

sujeito às restrições

$$g_j(\mathbf{X}) \leq 0; j = 1, 2, \dots, m$$

$$h_j(\mathbf{X}) = 0; j = 1, 2, \dots, k$$

onde \mathbf{X} é o vetor solução, $f(\mathbf{X})$ é a função objetivo, e $g_j(\mathbf{X})$ e $h_j(\mathbf{X})$ são as restrições de desigualdade e igualdade, respectivamente, que podem ou não existir, podendo ser lineares ou não-lineares (RAO, 2009).

Um tipo de problema de otimização é o mono-objetivo NLP (*Nonlinear Programming*), com restrições. Ou seja, para a formulação deste tipo de problema considera-se um único objetivo, onde a função objetivo e/ou restrição é não-linear. Para a resolução destes problemas aconselha-se a utilização do método SQP (*Sequential Quadratic Programming*). O método SQP tem sua base teórica relacionada com a solução de equações não-lineares utilizando o Método de Newton e derivação de equações não-lineares utilizando as condições de Karush-Kuhn-Tucker (KKT) para o Lagrangiano do problema de otimização com restrições (RAO, 2009):

$$L(\mathbf{x}, \lambda) = f(\mathbf{x}) + \sum \lambda_{g,i} g_i(\mathbf{x}) + \sum \lambda_{h,i} h_i(\mathbf{x}), \quad \text{Eq. II.20}$$

onde o vetor λ é o multiplicador de Lagrange e a sua dimensão é o número total de restrições.

A maioria dos *solvers* do Toolbox de Otimização do MATLAB utilizam as Equações II.21 e II.22, as quais são associadas às condições de KKT, para a resolução de problemas de otimização. A medida de otimalidade é o máximo dos valores calculados nestas equações (NOCEDAL e WRIGHT, 1999):

$$\|\nabla_x L(x, \lambda)\| = \|\nabla f(x) + \sum \lambda_{g,i} \nabla g_i(x) + \sum \lambda_{h,i} \nabla h_i(x)\| \quad \text{Eq. II.21}$$

$$\|\overline{\lambda_g g}(x)\|, \quad \text{Eq. II.22}$$

em que a Equação II.22 é a norma máxima do vetor $\overline{\lambda_{g,i} g_i}(x)$.

Para a resolução de problemas mono-objetivo em MATLAB, pode-se utilizar a função *fmincon*, a qual busca a minimização de funções não lineares com restrições de igualdade/desigualdade lineares/não-lineares, e/ou limites inferiores e superiores (COLEMAN, BRANCH e GRACE, 2015).

O algoritmo SQP utilizado pela função *fmincon* não é do tipo larga escala, ou seja, cria internamente matrizes completas e utiliza álgebra linear densa. Durante a resolução de um algoritmo SQP, um subproblema QP (*Quadratic Programming*) é resolvido a cada iteração, a partir do Método de Newton, na região limitada pelas restrições. Esse algoritmo apresenta viabilidade rigorosa com relação às restrições (COLEMAN e LI, 1994).

A matriz Hessiana (H) para um problema com restrições, apresentada pela Equação II.23, é a Hessiana do Lagrangiano. A função *fmincon* retorna a aproximação Quasi-Newton para a Hessiana calculada em cada iteração (NOCEDAL e WRIGHT, 1999).

$$H = \nabla^2 L = \nabla^2 f + \sum_i \lambda_i \nabla^2 g_i + \sum_j \lambda_j \nabla^2 h_j \quad \text{Eq. II.23}$$

A implementação do algoritmo SQP consiste em três principais etapas: (1) atualização da matriz hessiana, (2) solução dos subproblemas QP, e (3) inicialização. Na etapa (1), a cada iteração, uma aproximação positiva definida da Hessiana (H) é calculada pelo Método de Newton. Na etapa (2), dois procedimentos são realizados: calcula-se um ponto viável (caso o mesmo exista) e é gerada uma sequencia iterativa de pontos viável que converjam para a solução. Na etapa (3), um ponto inicial viável é determinado para a inicialização do algoritmo (POWELL, 1978).

No caso em que as restrições não são satisfeitas, este algoritmo possui abordagens para o cálculo do subproblema QP, como por exemplo a combinação da função objetivo e das funções de restrição em uma função de mérito, a qual é minimizada sob o relaxamento das restrições, com a

determinação de um parâmetro de penalidade (BYRD, HRIBAR e NOCEDAL, 1999).

Além da otimização mono-objetivo, é possível a formulação de problemas de otimização multiobjetivo. Isto é, os problemas de otimização formulados possuem mais de uma função objetivo. Minimizam-se funções objetivos ($f_n(\mathbf{X})$), sujeitas a restrições de igualdade/desigualdade ($h_j(\mathbf{X})$, $g_j(\mathbf{X})$).

$$\text{Encontrar } \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \text{ o qual minimiza } f_1(\mathbf{X}), f_2(\mathbf{X}), \dots, f_n(\mathbf{X}),$$

sujeito às restrições

$$g_j(\mathbf{X}) \leq 0; j = 1, 2, \dots, m$$

$$h_j(\mathbf{X}) = 0; j = 1, 2, \dots, k$$

onde n é o número de funções objetivo que deseja-se minimizar (RAO,2009).

Diversos métodos foram desenvolvidos para resolver problemas do tipo multiobjetivo. Estes métodos geram uma série de soluções ótimas de Pareto. Uma solução é classificada como ótima no sentido de Pareto quando não há nenhuma outra solução possível capaz de reduzir uma função objetivo sem causar um aumento simultâneo em pelo menos outra função objetivo no conjunto de funções objetivos a serem otimizadas. Dessa forma, estes métodos utilizam algum critério ou regra adicional para selecionar uma solução ótima de Pareto particular como solução do problema (RAO,2009).

Problemas multiobjetivos podem ser encontrados nas mais diversas áreas de estudo. Maréchal e Tock (2015) apresentam uma abordagem de apoio à decisão de projetos que considera a variabilidade das condições econômicas do mercado para identificar o processo mais competitivo economicamente. O estudo foi realizado a partir de uma otimização multi-objetivo com busca por soluções ótimas no sentido de Pareto. Os processos analisados consideram

alternativas de captura de CO₂ de diferentes tipos plantas de geração de energia elétrica (MARÉCHAL e TOCK, 2015).

Em um contexto mais amplo, a otimização multiobjetivo é de grande valia em estudos de busca por rotas tecnológicas onde não só a viabilidade técnica e o aspecto econômico são relevantes, mas também os aspectos ambientais e até mesmo sociais, tendo como meta principal a solução ótima para a proposição de uma tecnologia sustentável.

Com o apoio da otimização multiobjetivo, problemas de otimização de ciclo de vida, que considerem o ótimo simultâneo dos desempenhos econômico e ambiental, podem ser solucionados, por exemplo. Monteiro (2009) estudou o projeto e otimização de um parque industrial carbono sequestrante, visando não só a maior lucratividade, mas também a geração de menores impactos ocasionados pelo processo.

Não se pretende estender a revisão da literatura acerca das múltiplas aplicações da utilização de métodos de solução de problemas multiobjetivos. Os métodos utilizados neste trabalho são descritos a seguir.

✓ Método Lexicográfico:

A utilização do método lexicográfico para a resolução de problemas do tipo multiobjetivo tem como premissa a decisão da ordem de importância entre as funções envolvidas na formulação do problema. Ao utilizar esse método, é necessária a realização de uma graduação das funções para se obter a solução ótima (RAO,2009).

Dessa maneira, inicia-se a resolução do problema otimizando a função considerada a mais importante. Em seguida, prossegue-se otimizando as outras funções de acordo com a graduação previamente determinada, incluindo em cada etapa da otimização as funções anteriormente otimizadas com o seu resultado ótimo obtido (RAO,2009). Em geral, deve-se:

$$\text{Encontrar } \mathbf{X}_i^* = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \text{ o qual minimiza } f_i(\mathbf{X}),$$

sujeito às restrições

$$g_j(\mathbf{X}) \leq 0; \quad j = 1, 2, \dots, m$$

$$f_k(\mathbf{X}) = f_k^*; \quad k = 1, 2, \dots, i - 1$$

$$\text{onde } f_i^* = f_i(\mathbf{X}_i^*)$$

Para a resolução de problemas multiobjetivo em ambiente MATLAB, a mesma função *fmincon* utilizada para problemas mono-objetivo pode ser aplicada.

✓ Método *Goal Attainment*:

O método de resolução *Goal Attainment* tem como premissa a determinação de metas (b_i) que devem ser alcançadas por cada função. Essas metas admitem o valor da solução ótima da otimização mono-objetivo de cada uma das funções.

Para a otimização multiobjetivo realizada através do método *Goal Attainment*, os objetivos são combinados em uma única função e ponderados por um peso (w_i) que pode variar de 0 a 1, cuja soma deve ser 1. A ponderação considera a busca pelas metas (b_i), i.e., pondera-se a relevância de uma função objetivo em atingir a meta b_i em relação às outras funções objetivo.

Além disso, uma escalar (γ) é introduzido como variável independente, definido como a máxima diferença entre o valor da função f_i e sua meta b_i , o qual deve ser minimizado (RAO,2009).

Inicialmente,

$$\text{Encontrar } \mathbf{X}_i^* = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}, \text{ o qual minimiza } f_i(\mathbf{X}),$$

sujeito à restrição

$$g_j(\mathbf{X}) \leq 0 \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, m$$

Em seguida, encontrar x_1, x_2, \dots, x_n e γ para

Minimizar $F(x_1, x_2, \dots, x_n, \gamma)$

sujeito às restrições

$$g_j(\mathbf{X}) \leq 0 \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, m$$

$$f_i(\mathbf{X}) - \gamma w_i \leq b_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, k$$

$$\text{com } \sum_{i=1}^k w_i = 1$$

Para a resolução de problemas multiobjetivo em MATLAB, pode-se utilizar a função *fgoalattain*, a qual busca a minimizar ao mesmo tempo mais de uma função não linear com restrições de igualdade/desigualdade lineares/não-lineares, e/ou limites inferiores e superiores (COLEMAN, BRANCH e GRACE, 2015).

Na implementação do algoritmo de resolução desse tipo de problema, a variável de folga γ é utilizada como um argumento para minimizar o vetor de objetivos $F(x)$ simultaneamente; *goal* é o conjunto de valores que se pretende alcançar (b_i) e *weight* é o vetor de ponderação que controla o alcance dos objetivos. A função *fgoalattainment* utiliza o método SQP (COLEMAN, BRANCH e GRACE, 2015).

Uma característica explorada no algoritmo SQP é a variável γ . A partir das condições de KKT, pode-se ser demonstrado que a aproximação à Hessiana (H) do Lagrangiano deve apresentar zeros nas linhas e colunas associadas a esta variável. No entanto, isso não ocorre caso a Hessiana seja inicializada como matriz identidade. A Hessiana é então inicializada, então, com os zeros mantidos nas linhas e colunas associadas a γ , o que torna a matriz indefinida. Os elementos da diagonal são então definidos como pequenos valores positivos, o que permite uma rápida convergência na solução dos subproblemas QP (GEMBICKI, 1974).

II.10. FPSO: Unidades Flutuantes de Produção, Armazenamento e Descarga

A instalação de Plantas de Processo (*topside*) em unidades flutuantes quando a operação da mesma prevê, além do processamento em si, o armazenamento e a exportação de produtos, tem no FPSO sua melhor alternativa. A sigla FPSO sintetiza as seguintes facilidades e operações:

F: corresponde a “*Floating*”, compreendendo a unidade flutuante em si;

P: corresponde a “*Production*”, compreendendo o processamento de determinado produto;

S: corresponde a “*Storage*”, compreendendo o armazenamento do produto decorrente do processo;

O: corresponde a “*Offloading*”, compreendendo as facilidades para exportação do produto.

Os FPSOs são navios que devem cumprir as seguintes funções básicas (SOUZA LIMA e NETO, 2001).

- ✓ Processar determinado produto através de facilidades de processamento e produção;
- ✓ Importar petróleo e gás através de um sistema de *risers*;
- ✓ Exportar óleo, gás e água produzida através de sistemas de *risers* e *offloading*;
- ✓ Armazenar o produto processado nos tanques do navio;
- ✓ Manter-se na locação através da efetividade de seu sistema de ancoragem.

Os FPSOs contêm unidades básicas, tais como (DE MEDEIROS, 2015):

- Módulo de Geração e Elétrico, compreendendo a geração principal e seu sistema de painéis elétricos de distribuição;

- “*Laydown areas*”, destinadas à transferência ou remoção de componentes, respectivamente, para bordo ou para uma embarcação de apoio através dos guindastes de bordo (instalados a bordo dos FPSOs);

- Módulo de Utilidades, compreendendo os sistemas de água potável; água industrial; óleo diesel; ar comprimido; etc;

- Módulo de Acomodações, onde se concentram as denominadas instalações de hotelaria: camarotes dos tripulantes; refeitórios e cozinha; copas; áreas de lazer; escritórios; etc.

- Módulo de Serviços, onde são instalados os sistemas de geração de energia em emergência, diesel geradores de emergência; sistema de gás inerte, para inertização dos tanques de carga; salas de painéis elétricos de sistemas navais; compartimento de CO₂; etc.

- Nas áreas externas, além dos guindastes e das “*laydown áreas*”, destacam-se o(s) sistema(s) de *offloading*; estação de medição; helideck e bombas de combate a incêndio (*fire water pump units*).

Quanto aos sistemas de ancoragem, as alternativas mais utilizadas em FPSOs são o *spread mooring* ou *turret*. O sistema *spread mooring* é composto por linhas de ancoragem constituídas de âncoras; amarras; guias de amarra (*fairleads*); guinchos e acessórios, localizando-se em quatro extremidades do casco: dois conjuntos de linhas de ancoragem a ré e outros dois conjuntos de linhas de ancoragem à vante (um conjunto em cada bordo do FPSO). Os *risers* (tubulações que recebem e exportam produtos), umbilicais (cabeamento de energia, comunicação, etc) são conectados ao FPSO através dos denominados bolsões de *risers*; estruturas instaladas em um dos bordos do FPSO (boreste ou bombordo), as quais suportam os *risers* que se conectam aos poços (DE MEDEIROS, 2015).

Já no sistema *turret*, a unidade pode ser interna – *turret* instalado internamente ao casco do FPSO – ou externa – *turret* instalado fora do casco. Os *turrets* concentram os *risers*, umbilicais e as linhas de ancoragem (DE MEDEIROS, 2015).

As principais vantagens na utilização de um FPSO são: (i) integração de várias funções em uma única embarcação, (ii) convés exposto amplo, (iii) pequena variação de calado em decorrência do peso próprio da planta de processo, (iv) flexibilidade na seleção de navios, no caso de conversão e (v) construção simples, se comparado por exemplo com plataformas (SOUZA LIMA e NETO, 2001).

Os cascos (*hull*) de FPSOs podem ser novos ou convertidos a partir, em geral, de navios do tipo VLCC – *Very Large Crude Carrier* ou ULCC – *Ultra Large Crude Carrier*, a serem selecionados a partir do volume de produto que se pretende armazenar em seus tanques (SOUZA LIMA e NETO, 2001).

Os FPSOs construídos a partir de cascos novos têm como principais vantagens em relação àqueles convertidos o fato de propiciar um projeto sob medida (*taylor made*), havendo flexibilidade com relação ao tamanho do casco, *layout* da planta, resposta do casco à movimentação da embarcação, arranjo de tanques, entre outros (MÉNDEZ et al, 2002, SOUZA LIMA, 2015). Pende em favor das conversões a velocidade nas obras, pois o casco nessa opção já estaria construído. No Brasil, até a série de navios FPSOs denominados “Replicantes”, todos os FPSOs foram construídos a partir de conversões (NETO e PORTELLA, 2001).

É crescente a produção de óleo em águas profundas: cerca de 10% da produção global ocorre nessa condição, com um aumento de 2% somente na última década. O processo de seleção de um plano de exploração e produção em um campo a partir de uma nova descoberta envolve a consideração alguns fatores chaves como a subsuperfície, perfuração e completação e instalações de superfície. Esses fatores devem ser selecionados de forma a garantir requisitos comerciais, estratégicos e de risco (D’SOUZA e BASU, 2011).

Para a exploração e produção no Pré-Sal na Bacia de Campos, foram selecionas três abordagens distintas: conexão dos novos poços á infraestrutura existente, recondicionamento de unidades existentes e projeto de novas unidades. A estratégia preferível, adotada sempre que possível, é o compartilhamento de unidades existentes entre os novos poços e poços antigos (e.g., P-27, P-48, P-53 e Cidade de Niterói) (DE ANDRADE et al., 2015).

Quando esta estratégia não pode ser implementada, faz-se necessário o recondicionamento das unidades existentes, i.e., o *topside* do FPSO é adaptado de acordo com as características dos novos poços do Pré-Sal. Alguns dos fatores que tornam necessário o recondicionamento são os altos teores de contaminantes presentes nos reservatórios, a salinidade da água e o

seu alto potencial de incrustação. Outra estratégia utilizada no Pré-Sal é o projeto de novas unidades, como por exemplo o FPSO P-58, em operação desde 2014, com capacidade de produção de 180.000 bpd de óleo e 6.000.000 Sm³/d de GN (DE ANDRADE et al., 2015).

Com relação ao *topside* de FPSOs operados na produção do Pré-Sal, a tecnologia de permeação em membranas foi selecionada para o processo de remoção de CO₂, com o projeto de uma unidade de controle de ponto de orvalho a montante. No FPSO Cidade de Angra dos Reis, por exemplo, há dois estágios de remoção de CO₂ por permeação em membranas, antecidos por um sistema de remoção de hidrocarbonetos pesados via JT, enquanto que nos FPSOs Cidade de São Paulo e Cidade de Paraty, apenas um estágio é utilizado para a remoção de CO₂, e ciclos de refrigeração, com os refrigerantes como propano, são utilizados para o controle do ponto de orvalho (DE ANDRADE et al., 2015).

Além do processamento de gás nas embarcações, há a possibilidade de produção de químicos em plantas localizadas no *topside* de FPSOs. Para isso, é necessário que o espaço ocupado (*footprint*) e o peso da planta sejam compatíveis para esta aplicação. Observa-se pela Figura II.28 que somente o processamento de GN no *topside* de um FPSO já ocupa um grande espaço, o que torna a estrutura de um FPSO bem mais complexa do que um FSO (*Floating Storage and Offloading Unit*), unidade onde não há produção.



Figura II.28 – FSO (esquerda) versus FPSO (direita). Fonte: Modect, 2015.

A DSME (*Daewoo Shipbuilding & Marine Engineering*) possui um projeto para a construção de um FPSO para a produção GTL a partir do gás associado

encontrado em alguns reservatórios (KIM et al., 2014). Uma maneira de acomodar os equipamentos necessários para o processamento do gás e produção de GTL, assim como metanol, é a partir da instalação de módulos, os quais permitem a adequação do processo às flutuações na vazão e composição do gás de entrada, assim como aos cenários de *shutdown* e de partida (BAXTER, 2010, KIM et al., 2014).

Capítulo III – Simulação de Fluxogramas de Processos com Compressão para EOR

As etapas do processamento de GN são definidas de acordo com a composição do gás e a especificação requerida para o mesmo. Além disso, a síntese de um produto como, por exemplo, o metanol, pode ser realizada a partir de diferentes rotas.

Para se comparar alternativas em relação a viabilidade técnica, econômica e ambiental, é necessária a proposição e simulação de fluxogramas de processo, a obtenção dos balanços de massa e energia e o dimensionamento dos equipamentos requeridos.

Tratando-se da destinação do CO₂ removido de GN rico, estudam-se alternativas à recuperação avançada (EOR). Para propor e comparar novas tecnologias, inicialmente foram simuladas opções de fluxogramas contemplando a etapa de EOR como um das vias para reutilização do CO₂, em conjunto com a conversão química via Reforma Seca.

III.1. Premissas de Projeto

Duas alternativas são propostas inicialmente:

- **ALTERNATIVA 1:** o GN rico em CO₂ é tratado com Carbonato de Propileno para absorção física do dióxido de carbono. Em seguida, a corrente contendo CO₂ e hidrocarbonetos residuais é dividida e direcionada para duas etapas: enquanto uma corrente segue para um trem de compressores para EOR, a outra segue para a síntese de metanol. Para a conversão química, essa alternativa combina as reformas a seco e a vapor em um único reator (*one pot reactor*) – Bi-Reforma + EOR.
- **ALTERNATIVA 2:** o GN tratado de forma análoga à da Alternativa 1 para a remoção de CO₂, assim como a corrente com hidrocarbonetos residuais e CO₂ é similarmente direcionada para as etapas de EOR e produção de metanol. No entanto, a síntese de metanol ocorre de forma distinta, uma vez que o fluxograma segrega as duas reações: a reforma seca ocorre em um primeiro reator e vapor d'água é

adicionado em um reator posterior de forma a promover a reação de deslocamento WGS – Reforma Seca + EOR.

As premissas adotadas para a simulação das alternativas inicialmente avaliadas nesse trabalho são detalhadas a seguir.

- A primeira etapa das Alternativas 1 e 2, relacionada à separação de CO₂, é comum a ambas. Nessa etapa, o GN a ser tratado possui a composição apresentada na Tabela III.1. A composição foi adotada para representar a ocorrência de altas concentrações de CO₂ no GN advindo do Pré-Sal, estimando-se arbitrariamente o seu percentual.

Tabela III.1 - Composição do Gás Natural

Componente	% mol
CH ₄	60
CO ₂	20
C ₂ H ₆	12
C ₃ H ₈	06
N ₂	02

- Para efeitos de simulação, adotou-se que o GN foi previamente desidratado, e que a corrente a ser processada encontra-se a 70 bar, com temperatura de 40 °C e vazão volumétrica de 1MMNm³/d;
- O gás tratado deve atingir as especificações de venda (ANP, 2008), i.e., o gás pobre em CO₂ deixa a coluna de absorção com CP exibindo um percentual inferior a 3% em CO₂;
- A vazão mássica de CP foi definida de forma que a razão molar entre CH₄ e CO₂ no gás regenerado atingisse o valor necessário para a reação de reforma (adotado igual a 1:1), resultando em um valor de 435t/h;
- Resfriamento de correntes de processo ocorrem em trocadores de calor com água do mar como água de resfriamento, sendo as temperaturas de entrada e saída assumidas como 20 e 35°C, respectivamente. Por outro lado, a corrente de gás é resfriada a 30 °C;
- A energia de utilidades quentes foi considerada oriunda de eletricidade;
- Para o *approach* mínimo de temperatura nos trocadores de calor, foi adotado o valor de 10°C;

- A equação de estado utilizada para representar o equilíbrio de fases foi a de *Peng Robinson*.

III.2. Fluxograma de Processo da Alternativa 1

O fluxograma de processo da Alternativa 1 é apresentado de forma segmentada nas Figuras III.1 a III.4. Nessa alternativa, a absorção física com CP é utilizada para atingir a especificação de venda do GN. Parte do CO₂ separado é comprimido para EOR, enquanto que a parte remanescente segue para a etapa de reação (reforma a vapor e reforma seca) para formação do gás de síntese, matéria prima para síntese de metanol. A etapa de reação ocorre em um único reator (one pot reactor). O alinhamento entre estas duas etapas permite que a baixa seletividade do CP não seja considerada uma desvantagem, mas sim uma vantagem alcançada pela exploração positiva dessa característica deste solvente. O processo é denominado “Bi-Reforma + EOR”.

Inicialmente, a corrente de GN entra no fundo da coluna absorvedora (T-100), em contracorrente com o CP (absorvente). A corrente com CP e CO₂ é obtida no fundo da T-100 e segue para um vaso *flash* (V-100), após expansão (VLV-100), para que a regeneração do CP ocorra. A corrente de GN corretamente especificada é o produto de topo da absorvedora.

A corrente de gás que deixa o V-100 é predominante composta de CO₂ e CH₄, com alguns componentes residuais de hidrocarbonetos, e segue para as etapas de conversão química e EOR, enquanto o produto líquido (CP) é recirculado para a T-100.

A corrente “CO₂ + CH₄” é dividida em duas partes: uma segue para um trem de compressores, para a reinjeção de CO₂, e a outra segue para a conversão química. Na seção a jusante, a corrente é submetida às reformas a vapor e a seco.

A corrente “PARA EOR” é pressurizada até 400 bar para atingir a pressão requerida para a injeção em EOR. A Tabela III.2 apresenta as condições operacionais dos compressores. Após o trem de compressão, a corrente encontra-se em fase líquida e utiliza-se a bomba P-101 para atingir a pressão

de injeção. O critério utilizado para a compressão foi a temperatura limite de descarga em 170°C.

Tabela III.2 – Condições Operacionais dos compressores para EOR

Compressor	Pressão de Sucção (bar)	Pressão de Descarga (bar)	Temperatura de Descarga (°C)	Razão de Compressão
K-100-2	2,0	9,5	167,2	4,75
K-101-2	9,0	47	166,6	5,20
K-102-2	46,5	240	169,3	5,16

A corrente “PARA REAÇÃO” procede para o reator GBR-100, via trocador de calor E-101 para integração energética. O modelo de reator utilizado para a simulação foi o Reator de Gibbs, cujo cálculo baseia-se na busca do estado de equilíbrio com a menor energia livre de Gibbs.

Para a razão CO₂/CH₄ de 1:1 na corrente de alimentação, a temperatura ótima para a reforma seca encontra-se entre 870 e 1040 °C, para prevenir que haja deposição de carbono na pressão de 1 atm (WANG, 1996). No entanto, a Alternativa 1 combina a reforma seca e a reforma a vapor. Para a reforma a vapor, a temperatura de reação ótima está entre 700 e 980 °C, e a pressão em torno de 20 bar (PACÍFICO, 2004). Nesse caso, o reator GBR-100 opera a 900°C e 1 bar, valores arbitrários escolhidos dentro na faixa prevista pela literatura, para que a reforma seca seja favorecida. Vapor d'água é adicionado no reator a 10,81 t/h. A Tabela III.3 apresenta a composição do gás (% mol) antes e depois da reação.

Tabela III.3 – Composição do gás (% mol) antes e depois da Bi-Reforma

Componente	Antes da Reação	Depois da Reação
CH ₄	35,10	0,040
CO ₂	35,10	3,890
C ₂ H ₆	19,20	-
C ₃ H ₈	10,40	-
N ₂	0,200	0,040
CO	-	27,71
H ₂	-	57,86

ABSORÇÃO FÍSICA DE CO₂ COM CARBONATO DE PROPILENO

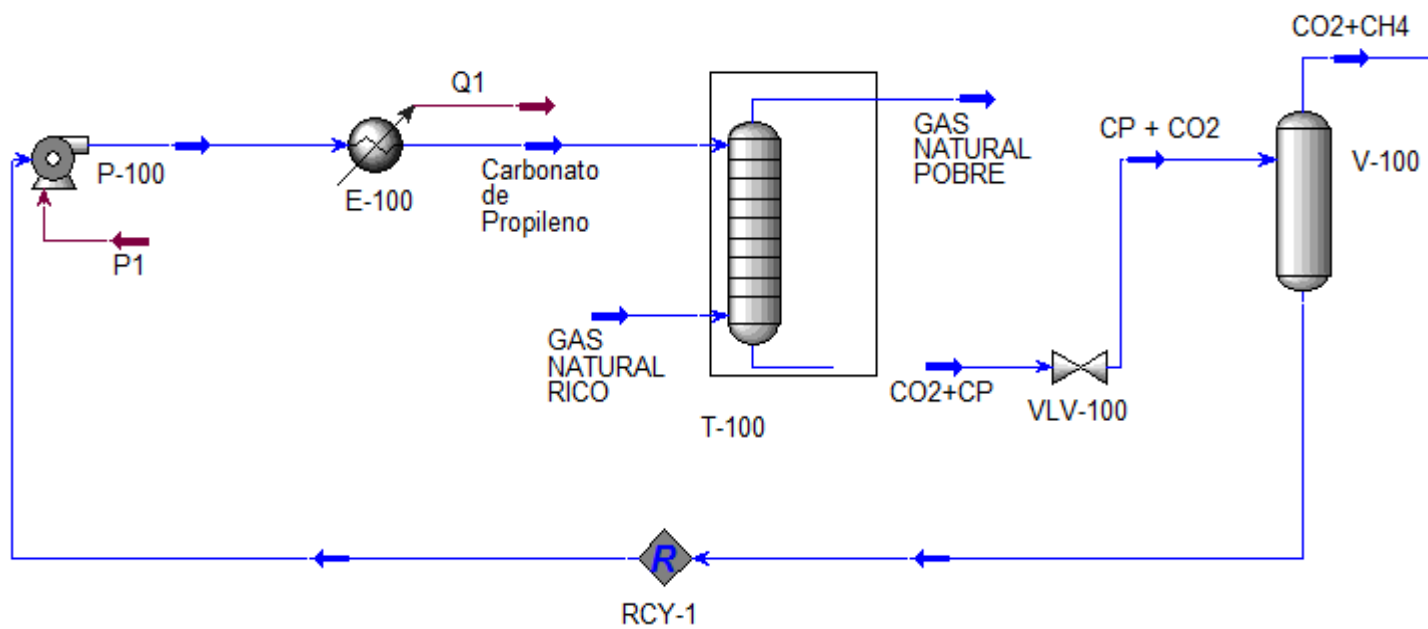


Figura III.1 - Fluxograma da Alternativa 1: Absorção de CO₂ com CP

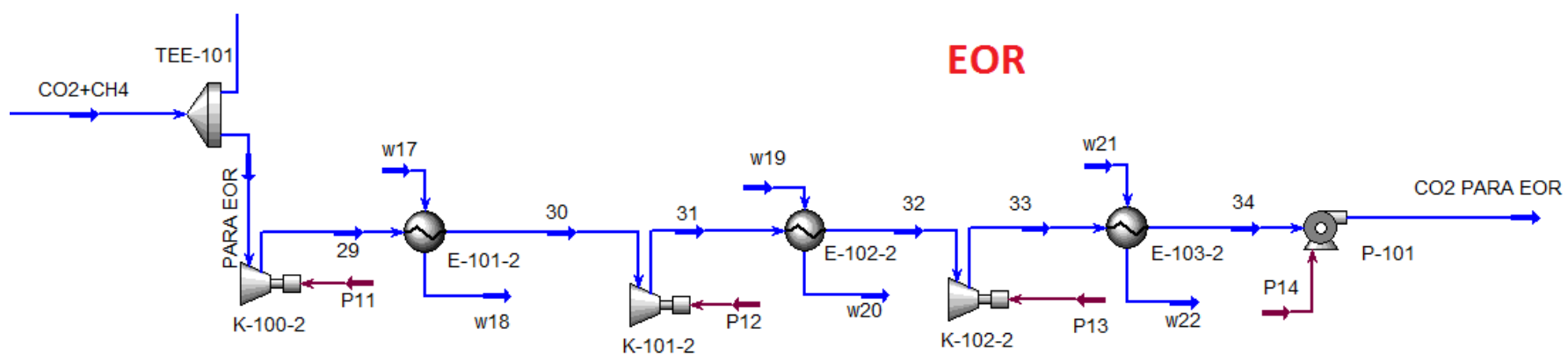


Figura III.2 - Fluxograma da Alternativa 1: Etapa de compressão para EOR

Bi-Reforma

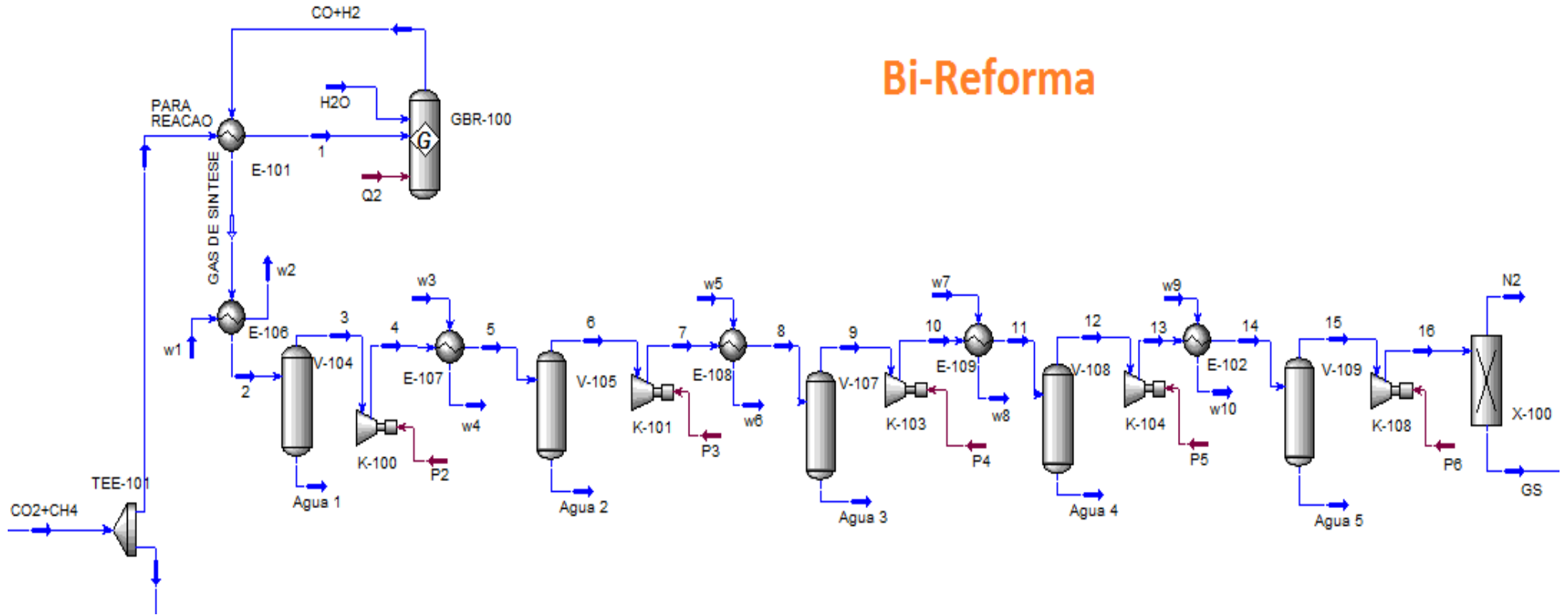


Figura III.3 - Fluxograma da Alternativa 1: Etapa da Reação de Bi-Reforma

Produção de Metanol

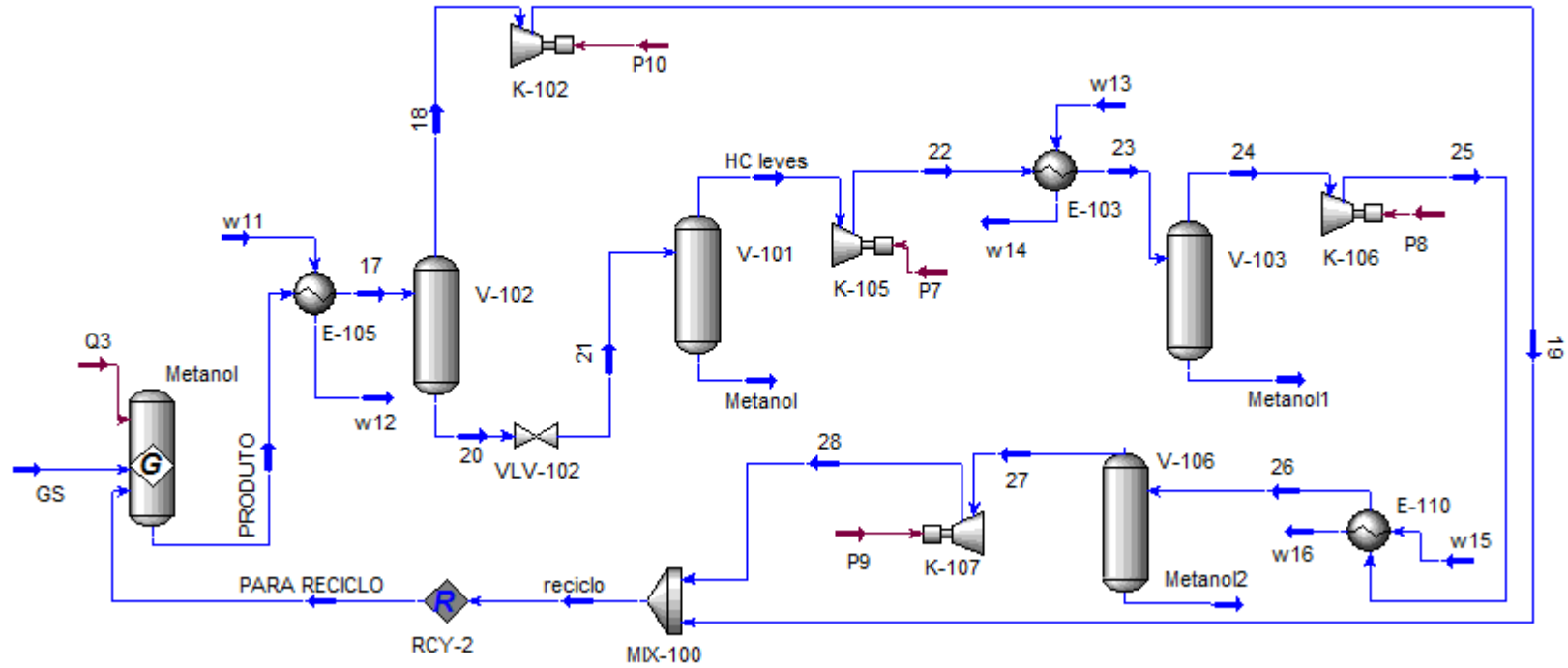


Figura III.4 - Fluxograma da Alternativa 1: Etapa de Reação para Produção de Metanol

Depois da reação, a corrente “GAS DE SINTESE” passa por uma sequência de compressores, trocadores de calor e vasos, para remoção de água, sendo a seguir pressurizada a 70 bar para a síntese de metanol. Adicionalmente, antes da reação de síntese de metanol, o nitrogênio é removido, sendo essa etapa simulada com a ferramenta *splitter component* do HYSYS, para representar um processo de adsorção em peneiras moleculares (CAVENATI et al, 2006).

Para a produção de metanol a partir do GS, as condições operacionais são: temperatura em torno de 260°C e pressão entre 50 e 100 bar. No presente trabalho, o reator de síntese de metanol opera a 260°C e 70 bar, valores determinados de acordo com a faixa identificada na revisão da literatura (AQUINO, 2008, KIM et al., 1998).

A corrente que deixa o reator segue para o V-102, um vaso do tipo *flash* a alta pressão. A corrente de gás que deixa este vaso retorna para o reator de metanol, enquanto a corrente líquida, produto de fundo do V-102, é despressurizada a 5 bar para a recuperação de metanol líquido no vaso V-101. Hidrocarbonetos leves e metanol residual são pressurizados no compressor K-105, refrigerados no trocador E-103, e o metanol recuperado no V-103. A mesma sequência ocorre com K-106, E-100 e V-106.

Finalmente, o compressor K-107 pressuriza os hidrocarbonetos remanescentes, assim como o GS não reagido, que retornam para o reator de síntese de metanol.

III.3. Fluxograma de Processo da Alternativa 2

De forma similar à Alternativa 1, a corrente “CO₂ + CH₄” é dividida em duas partes e a corrente “PARA EOR” possui o mesmo destino nos dois processos. No entanto, a corrente “PARA REAÇÃO” procede para o reator GBR-100, onde ocorre exclusivamente a reforma seca. Esta corrente passa pelo trocador E-101 para integração energética. Nessa alternativa de processo, o reator GBR-100 opera a 870°C e 1 bar, condições mais amenas para a reforma seca.

Após a reação, a corrente “GAS DE SINTESE” passa pelo trem de compressão, com quatro compressores e cinco *intercoolers*, os quais utilizam água do mar para refrigeração. Essa corrente é pressurizada a 70,5 bar antes de entrar no Reator de Ajuste, onde vapor d’água é adicionado com vazão de 2

t/h, e a reação de deslocamento ocorre a 90°C, para ajuste estequiométrico dos componentes do GS.

A corrente que deixa este reator segue para a operação *splitter component*, utilizada para simular a remoção de N₂, assim como na Alternativa 1. Na sequência, a corrente “Alimentação” entra no reator de síntese de metanol, o qual opera a 260°C e 70 bar. A corrente que deixa o reator de metanol possui uma grande quantidade de metano não reagido, monóxido de carbono e hidrogênio. Dessa forma, após a recuperação de metanol, é necessário o reciclo dessa corrente para o reator GBR-100.

Para a recuperação de metanol, a corrente “Produto” é refrigerada pelos trocadores de calor E-105, E-112 e E-104 antes de entrar no vaso V-101. O produto de topo deste vaso segue para o reciclo, enquanto o produto de fundo é despressurizado e entra no vaso V-102 para a remoção de hidrocarbonetos leves presentes na corrente de metanol. O metanol é recuperado no vaso V-102, e os hidrocarbonetos são reciclados.

A corrente “Reciclo 1” é a corrente fria do trocador de integração energética E-105, sendo aquecida antes de entrar na turbina K-105 para atingir as condições operacionais do reator GBR-100. Após a turbina K-105, esta corrente passa pelo trocador E-112, onde é aquecida para entrar no reator GBR-100. Essa corrente é dividida. Parte segue para o reator CRV-100 e sofre combustão. A corrente “Reciclo 2” segue diretamente para o reator GBR-100, uma vez que apresenta a mesma pressão de operação do reator.

Uma vez que as etapas de absorção física e compressão para EOR são exatamente as mesmas ocorridas na Alternativa 1, a Figura III.5 apresenta exclusivamente a etapa que difere ambas alternativas: a conversão química.

Reforma Seca e Produção de Metanol

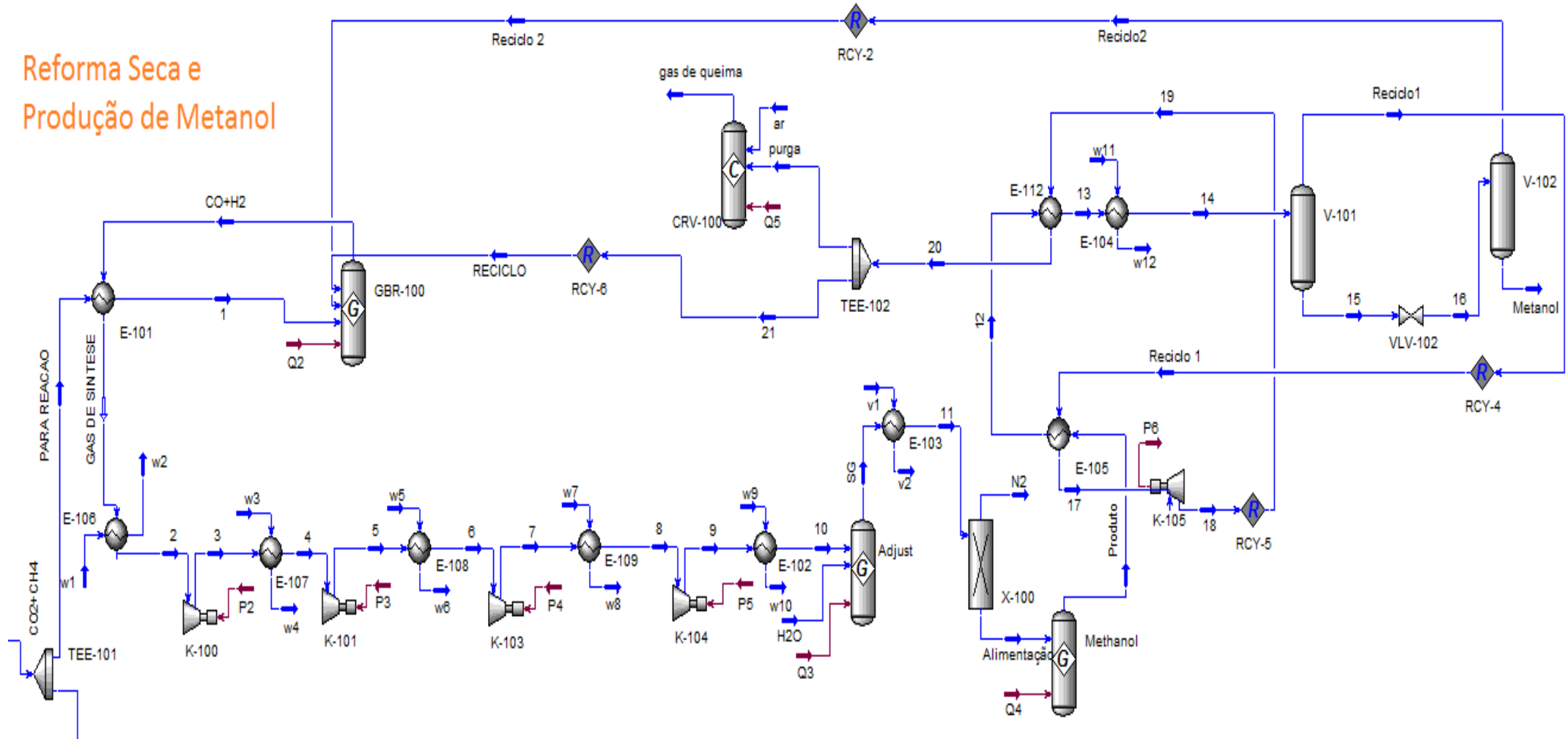


Figura III.5 - Fluxograma da Alternativa 2: Etapas de Reforma Seca e Produção de Metanol

III.4. Resultados das Simulações

Os principais resultados dos balanços de massa da Alternativa 1, Bi-Reforma + EOR, e da Alternativa 2, Reforma Seca + EOR, são resumidos nas Tabelas III.4 e III.5, respectivamente.

Tabela III.4 – Principais resultados da Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR)

Resultado	Gás Natural Pobre	CO₂ para EOR	Metanol	Metanol 1	Metanol 2
Vazão volumétrica (m ³ /h)	248,7	27,38	24,05	0,1624	0,1208
Vazão mássica (kg/h)	13190	14230	19130	133,3	107,7
Composição (%mol)					
CH ₄	90,19	35,08	-	0,01	0,10
CO ₂	1,67	35,12	3,45	13,63	-
C ₂ H ₆	3,31	19,19	-	-	-
C ₃ H ₈	0,63	10,43	-	-	71,84
N ₂	4,20	0,18	-	-	-
CO	-	-	-	0,02	0,27
H ₂	-	-	-	-	0,05
H ₂ O	-	-	4,13	0,73	0,05
CH ₃ OH	-	-	92,42	85,61	27,69

Tabela III.5 - Principais resultados da Alternativa 2 (Reforma Seca + EOR)

Resultado	Gás Natural Pobre	CO₂ para EOR	Metanol
Vazão volumétrica (m ³ /h)	249,0	27,05	5,52
Vazão mássica (kg/h)	13210	14230	4341
Composição (% mol)			
CH ₄	90,14	35,04	0,05
CO ₂	1,69	35,16	0,28
C ₂ H ₆	3,33	19,18	-
C ₃ H ₈	0,64	10,44	-
N ₂	4,20	0,18	-
CO	-	-	-
H ₂	-	-	-
H ₂ O	-	-	0,6
CH ₃ OH	-	-	99,07

III.5. Avaliação Econômica

As premissas econômicas utilizadas para a avaliação do desempenho econômico das alternativas de processo propostas são apresentadas na Tabela III.6.

Tabela III.6 – Premissas econômicas adotadas

Variável Econômica	Valor adotado	Referência
CEPCI (<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>)	572,6	Chemical Engineering, 2014
Custo de mão-de-obra	U\$\$136.363/ano	Proposto neste trabalho
Preço do GN condicionado	U\$\$ 16/GJ	FIRJAN, 2013
Preço do GN bruto	U\$\$ 8/GJ	Proposto neste trabalho
Preço do Carbonato de Propileno	U\$\$ 1,19/kg	ALIBABA, 2014
Preço do Metanol	U\$\$ 0,81/kg	ALIBABA, 2014
Preço do CO ₂ para EOR	1t – 2barris: U\$\$118,94	ANP, 2014
Preço da energia elétrica <i>offshore</i>	U\$\$ 0,154	Kabouk, 2011
Preço da peneira molecular 13X	U\$\$ 1,60/kg	ALIBABA, 2014
Preço do catalisador	U\$\$ 10/kg	ALIBABA, 2014
Preço da água dessalinizada	U\$\$ 0,25/m ³	Water Desalination Report, 2011
Material dos equipamentos	Aço carbono	Proposto neste trabalho
Água para refrigeração	Proveniente do mar	Proposto neste trabalho
Disponibilidade da planta	8472h/ano	Proposto neste trabalho
Vida útil do empreendimento	20 anos	Proposto neste trabalho
Taxa de desconto	15%	Proposto neste trabalho
Investimento	60% no 1º ano e 40% no 2º ano	Proposto neste trabalho

Para essa avaliação econômica, considera-se que os preços não vão variar com o tempo, isto é, os preços em questão se referem ao início do ano de 2014, quando foi iniciado este trabalho. Com isso, o fluxo de caixa foi estimado

em moeda constante, sem considerar a flutuação dos preços de mercado dos produtos finais e das matérias-primas e a inflação.

Isto é, é possível que os preços do metanol, do GN, e do óleo aumentem mais que a inflação, valorizando os produtos finais, incluindo um aumento real positivo, o que torna o estudo conservador. Por outro lado, os preços podem aumentar menos que a inflação, tornando o estudo otimista. De forma análoga, a mesma observação pode ser realizada com relação às matérias-primas.

Além disso, para simplificação e utilização das ferramentas disponíveis, foi considerado que o material dos equipamentos seria o aço carbono, enquanto que em alguns deles, onde há a ocorrência de altas temperaturas e a presença de certos elementos perigosos como o hidrogênio, há a necessidade de utilização de aço microligado. Dessa forma, espera-se que o preço real desses equipamentos tenha um valor acima do calculado neste trabalho.

III.5.1. Dimensionamento

O dimensionamento dos equipamentos foi realizado com base nos procedimentos descritos na literatura (CAMPBELL, 2004; TURTON et al, 2009), detalhados no APÊNDICE A.

Os resultados do dimensionamento dos compressores, bombas, vasos, trocadores de calor, coluna de absorção e adsorção e reatores para cada alternativa encontram-se descritos a seguir.

III.5.1.1. Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR)

As Tabelas III.7 a III.14 apresentam os resultados do dimensionamento dos principais equipamentos da Alternativa 1, processo de Bi-Reforma com EOR.

Tabela III.7 – Dimensionamento dos Compressores - Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Potência
K-100	Centrífugo	2130 Kw
K-101	Centrífugo	2060 Kw
K-102	Alternativo	44,80 kW
K-103	Alternativo	2060 Kw
K-104	Alternativo	2050 Kw
K-105	Alternativo	181 kW

K-106	Alternativo	164 Kw
K-107	Alternativo	9,21 kW
K-108	Alternativo	636 kW
K-100-2	Alternativo	774 kW
K-101-2	Alternativo	770 kW
K-102-2	Alternativo	651 kW

Tabela III.8 – Dimensionamento das Bombas - Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Potência
P-100	Centrífuga	937 kW
P-101	Centrífuga	177,4 kW

Tabela III.9 – Dimensionamento dos Drives - Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Potência
D-100	Elétrico	2130 kW
D-101	Elétrico	2060 kW
D-102	Elétrico	44,80 kW
D-103	Elétrico	2060 kW
D-104	Elétrico	2050 kW
D-105	Elétrico	181 kW
D-106	Elétrico	164 kW
D-107	Elétrico	9,21 kW
D-108	Elétrico	636 kW
D-100-2	Elétrico	774 kW
D-101-2	Elétrico	770 kW
D-102-2	Elétrico	651 kW
D-100-P	Elétrico	937 kW
D-101-P	Elétrico	177,4 kW

Tabela III.10 – Dimensionamento de Vasos - Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Dimensões
V-100	Vertical	Diâmetro: 2,69m Altura: 10,8m Pressão: 2,00 bar
V-101	Vertical	Diâmetro: 1,08m Altura: 4,34m Pressão: 5,00 bar
V-102	Vertical	Diâmetro: 1,16m Altura: 4,65m Pressão: 69,5 bar

V-103	Vertical	Diâmetro: 0,20m Altura: 0,82m Pressão: 17,5 bar
V-104	Vertical	Diâmetro: 0,50m Altura: 2,00m Pressão: 1,00 bar
V-105	Vertical	Diâmetro: 0,35m Altura: 1,40m Pressão: 2,40 bar
V-106	Vertical	Diâmetro: 0,18m Altura: 0,74m Pressão: 62,0 bar
V-107	Vertical	Diâmetro: 0,26m Altura: 1,06m Pressão: 6,30 bar
V-108	Vertical	Diâmetro: 0,19m Altura: 0,77m Pressão: 17,4 bar
V-109	Vertical	Diâmetro: 0,14m Altura: 0,55m Pressão: 49,0 bar

Tabela III.11 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor- Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Área de troca térmica
E-101	Multitubular Gás/Gás	96,2 m ²
E-102	Multitubular Água/Gás	122 m ²
E-103	Multitubular Água/Gás	22,8 m ²
E-105	Multitubular Água/Gás	1030 m ²
E-106	Multitubular Água/Gás	348 m ²
E-107	Multitubular Água/Gás	237 m ²
E-108	Multitubular Água/Gás	204 m ²
E-109	Multitubular Água/Gás	190 m ²
E-110	Multitubular Água/Gás	16,6 m ²
E-101-2	Multitubular Água/Gás	71,6 m ²
E-102-2	Multitubular Água/Gás	53,0 m ²
E-103-2	Multitubular Água/Gás	43,7 m ²

Tabela III.12 – Dimensionamento da Coluna de Absorção - Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Dimensões
T-100	Recheio	Diâmetro: 0,72m Altura do recheio: 20,1m Altura da coluna: 23,1m Pressão: 70 bar

Tabela III.13 – Dimensionamento dos Reatores - Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Dimensões
GBR-100	Reator de Gibbs	Diâmetro: 1,20m Altura: 8,41m Pressão: 1 bar
Metanol	Reator de Gibbs	Diâmetro: 0,50m Altura: 3,62m Pressão: 70 bar

Tabela III.14 – Dimensionamento da Coluna de Adsorção - Alternativa 1

Equipamento	Tipo	Dimensões
X-100	Peneira Molecular 13X	N ₂ 1 – Diâmetro: 1,12m Altura: 4,76m N ₂ 2 – Diâmetro: 0,24m Altura: 1,02m

III.5.1.2. Alternativa 2 (Reforma Seca + EOR)

As Tabelas III.15 a III.23 mostram os resultados do dimensionamento dos principais equipamentos da Alternativa 2, processo de Reforma Seca com EOR.

Tabela III.15 – Dimensionamento dos Compressores - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Potência
K-100	Centrífugo	2690 kW
K-101	Centrífugo	2710 kW
K-103	Alternativo	2710 kW
K-104	Alternativo	2380 kW
K-105	Alternativo	3542 kW
K-100-2	Alternativo	791 kW
K-101-2	Alternativo	784 kW
K-102-2	Alternativo	644 kW

Tabela III.16 – Dimensionamento das Bombas - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Potência
P-101	Centrífugo	973 kW
P-102	Centrífugo	158 kW

Tabela III.17 – Dimensionamento dos Drives - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Potência
D-100	Elétrico	2690 kW
D-101	Elétrico	2710 kW
D-103	Elétrico	2710 kW
D-104	Elétrico	2380 kW
D-105	Elétrico	3542 kW
D-100-2	Elétrico	2690 kW
D-101-2	Elétrico	2690 kW

D-102-2	Elétrico	2690 kW
D-101P	Elétrico	973 kW
D-102P	Elétrico	158 kW

Tabela III.18 – Dimensionamento da Turbina - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Potência
J-101	Axial	3540 kW

Tabela III.19 – Dimensionamento de Vasos - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Dimensões
V-100	Vertical	Diâmetro: 2,96m Altura: 11,9m Pressão: 2.00 bar
V-101	Vertical	Diâmetro: 0,75m Altura: 3,02m Pressão: 68,5 bar
V-102	Vertical	Diameter: 0,73m Height: 2,94m Pressure: 1,00 bar

Tabela III.20 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Área de troca térmica
E-101	Multitubular Gás/Gás	127 m ²
E-102	Multitubular Água/Gás	37,2 m ²
E-103	Multitubular Vapor/Gás	497 m ²
E-104	Multitubular Água/Gás	80,4 m ²
E-105	Multitubular Gás/Gás	79 m ²
E-106	Multitubular Água/Gás	394 m ²
E-107	Multitubular Água/Gás	239 m ²
E-108	Multitubular Água/Gás	241 m ²
E-109	Multitubular Água/Gás	245 m ²
E-112	Multitubular Água/Gás	485 m ²
E-101-2	Multitubular Água/Gás	72,2 m ²
E-102-2	Multitubular Água/Gás	55,4 m ²
E-103-2	Multitubular Água/Gás	44,4 m ²

Tabela III.21 – Dimensionamento da Coluna Absorvedora - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Dimensões
T-100	Recheio	Diâmetro: 0,72m Altura do Recheio: 20,1m Altura da Coluna: 23,1m Pressão:70 bar

Tabela III.22 – Dimensionamento dos Reatores - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Dimensões
GBR-100	Reator de Gibbs	Diâmetro: 1,36m Altura: 9,50m Pressão: 1 bar
Metanol	Reator de Gibbs	Diâmetro: 0,41m Altura: 2,82m Pressão: 70 bar
Ajuste	Reator de Gibbs	Diâmetro: 0,35m Altura: 2,45m Pressão: 70,5 bar
CRV-100	Reator de Gibbs	Diâmetro: 0,91m Altura: 6,36m Pressão: 1 bar

Tabela III.23 – Dimensionamento da Coluna de Adsorção - Alternativa 2

Equipamento	Tipo	Dimensões
X-100	Peneira Molecular 13X	N ₂ 1 – Diâmetro: 1.55m Altura: 6,58m N ₂ 2 – Diâmetro: 1.48m Altura: 6,3m

III.5.2. Cálculo de CAPEX

A partir do dimensionamento realizado e com o auxílio da planilha CAPCOST (Turton et al., 2009), os valores de custo de módulo foram calculados, para cada um dos equipamentos principais do processo, e o CAPEX, para cada alternativa. Os resultados são apresentados na Tabela III.24.

Tabela III.24 – Custo dos Equipamentos e CAPEX

Equipamentos	Custo Total do Módulo (milhões US\$)	
	Bi-Reforma + EOR (Alternativa 1)	Reforma Seca + EOR (Alternativa 2)
Compressores, turbinas e bombas	16,94	22,21
Drives	3,52	3,48
Trocadores de Calor	3,00	3,27
Vasos	0,66	0,49

Reatores	0,28	0,45
Coluna de absorção	0,32	0,32
Coluna de adsorção	0,44	1,92
CAPEX Total	25,16	32,14

III.5.3. Cálculo de OPEX

O cálculo do OPEX envolve fatores como o custo de mão de obra, matéria prima, utilidades e tratamento de efluentes. No presente trabalho, os custos com tratamento de efluentes (C_{WT}) não foram considerados, pois os vasos de separação do condicionamento do gás para a síntese de metanol produzem água já especificada para o descarte no mar, e os demais custos são detalhados a seguir.

Custo de mão de obra (C_{OL}):

Esse custo é estimado de acordo com o número de equipamentos, sendo considerado como salário base o valor de U\$\$136.363/ano. O número de operadores é calculado com a Equação III.1 (TURTON et al, 2009).

$$N_{OP} = 4,5 \cdot (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{eq})^{0,5} \quad \text{Eq. III.1}$$

onde P é número de etapas de processamento que envolve a manipulação de sólidos particulados (para o trabalho em questão, $P=0$), e N_{eq} é número total de equipamentos da planta (considerando apenas compressores, trocadores de calor e torres).

Custo de matéria prima (C_{RM}):

Considerando-se o preço do GN condicionado no valor de U\$\$ 16/GJ, adotou-se no presente trabalho o custo do GN bruto como metade daquele, U\$\$ 8/GJ. O preço do insumo Carbonato de Propileno utilizado para a reposição de perdas durante a operação do processo foi estimado em U\$\$ 1,19/kg (ALIBABA, 2014), Como insumos adicionais, considerou-se: (i) a peneira molecular 13X (U\$\$ 1,60/kg – ALIBABA, 2014), a qual deve ser trocada uma vez durante o tempo de vida do projeto (consideração para estimativa inicial), (ii) o catalisador utilizado nas reações (U\$\$ 10/kg - ALIBABA, 2014), e (iii) a

água dessalinizada para a reação de reforma a vapor e WGS (U\$\$ 0,25/m³ - WATER DESALINATION REPORT, 2011).

Custo de utilidades (C_{UT}):

Com relação ao custo de utilidades, o principal contribuinte para esse item é a energia elétrica para o acionamento de bombas, compressores, e aquecimento para a geração de vapor d'água necessário às reações. Kabouk et al (2011) estimaram o preço da energia elétrica em ambiente *offshore* em 0,154 US\$/kWh, sendo adotado no presente trabalho. Como a água utilizada para resfriamento é advinda do mar, o seu custo foi desprezado.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela III.25.

Tabela III.25 – Custo Operacional (OPEX)

Custos Operacionais	Preço (milhões US\$/ano)	
	Bi-Reforma (Alternativa 1)	Reforma Seca (Alternativa 2)
Matéria-Prima	15,93	15,92
Utilidades	79,13	60,20
Mão de Obra	0,41	0,68
OPEX Total	122,57	101,19

III.5.4. Receita de Vendas

Com relação à receita de vendas, leva-se em consideração a soma das vendas do metanol (U\$\$ 0,81/kg – ALIBABA, 2014) e do GN especificado (U\$\$ 16/GJ – FIRJAN, 2013) produzidos. Além disso, é somada como receita a receita antecipada de barris de óleo (*early-EOR*), considerando-se que para cada tonelada de CO₂ reinjetada, 2 barris de óleo são produzidos e vendidos (U\$\$118,94 – ANP, 2014).

O custo de venda é calculado com base no preço de mercado para cada produto e na sua taxa de produção. Os resultados são apresentados na Tabela III.26.

Tabela III.26 – Preço de Vendas

Item de Receita	Vendas (milhões US\$/ano)	
	Bi-Reforma + EOR (Alternativa 1)	Reforma Seca + EOR (Alternativa 2)
GN	7,91	7,92
CO ₂ para EOR	14,11	13,99
Metanol	122,88	29,54
Receita Total	144,9	51,45

III.5.5. Comparação entre os processos

Os resultados de CAPEX, OPEX e Vendas são resumidos no da Figura III.6.

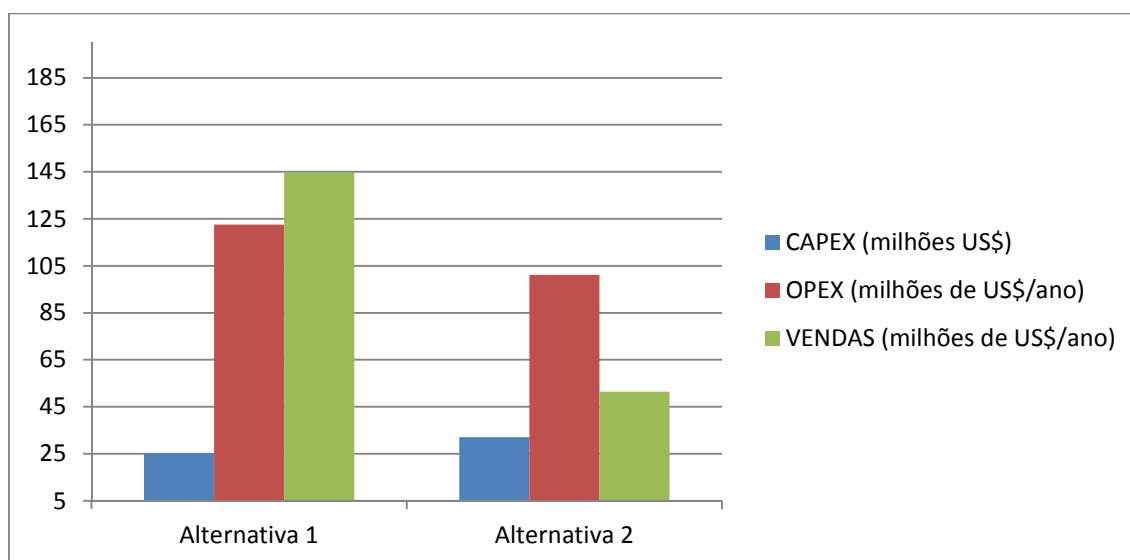


Figura III.6 – Comparação econômica entre processos

Compressores, turbinas e bombas são responsáveis pela maior parcela do custo de CAPEX. Dessa forma, o CAPEX da Alternativa 2 (Reforma Seca + EOR) é maior quando comparado ao da Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR), principalmente porque a Alternativa 2 requer mais etapas de compressão.

Por outro lado, o OPEX da Alternativa 1 é maior do que o da Alternativa 2. Os custos com matéria prima e mão de obra são similares. Os custos com utilidades são responsáveis pela maior parcela do OPEX de ambos os processos. No entanto, a Alternativa 1 requer uma grande quantidade de energia devido ao reator GBR-100, o que eleva o custo operacional.

Tratando-se do custo de vendas, a Figura III.6 indica que a Alternativa 1 possui um maior retorno econômico. Isso acontece uma vez que esse processo produz metanol (17905 kg/h) em uma quantidade 4 vezes maior comparada à Alternativa 2.

III.5.6. Resultados da Avaliação Ambiental

O algoritmo WAR foi empregado para quantificar o impacto ambiental dos processos, medido em PEI por unidade de tempo. As vazões mássicas e as composições obtidas a partir da simulação em ASPEN HYSYS foram utilizadas para os cálculos realizados pelo WAR, sendo os resultados apresentados na Figura III.7.

Para ambos os processos, o potencial de oxidação fotoquímica (PCOP) foi a categoria que mais contribuiu para o PEI, seguida pelo potencial de toxicidade para o homem por ingestão (HTPI) e potencial de toxicidade terrestre (TTP). Isto ocorreu devido ao fato do metanol possuir altos *scores* para essas categorias. Comparando o impacto total para esses processos, a Alternativa 1 possui um menor impacto (868 PEI/hr) comparado a Alternativa 2 (1661 PEI/hr).

Outra conclusão é o fato que a taxa de geração de impacto, \hat{I}_{gen} , foi negativa para a Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR) e positiva para a Alternativa 2 (Reforma Seca + EOR). Conseqüentemente, a Alternativa 1 apresenta uma melhor performance ambiental quando comparada a Alternativa 2.

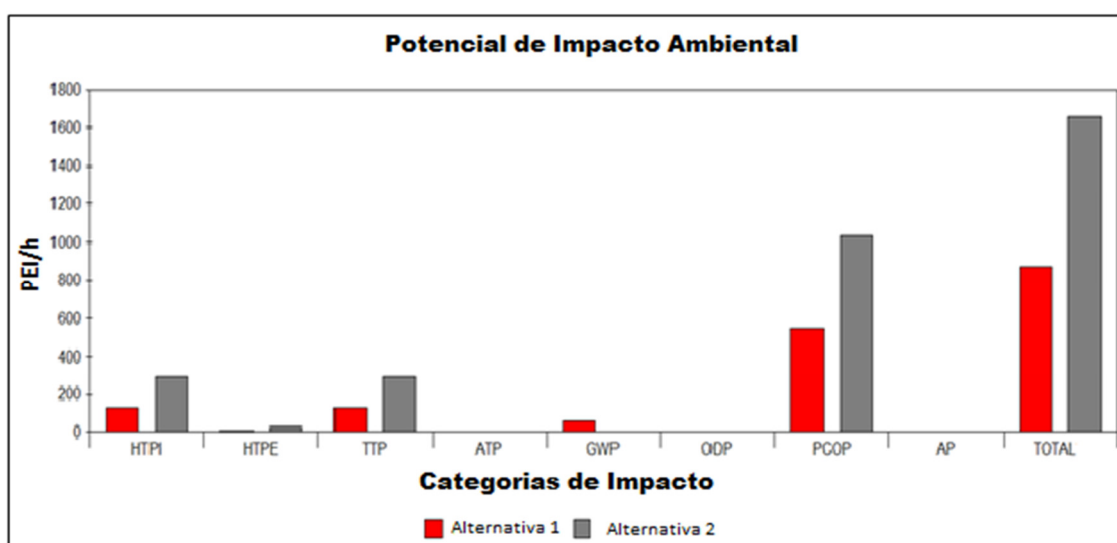


Figura III.7 – Potencial de Impacto Ambiental para as Alternativas 1 e 2

Capítulo IV – Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR): Fluxogramas de Processos e Resultados de Simulação

A viabilidade de produção de metanol faz com que seja possível agregar valor ao CO₂, além da produção de metanol facilitar a logística de transporte do produto final. Dessa forma, buscou-se estudar a viabilidade e avaliar comparativamente uma alternativa sem a etapa de EOR, utilizando como base o melhor processo segundo resultados apresentados no Capítulo III, a Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR).

O fluxograma da Alternativa 1 foi utilizado como base para a proposição da Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR), sendo removida a etapa de compressão para EOR e realizadas melhorias no fluxograma para melhor eficiência energética, adotando-se as mesmas premissas de projeto utilizadas para o desenvolvimento das Alternativas 1 e 2

IV.1. Fluxograma de Processo da Alternativa 3

Na Alternativa 3, a absorção física com CP é utilizada para atingir a especificação do GN, e, posteriormente, todo CO₂ absorvido juntamente com hidrocarbonetos residuais são direcionados para a etapa de conversão química via reforma a vapor e seca (Bi-Reforma) para formação do GS, matéria prima para a síntese de metanol.

Inicialmente, a absorção física em CP ocorre de forma idêntica às Alternativas 1 e 2, ajustando-se a vazão para atingir a razão estequiométrica necessária (1:1 de CH₄ e CO₂) para a etapa de conversão. A nova simulação da etapa de conversão realizada para a proposição da Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR) é apresentada na Figura IV.1 pelo fluxograma parcial desse processo.

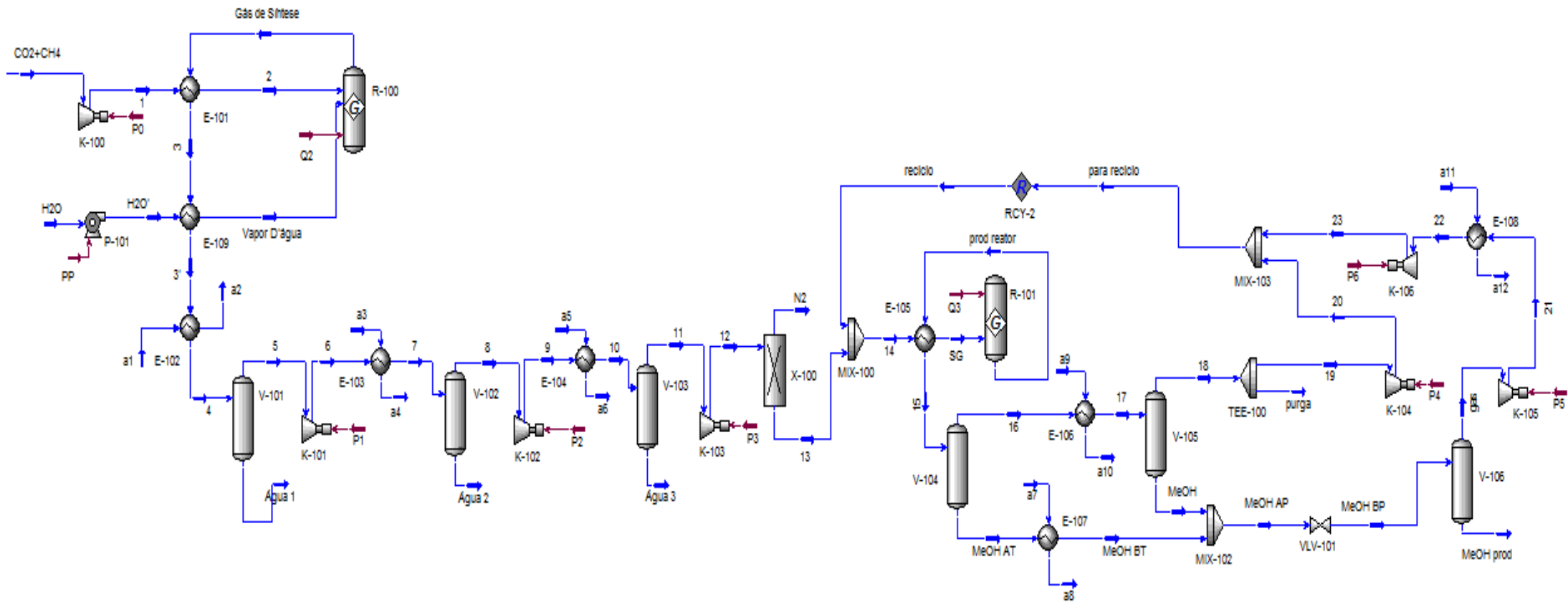


Figura IV.1 - Fluxograma parcial da Alternativa 3 – Bi-Reforma e Produção de Metanol

Nessa nova alternativa, a corrente “CO₂ + CH₄” é direcionada inteiramente para a etapa de conversão química. A corrente é pressurizada no compressor K-100 e passa pelo trocador E-101 de forma a trocar energia com a corrente de saída do reator R-100, onde ambas as reformas, a vapor e seca, ocorrem. Este reator opera a 900 °C e 5 bar. Ao mesmo tempo, vapor d’água é adicionado a uma vazão de 19,82 t/h (razão H₂O/CH₄ aproximadamente igual a 3,5).

Depois da reação, a corrente “Gás de Síntese” é resfriada pelas correntes de entrada do reator e segue para uma sequência de compressores, trocadores de calor, e vasos de pressão, para que a água seja eliminada e a corrente pressurizada a 70 bar para a síntese de metanol. Além disso, antes da síntese de metanol o nitrogênio é removido, de forma similar à adotada nas Alternativas 1 e 2.

O reator de síntese do metanol (R-101) opera a 260°C e 70 bar, sendo a sua corrente de alimentação aquecida pela corrente de produto (corrente “prod reator”). A corrente “prod reator” é então resfriada e segue para o V-104, um vaso do tipo *flash* a alta pressão. O produto líquido deste vaso é resfriado e despressurizado, seguindo para o vaso de recuperação de metanol (V-106). O produto gasoso, que também é resfriado, segue para o vaso V-105.

Com relação ao V-105, o produto em fase líquida é adicionado ao produto líquido do V-104, sendo enviado para recuperação de metanol. Por sua vez, a fase gasosa recuperada é levemente pressurizada por K-104, retornando para o reator de metanol. Essa disposição de equipamentos possibilita a manutenção da pressão na corrente de ciclo do reator, não sendo necessários grandes custos com compressores.

Por fim, a corrente do produto gasoso do vaso de recuperação de metanol (V-106), composta por hidrocarbonetos leves, é pressurizada em dois estágios (K-105/6), havendo refrigeração provida pelo trocador E-108. Essa corrente é, então, reciclada para o reator de metanol com o objetivo de aumento da produção final de metanol.

IV.2. Resultados da Simulação da Alternativa 3

Os principais resultados dos balanços de massa da Alternativa 3, Bi-Reforma sem EOR, encontram-se resumidos na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Principais resultados da Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR)

Resultado	Gás Natural Pobre	Gás de Síntese	MeOH prod
Vazão volumétrica (m ³ /h)	248,7	74450	45,72
Vazão mássica (kg/h)	13190	48300	36570
Composição (% mol)			
CH ₄	90,19	1,10	0,20
CO ₂	1,67	3,7	5,12
C ₂ H ₆	3,31	-	-
C ₃ H ₈	0,63	-	-
N ₂	4,20	0,0421	-
CO	-	28,31	-
H ₂	-	57,09	-
H ₂ O	-	9,70	2,75
CH ₃ OH	-	-	91,90

IV.3. Avaliação Econômica da Alternativa 3

IV.3.1. Dimensionamento da Alternativa 3

O dimensionamento dos equipamentos foi realizado com base nos procedimentos descritos na literatura (CAMPBELL, 2004; TURTON et al, 2009), detalhados no APÊNDICE A. Os resultados do dimensionamento dos compressores, bombas, vasos, trocadores de calor, coluna de absorção e adsorção e reatores para a Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR) encontram-se descritos nas Tabelas IV.2 a IV.9.

Tabela IV.2 – Dimensionamento dos Compressores - Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Potência
K-100	Centrífugo	958 kW
K-101	Centrífugo	4188 kW
K-102	Alternativo	4187 kW
K-103	Alternativo	1731 kW

K-104	Alternativo	100 kW
K-105	Alternativo	82 kW
K-106	Alternativo	63,3 Kw

Tabela IV.3 – Dimensionamento das Bombas - Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Potência
P-100	Centrífuga	937 kW
P-101	Alternativa	3,27 kW

Tabela IV.4 – Dimensionamento dos Drives - Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Potência
D-100	Elétrico	958 kW
D-101	Elétrico	4188 kW
D-102	Elétrico	4187 kW
D-103	Elétrico	1731 kW
D-104	Elétrico	100 kW
D-105	Elétrico	82 kW
D-106	Elétrico	63,3 kW
D-100-P	Elétrico	937 kW
D-101-P	Elétrico	3,27 kW

Tabela IV.5 – Dimensionamento de Vasos - Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Dimensões
V-100	Vertical	Diâmetro: 2,69m Altura: 10,78m Pressão: 2,0 bar
V-101	Vertical	Diâmetro: 0,69m Altura: 2,75m Pressão: 5,0 bar
V-102	Vertical	Diâmetro: 0,26m Altura: 1,05m Pressão: 14,5 bar
V-103	Vertical	Diâmetro: 0,18m Altura: 0,73m Pressão: 43,0 bar
V-104	Vertical	Diâmetro: 1,14m Altura: 4,58m Pressão: 70,0 bar
V-105	Vertical	Diâmetro: 1,07m Altura: 4,30m Pressão: 69,5 bar
V-106	Vertical	Diâmetro: 1,34m Altura: 5,37m Pressão: 10,0 bar

Tabela IV.6 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor- Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Área de troca térmica
E-101	Multitubular Gás/Gás	416,9 m ²
E-102	Multitubular Água/Gás	276,9 m ²
E-103	Multitubular Água/Gás	377,2 m ²
E-104	Multitubular Água/Gás	240 m ²
E-105	Multitubular Gás/Gás	2549,3 m ²
E-106	Multitubular Água/Gás	960 m ²
E-107	Multitubular Água/Gás	122,3 m ²
E-108	Multitubular Água/Gás	5,1 m ²
E-109	Multitubular Água/Gás	5800 m ²

Tabela IV.7 – Dimensionamento da Coluna de Absorção - Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Dimensões
T-100	Recheio	Diâmetro: 0,72m Altura do recheio: 20,1m Altura da coluna: 23,1m Pressão:70 bar

Tabela IV.8 – Dimensionamento dos Reatores - Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Dimensões
R-100	Reator de Gibbs	Diâmetro: 1,28m Altura: 9,00m Pressão: 5 bar
R-101	Reator de Gibbs	Diâmetro: 0,69m Altura: 4,82m Pressão: 70 bar

Tabela IV.9 – Dimensionamento da Coluna de Adsorção - Alternativa 3

Equipamento	Tipo	Dimensões
X-100	Peneira Molecular 13X	N ₂ 1 – Diâmetro: 1,58m Altura: 7,1m N ₂ 2 – Diâmetro: 1,50m Altura: 6,75m

IV.3.2. Cálculo de CAPEX da Alternativa 3

A partir do dimensionamento realizado e com o auxílio da planilha CAPCOST (TURTON et al., 2009), calculou-se os valores de custo de módulo, para cada um dos equipamentos principais do processo, e o CAPEX. Os resultados são ilustrados na Tabela IV.10.

Tabela IV.10 – Custo dos Equipamentos e CAPEX - Alternativa 3
Bi-Reforma sem EOR

Equipamentos	Custo Total do Módulo (milhões US\$)
Compressores e drivers, bombas	14,85
Trocadores de Calor	6,08
Vasos	0,81
Reatores	0,38
Coluna de absorção	0,32
Coluna de adsorção	2,12
CAPEX Total	24,56

IV.3.3. Cálculo de OPEX da Alternativa 3

Para o cálculo do OPEX, foi utilizado o mesmo método e os mesmos custos de insumos adotados para as Alternativas 1 e 2. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela IV.11.

Tabela IV.11 – Custo Operacional (OPEX) – Alternativa 3 Bi-Reforma sem EOR

Itens de Custo Operacional	Preço (milhões US\$/ano)
Matéria-Prima	15,96
Utilidades	85,01
Mão de Obra	0,41
OPEX Total	129,73

IV.3.4. Receita de Vendas da Alternativa 3

A receita de venda é calculada com base no preço de mercado para cada produto e na sua taxa de produção. Os resultados são apresentados na Tabela IV.12.

Tabela IV.12 – Preço de Vendas – Alternativa 3 Bi-Reforma sem EOR

Itens de Receita	Receitas (milhões US\$/ano)
GN	7,91
Metanol	229,23
Receita Total	237,14

IV.3.5. Comparação entre Alternativas 1, 2 e 3

Os resultados de CAPEX, OPEX e Vendas da três alternativas propostas neste trabalho são resumidos no gráfico da Figura IV.2.

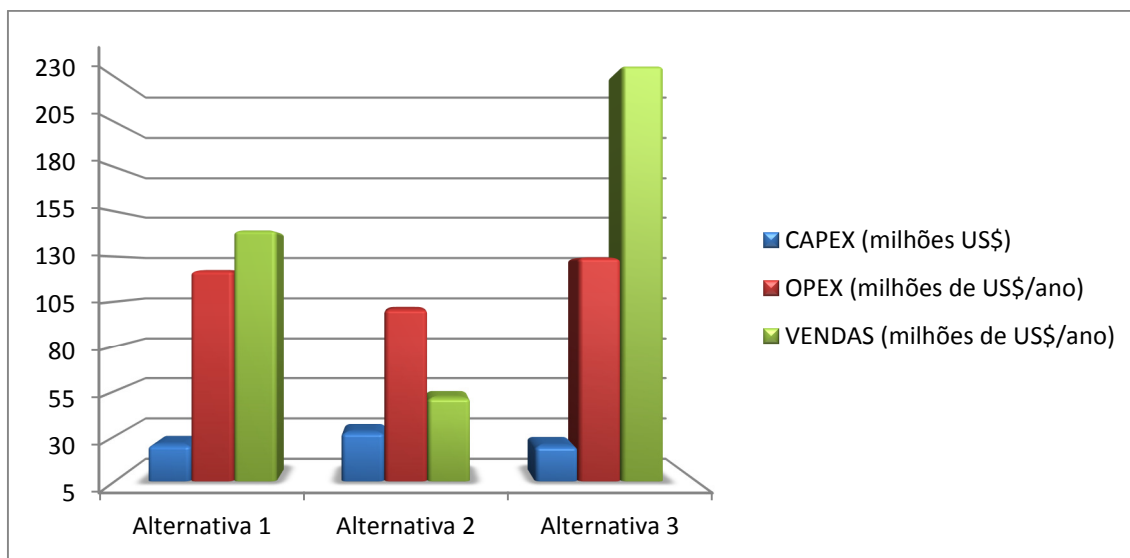


Figura IV.2 – Comparação econômica entre as três alternativas

A análise comparativa entre as Alternativas 1 (Bi-Reforma + EOR) e 2 (Reforma Seca + EOR) já fora realizada anteriormente, concluindo-se que a Alternativa 1 era aquela que possuía viabilidade econômica devido às vendas dos produtos finais. Com relação a Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR), os custos de CAPEX e OPEX foram praticamente os mesmos da Alternativa 1. Apesar da eliminação dos gastos com compressão na etapa de EOR, houve um aumento significativo nos gastos com trocadores de calor, além do custo com utilidades e demais itens relativos à etapa de reação (reatores, catalisadores, etc).

No entanto, o total direcionamento do CO₂ capturado para a produção de metanol aumentou de forma significativa a receita de vendas, tornando a Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR), além de viável economicamente, mais vantajosa quando comparada à Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR), da qual seu fluxograma foi derivado.

Logo, com relação à análise econômica, não se justifica a escolha da Alternativa 3 pela diminuição de custos como o CAPEX e OPEX, mas sim pela maior receita obtida com venda de GN e metanol.

A Tabela IV.13 apresenta os valores de VPL para as alternativas, considerando uma taxa de desconto de 15%. Observa-se a maior viabilidade econômica da Alternativa 3, a qual apresenta o maior valor para o VPL.

Tabela IV.13 – VPL das Alternativas 1,2 e 3

Alternativa de Processo	VPL (milhões US\$)
1	82,73
2	-256,97
3	477,46

IV.4. Avaliação Ambiental da Alternativa 3

O algoritmo WAR foi empregado para quantificar o impacto ambiental da Alternativa 3, medido em PEI por unidade de tempo. Os resultados são comparados ao desempenho das Alternativas 1 e 2 na Figura IV.3. Observa-se que a Alternativa 1 ainda possui a menor taxa de geração de impacto, apresentando um valor mais negativo que a Alternativa 3, i.e., a alternativa que considera a re-injeção de CO₂ em campos maduros seria mais favorável ambientalmente do que aquela que considera a destinação de CO₂ exclusivamente para a produção de metanol.

No entanto, destaca-se que o algoritmo WAR considera o metanol como pontuando para impacto ambiental em todas as categorias, mesmo sendo um produto final, enquanto que o CO₂ pontua quase que exclusivamente na categoria de aquecimento global. Consequentemente, o WAR penaliza a maior produção de metanol obtida na Alternativa 3. Adicionalmente, a Alternativa 3 também apresenta uma taxa de geração de impacto negativa, ou seja, também contribui para o meio ambiente, mesmo que em menor escala que a Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR).

É relevante o fato de metanol ser uma *commodity* química que, pela tecnologia clássica, é produzida a partir de GN. Ao se produzir metanol por reforma seca, reduz-se impacto de esgotamento de reservas e emissões de CO₂ a essas

associadas. Portanto, em uma perspectiva de ciclo de vida, o aumento de produção de metanol *offshore* por reforma seca tem impactos ambientais positivos não quantificados pelo algoritmo WAR.

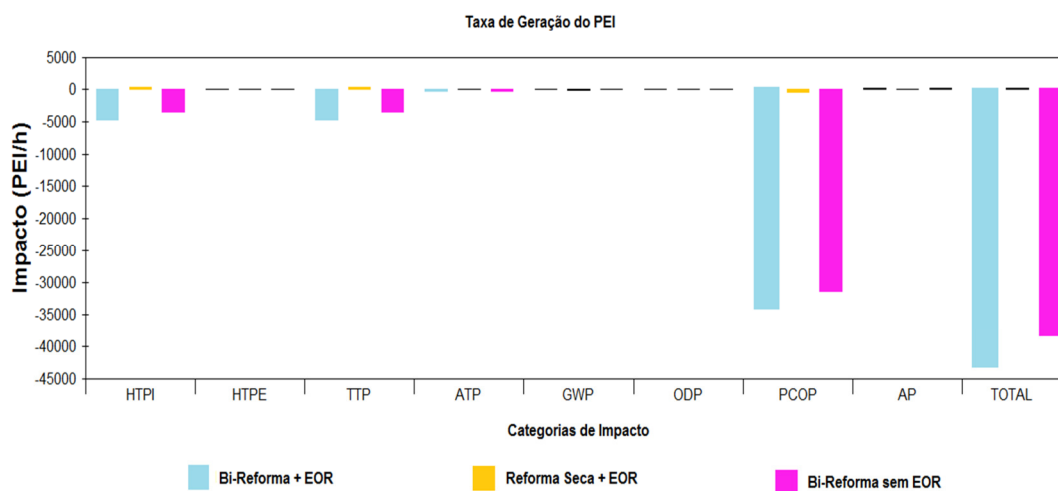


Figura IV.3 – Taxa de geração de impacto ambiental para as Alternativas 1, 2 e 3

Capítulo V – Modelos de Superfícies de Resposta

Visto a viabilidade e relevância da utilização da Reforma Seca como via de conversão química do CO₂ para produção *offshore* de metanol, estudou-se esta reação para o desenvolvimento de modelos empíricos de índices de desempenho químico.

Seguindo a metodologia para a obtenção de modelos empíricos a partir do método de Superfície de Resposta, após a definição do sistema determinou-se as respostas de interesse; i.e., os índices de desempenho químico, e os fatores de entrada de maior influência nessas respostas.

Em seguida, realizaram-se os pseudo-experimentos através de baterias de simulações em ambiente HYSYS, alterando-se as condições da reação, a fim de realizar a proposição da estrutura dos modelos dos índices de desempenho. Para isso, foram propostas superfícies de respostas, iniciando a busca por superfícies simples, lineares, aumentando a complexidade da estrutura do modelo até que o mesmo se adequasse às respostas.

Para a obtenção dos parâmetros, foi utilizado o *software Multi-Factor Surface Response Linear Modeling: Statistical Analysis & Inference* (“SURFACE-RESPO-f”) desenvolvido em MATLAB pelo Laboratório H2CIN da Escola de Química da URFJ (DE MEDEIROS e ARAÚJO, 2014). Também foi possível realizar análises estatísticas para a observação da adequação do modelo utilizando-se as seguintes ferramentas estatísticas: comparação entre os valores de S_R^2 dos modelos, respostas observadas versus respostas previstas, intervalos de confiança 95% em valor relativo e absoluto de parâmetros e respostas corretos e histograma de resíduos. Vale ressaltar que o *software* também viabiliza a obtenção da matriz de variância-covariâncias de respostas estimadas. No entanto, devido à grande quantidade de pontos experimentais, não foi possível uma visualização gráfica clara da mesma.

A fim de não estender exhaustivamente este tópico, serão apresentados os resultados dos modelos finais para cada um dos itens de desempenho propostos. Ressalta-se que para alcançar estes resultados finais foi realizada uma extensa busca por modelos candidatos, iniciando-se pela proposição de estruturas simples, sendo observada a adequação dos mesmos com o intuito

de auxiliar na decisão entre iniciar a proposição de uma nova estrutura mais complexa ou concluir a busca por um modelo mais adequado.

V.1. Seleção de Fatores de Entrada e Respostas

A etapa de conversão química via Reforma Seca pode ser afetada por diversos fatores, entre eles temperatura, pressão e proporção de reagentes. Foi observado por simulações sucessivas que estes fatores são aqueles que mais influenciam a ocorrência da reação de reforma. Dessa forma, a fim de se otimizar esta etapa do processo, escolheram-se esses fatores de entrada para analisar as respostas, representadas por índices de desempenho químico.

Quanto à proporção de reagentes, destaca-se que foi dada maior importância à proporção de vapor d'água inserido no sistema, uma vez que é este vapor que possibilita a ocorrência da Bi-Reforma. Não só a proporção de reagentes, mas também a temperatura e a pressão são variáveis que podem ser livremente manipuladas, ou seja, há a flexibilidade de alteração destes fatores no fluxograma de processo proposto.

Tratando-se das respostas observadas durante a alteração dos fatores de entrada, foram escolhidos três itens de desempenho químico para se buscar um alto rendimento e conversão dos reagentes em GS com razão entre H_2 e CO necessária para produção de metanol. Dessa forma, observou-se a conversão dos principais reagentes da reforma (CH_4 e CO_2), além da produção e composição de GS alcançada pela alteração dos fatores de entrada.

V.1.1. Fatores de Entrada

✓ Temperatura (F1)

Sabe-se que reações de reforma são endotérmicas e necessitam de grande quantidade de energia para que ocorram. Em baixas temperaturas, durante as reformas, sejam elas seca ou combinada com vapor d'água, a conversão de CH_4 e CO_2 pode possuir valores negativos, além de ser produzida uma baixa quantidade de GS, obtida a partir da reforma de outros hidrocarbonetos presentes no gás. Logo, o aumento da temperatura favorece a reação no sentido de produção de GS.

No entanto, este aumento de temperatura não pode ser realizado deliberadamente, uma vez que é sabido que temperaturas extremamente altas inviabilizam a ocorrência das reações de reforma, devido à desativação do catalisador, mesmo durante a Bi-Reforma, onde a adição de vapor d'água minimiza este efeito. Além disso, no caso em questão, o aumento da temperatura não apresenta uma relação direta com a relação entre H_2 e CO esperada no GS.

Sendo assim, considerando estes aspectos, e também as faixas previstas pela literatura, foram estudados 8 níveis, igualmente espaçados, sendo eles: 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C.

✓ **Pressão (F2)**

Além da temperatura, outro fator influenciador da reforma é a pressão do sistema durante a reação. Apesar de esperar-se que a temperatura seja o fator que, quando modificado, provoca alterações mais expressivas nos resultados, a pressão também é um fator importante quando observada a conversão dos reagentes, principalmente quando a temperatura do sistema não é extremamente alta.

Sabe-se que a diminuição da pressão do sistema favorece a reação para obtenção de GS, como previsto pelo princípio de *Le Chatelier*. No entanto, é preciso atentar-se para o fato que reações ocorridas em pressões extremamente baixas são tecnicamente inviáveis, ou, no mínimo, altamente custosas.

Tendo em vista essas observações, estipularam-se 8 níveis igualmente espaçados do fator de entrada "pressão": 1 bar, 3 bar, 5 bar, 7 bar, 9 bar, 11 bar, 13 bar e 15 bar.

✓ **Razão H_2O/CH_4 (F3)**

Um terceiro fator determinante para a reação de reforma é a razão entre as vazões molares do vapor d'água inserido no sistema e do CH_4 reagente. Existem estudos presentes na literatura (CAÑETE et al., 2015) sobre a variação da relação entre o CH_4 e CO_2 na corrente de entrada do reator. No entanto, tendo como foco o estudo da adição de vapor à reforma seca (Bi-

Reforma), o presente estudo manteve fixa esta relação (1:1), analisando como o aumento da vazão de vapor influenciaria os resultados.

A vazão de vapor d'água adicionada é bastante significativa para a diminuição da ocorrência de desativação dos catalisadores e para a conversão dos reagentes. Além disso, a razão H_2O/CH_4 possui extrema relevância uma vez que é um grande influenciador da razão entre H_2 e CO presentes no GS. A razão entre H_2 e CO no GS é um aspecto de interesse neste estudo, uma vez que se busca a produção de metanol como produto final a partir do gás síntese como matéria prima.

Desta forma, analisaram-se também 8 níveis deste fator de entrada, estabelecido pela unidade (mol/mol): 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 ; 3,0 ; 3,5 e 4,0.

V.1.2. Respostas

✓ Razão H_2/CO (Y1)

Avaliou-se a relação estequiométrica entre o hidrogênio e o monóxido de carbono no GS produzido na reforma. A resposta Y1 é expressa de acordo com a Equação V.1.

$$Y1 = \left(\frac{H_2 \text{ prod}}{CO \text{ prod}} \right) \quad \text{Equação V.1}$$

onde,

$Y1$ = razão entre os componentes do GS produzido (mol/mol),

$H_2 \text{ prod}$ = vazão molar de hidrogênio no produto de reação (mol/h),

$CO \text{ prod}$ = vazão molar de monóxido de carbono no produto de reação (mol/h).

✓ Rendimento GS/GN (Y2)

A quantidade de GS produzida com relação à carga dos reagentes $CH_4 + CO_2$ introduzidos no sistema também foi avaliada. Para isso, analisou-se como resposta o índice de rendimento para esta produção, sendo este expresso pela Equação V.2.

$$Y2 = \left(\frac{GS_{prod}}{GN_{carga}} \right) \quad \text{Equação V.2}$$

onde,

$Y2$ = rendimento de GS (kg/kg),

GS_{prod} = vazão mássica de GS ($H_2 + CO$) produzida (kg/h),

GN_{carga} = vazão mássica de $CH_4 + CO_2$ na carga do reator (kg/h),

✓ **Conversão $CH_4 + CO_2$ ($Y3$)**

Além do rendimento, também é relevante o estudo da conversão dos principais reagentes desta reforma (i.e., aqueles presentes em maiores quantidades), adotando-se o índice expresso na Equação V.3.

$$Y3 = \left(\frac{GN_{prod} - GN_{carga}}{GN_{carga}} \right) \quad \text{Equação V.3}$$

onde,

$Y3$ = conversão dos reagentes principais ($CH_4 + CO_2$) (kg/kg),

GN_{prod} = vazão mássica de $CH_4 + CO_2$ na corrente de saída da reforma (kg/h),

GN_{carga} = vazão mássica de $CH_4 + CO_2$ na carga do reator (kg/h),

V.2. Análise dos Resultados dos Pseudo-Experimentos

Dados os fatores de entrada ($F1$, $F2$ e $F3$) e as respostas ($Y1$, $Y2$ e $Y3$) de interesse, foram geradas malhas de pontos de calibração a partir de 512 pontos experimentais, simulados em ambiente ASPEN HYSYS. Os pontos dos pseudo-experimentos e seus respectivos fatores de entrada e respostas são apresentados no APÊNDICE D.

A partir da obtenção e organização destes dados, foi realizada uma análise inicial de sensibilidade dos fatores, para observar a influência dos mesmos sobre as respostas do sistema. Elaborou-se a análise preliminar variando cada um dos fatores de entrada, mantendo fixos os demais em valores intermediários. Os resultados são apresentados nas Figuras V.1 a V.3.

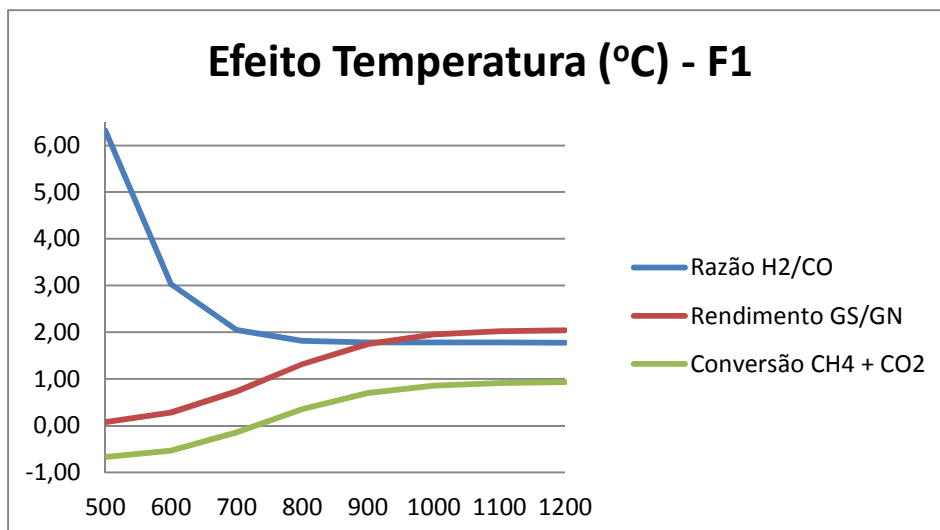


Figura V.1 – Efeito da temperatura (*F1*) sobre as respostas

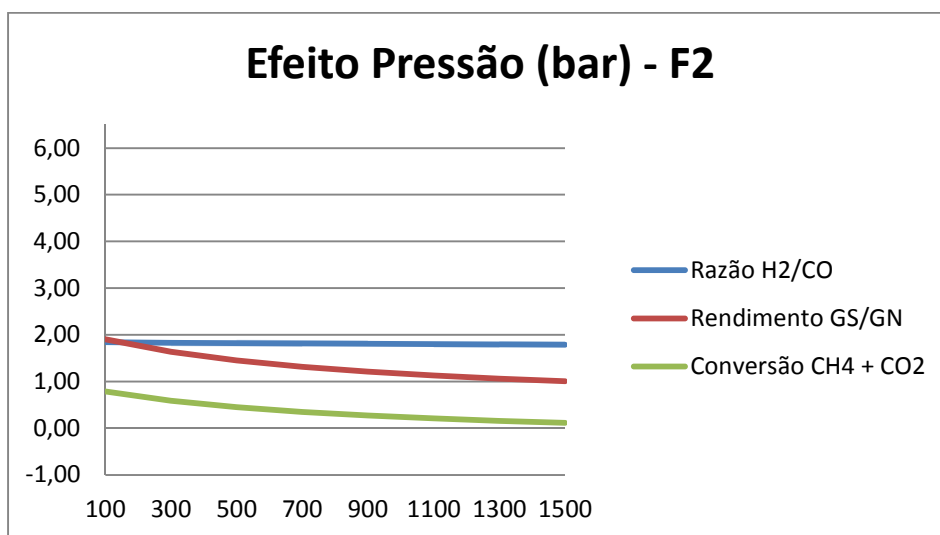


Figura V.2 – Efeito da pressão (*F2*) sobre as respostas

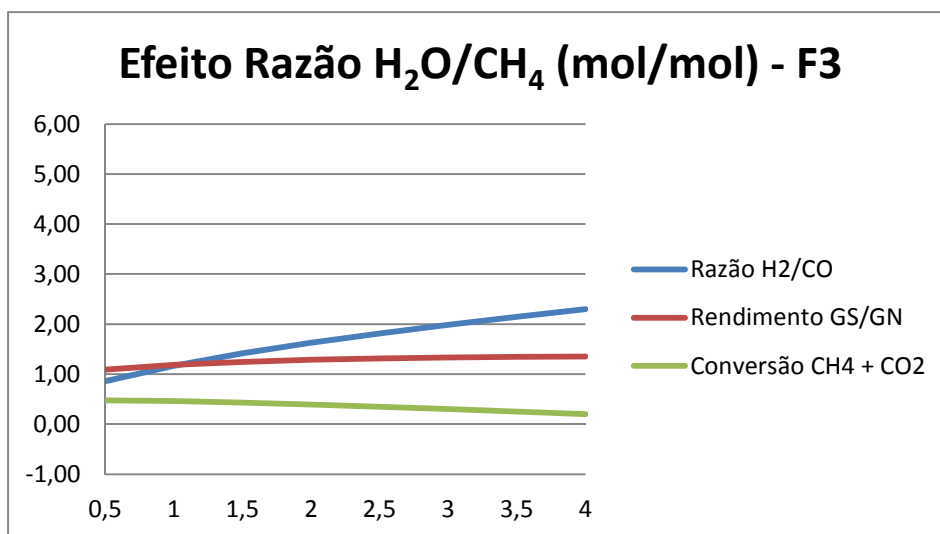


Figura V.3 – Efeito da razão H₂O/CH₄ (*F3*) sobre as respostas

Para a resposta *razão H₂/CO* (Y1), observou-se que a temperatura (F1) produz um efeito inverso no resultado, ou seja, o seu aumento causa uma diminuição dos valores da resposta, enquanto que a razão H₂O/CH₄ (F3) produz um efeito direto, onde o seu aumento ocasiona o aumento da resposta, devido a ocorrência da reação WGS. Com relação à pressão (F2), a mesma não possui muita influência nos resultados finais. Além disso, observa-se que a temperatura é o fator que possui maior influência dentro do espaço experimental avaliado, podendo ser considerada também bastante significativa a influência da razão H₂O/CH₄.

Para a resposta *rendimento GS/GN* (Y2), observou-se que a temperatura (F1) produz um efeito direto no resultado, em que seu aumento causa um aumento dos valores da resposta, uma vez que a reação de formação de GS é favorecida com o aumento da temperatura, enquanto que a pressão (F2) produz um efeito indireto, onde o seu aumento ocasiona a diminuição da resposta, o que era esperado de acordo com o princípio *de Le Chatelier*. Com relação à razão H₂O/CH₄ (F3), a mesma não possui muita influência nos resultados finais quando comparada aos outros fatores. Observa-se que a temperatura é o fator que possui maior influência dentro do espaço experimental avaliado, podendo ser considerada também bastante significativa a influência da pressão.

Para a resposta *conversão CH₄ + CO₂* (Y3), observou-se que a temperatura (F1) produz um efeito direto no resultado, em que seu aumento causa um aumento dos valores da resposta, enquanto que a pressão (F2) produz um efeito indireto, onde o seu aumento ocasiona a diminuição da resposta, pelos mesmos motivos apresentados para a resposta *rendimento GS/GN* (Y2). Com relação à razão H₂O/CH₄ (F3), a mesma não possui muita influência nos resultados finais quando comparada aos outros fatores, possuindo um efeito indireto com a resposta. Observa-se que a temperatura é o fator que possui maior influência dentro do espaço experimental avaliado, podendo ser considerada também bastante significativa a influência da pressão.

V.3. Desenvolvimento dos Modelos Empíricos: Proposição da Estrutura, Estimação de Parâmetros e Análise Estatística

Inicialmente, foram propostos modelos de superfície de respostas lineares e quadráticos para cada uma das respostas de interesse. No entanto, após a estimação dos parâmetros dos modelos e o estudo da adequação dos mesmos, estes se mostraram completamente incapazes de descrever o fenômeno observado. Assim, seguiu-se com a pesquisa de modelos de superfícies de resposta mais complexos, propondo novos candidatos, estimando seus parâmetros e estudando a adequação destes.

Com base na análise de sensibilidade das respostas, conclui-se que a temperatura (F_1) é o fator que mais influencia nos resultados. Logo, realizou-se uma busca direcionada para a proposição de um modelo que representasse a expressiva influência deste fator, ponderando-o de maneira que a influência deste se sobressaísse em relação à dos outros fatores.

Além disso, uma vez que os fatores apresentam valores absolutos com ordens de grandeza muito discrepantes entre si, avaliou-se a pertinência de desenvolver o modelo através da utilização da forma logarítmica, $x_i = \log(F_i)$. Essa avaliação foi feita para todas as respostas em questão.

V.3.1. Resposta Y1: razão H_2/CO

Uma vez observado que, além da relação estequiométrica entre os reagentes, o fator de maior influência para a resposta Y1 é a temperatura, após uma extensa análise de possíveis modelos de superfície de resposta candidatos para descrever o comportamento da razão dos componentes do GS de acordo com a alteração dos fatores estudados, com e sem a utilização da forma logarítmica, foi proposta a estrutura apresentada na Equação V.4.

$$Y(F_1, F_2, F_3) = \beta_0 + \beta_1 * F_1 + \beta_2 * F_2 + \beta_3 * F_3 + \beta_4 * F_1^2 + \beta_5 * F_1 * F_2 + \beta_6 * F_1 * F_3 + \beta_7 * F_1^3 + \beta_8 * F_1^2 * F_2 + \beta_9 * F_1^2 * F_3 + \beta_{10} * F_1^4 + \beta_{11} * F_1^3 * F_2 + \beta_{12} * F_1^3 * F_3 + \beta_{13} * \log(F_1) + \beta_{14} * \log(F_2) + \beta_{15} * \log(F_3) \quad \text{Eq. V.4}$$

A Tabela V.1 exibe os valores dos parâmetros do modelo proposto, seus desvios padrões, os limites de confiança inferior e superior, o respectivo teste de significância e o limite do mesmo e, por fim, a classificação da significância

do parâmetro. Uma vez que todos os parâmetros foram aprovados no teste de significância, todos permanecem no modelo para a superfície de resposta. Ressalta-se que este modelo é o que apresenta o menor valor de S_R^2 dentro os modelos candidatos: $S_R^2 = 0,05629$.

Tabela V.1 – Parâmetros de ajuste e teste de significância – Resposta Y1

Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite do Teste	Avaliação de Significância
β_0	8980,58	1,72e+03	5606,78	12354,4	27,352	3,8603	SIM
β_1	6,22352	1,31	3,65106	8,79598	22,594	3,8603	SIM
β_2	2,13073	0,354	1,43511	2,82636	36,218	3,8603	SIM
β_3	54,8578	1,42	52,075	57,6405	1500,2	3,8603	SIM
β_4	-0,00385022	0,000903	-0,00562531	-0,00207513	18,161	3,8603	SIM
β_5	-0,00520017	0,000987	-0,00713896	-0,00326139	27,771	3,8603	SIM
β_6	-0,134377	0,00395	-0,142133	-0,126622	1159	3,8603	SIM
β_7	1,35781e-06	3,65e-07	6,40981e-07	2,07463e-06	13,851	3,8603	SIM
β_8	4,13689e-06	8,96e-07	2,37626e-06	5,89752e-06	21,312	3,8603	SIM
β_9	0,000109125	3,58e-06	0,000102082	0,000116167	926,85	3,8603	SIM
β_{10}	-1,94042e-10	6,14e-11	-3,14697e-10	-7,3387e-11	9,9843	3,8603	SIM
β_{11}	-1,08608e-09	2,66e-10	-1,6078e-09	-5,64369e-10	16,729	3,8603	SIM
β_{12}	-2,931e-08	1,06e-09	-3,13968e-08	-2,72231e-08	761,49	3,8603	SIM
β_{13}	-1812	351	-2502,13	-1121,87	26,612	3,8603	SIM
β_{14}	0,133352	0,0345	0,0655952	0,201109	14,952	3,8603	SIM
β_{15}	0,330039	0,056	0,2201	0,439978	34,789	3,8603	SIM

A Figura V.4 mostra as respostas estimadas contra as respostas observadas. A linha diagonal tracejada representa a perfeita concordância entre os valores pseudo-experimentais e os calculados pelo modelo. Nota-se a adequação do modelo devido à boa dispersão dos pontos sobre a linha diagonal.

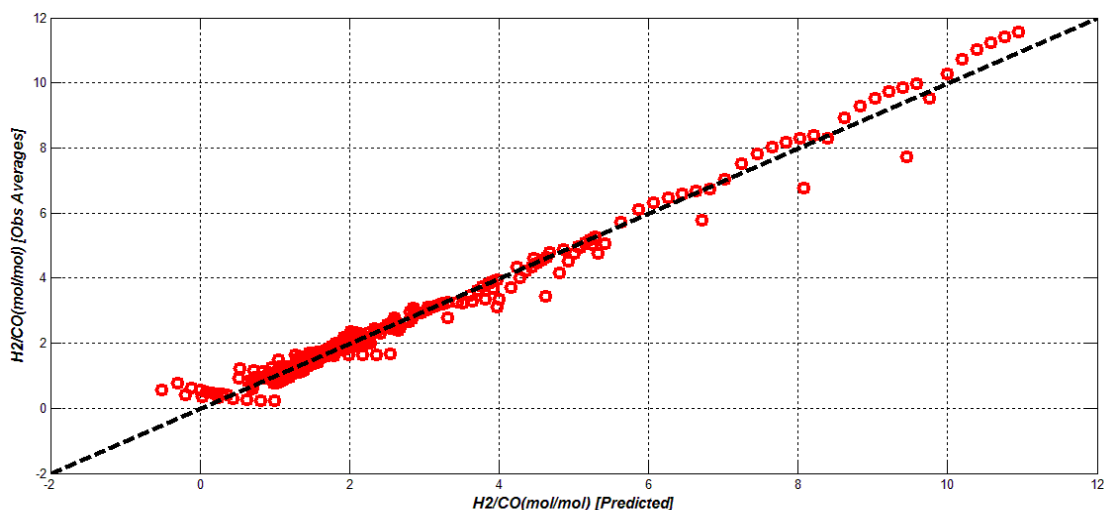


Figura V.4 – Respostas estimadas *versus* Respostas observadas – Resposta Y1

O histograma da Figura V.5 apresenta uma maior concentração de resíduos em torno de zero, indicando que, para o modelo proposto, as respostas preditas e as experimentais apresentam uma boa convergência. Além disso, o histograma mostrou-se com uma distribuição normal, ou seja, os resíduos estão bem distribuídos em torno de zero. Ambas as observações indicam a adequação do mesmo.

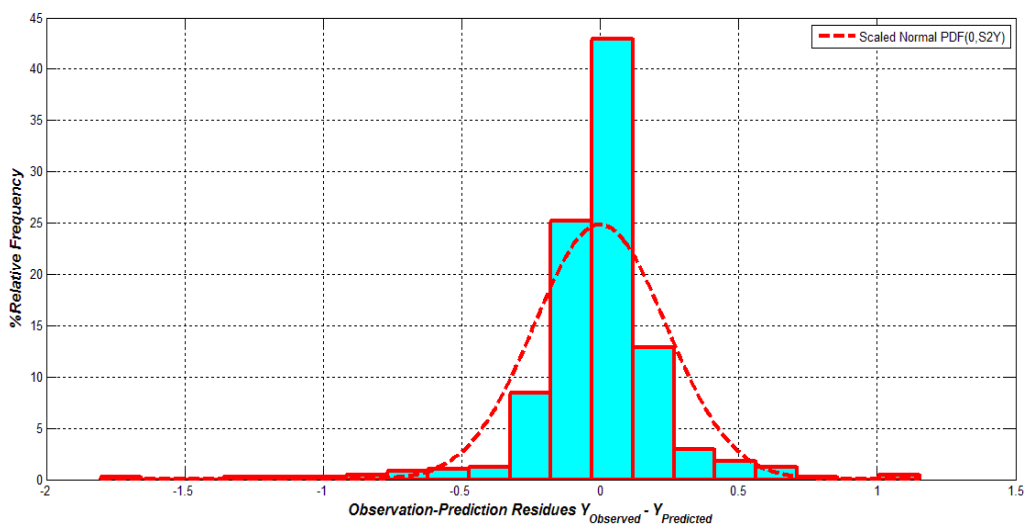


Figura V.5 – Histograma de Resíduos – Resposta Y1

Os limites relativo e absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos, apresentados respectivamente nas Figuras V.6 e V.7, também auxiliam na análise da adequação do modelo proposto, indicando o bom ajuste do mesmo. Pode ser visto que, apesar dos limites relativos apresentarem uma larga faixa de confiança, quando observados os limites absolutos, os valores estimados

dos parâmetros encontram-se entre os limites de confiança inferior e superior onde 95% estão corretos. Isso ocorre devido ao fato dos parâmetros possuírem valores muito pequenos, gerando incertezas relativas potencialmente grandes.

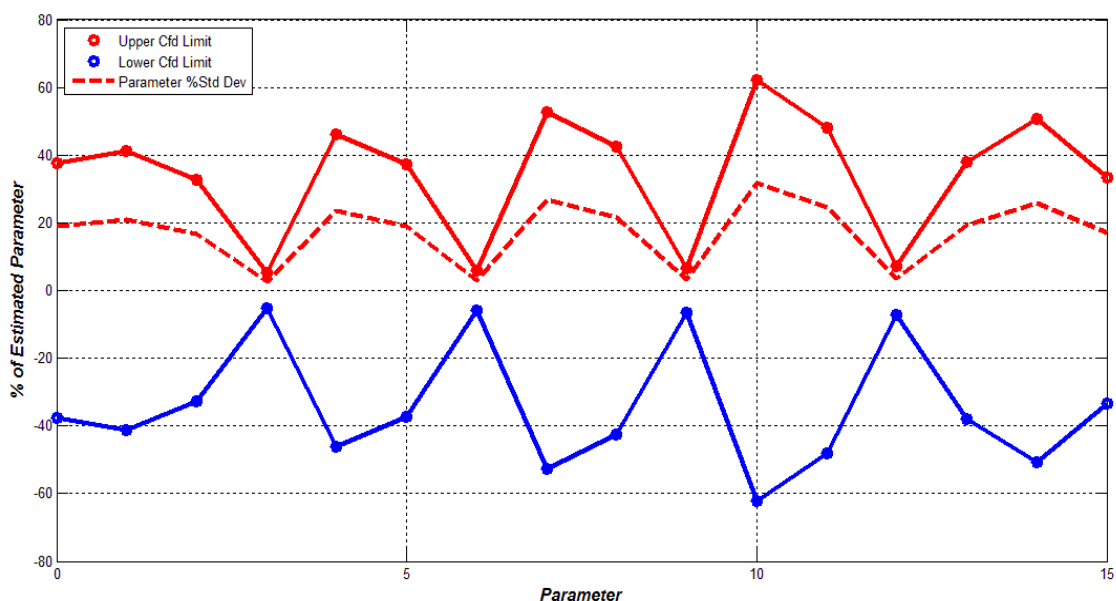


Figura V.6 – Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y1

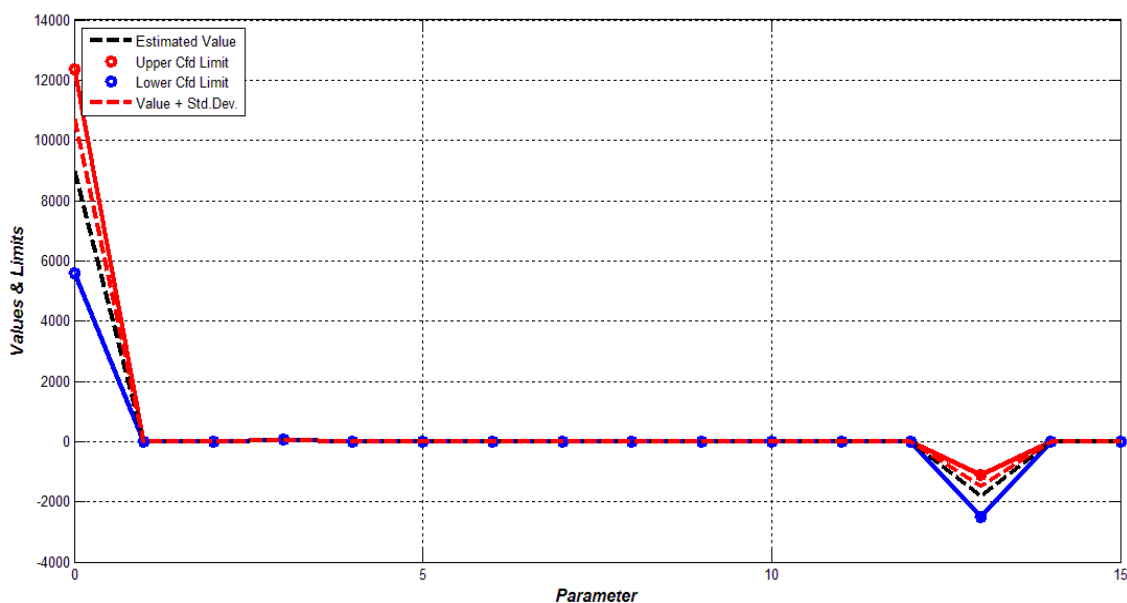


Figura V.7 – Limite absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y1

Além disso, a análise dos limites de confiança 95% de respostas corretas também indica a boa adequação do modelo. Observa-se um grande número de pontos experimentais localizados dentro da faixa de confiança, assim como o fato que o modelo é capaz de varrer a maior parte destes pontos. Os

resultados dos limites relativo e absoluto 95% de repostas corretas são apresentados nas Figuras V.8 e V.9, respectivamente. Devido à grande quantidade de pontos experimentais, a fim de possibilitar uma melhor visualização gráfica, é apresentado parcialmente o limite de confiança absoluto e relativo de respostas corretas.

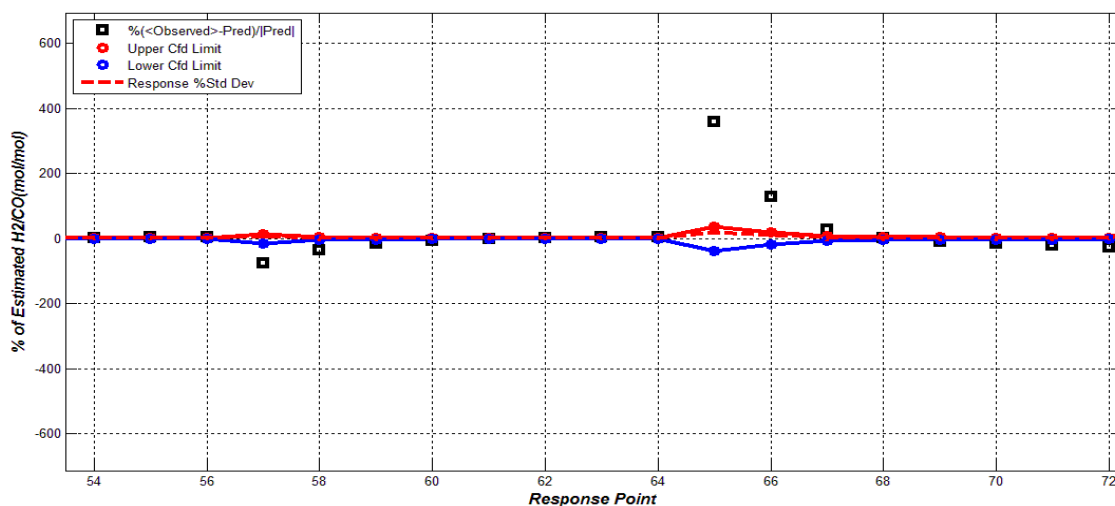


Figura V.8 - Limite relativo de confiança 95% de repostas corretas com zoom – Resposta Y1

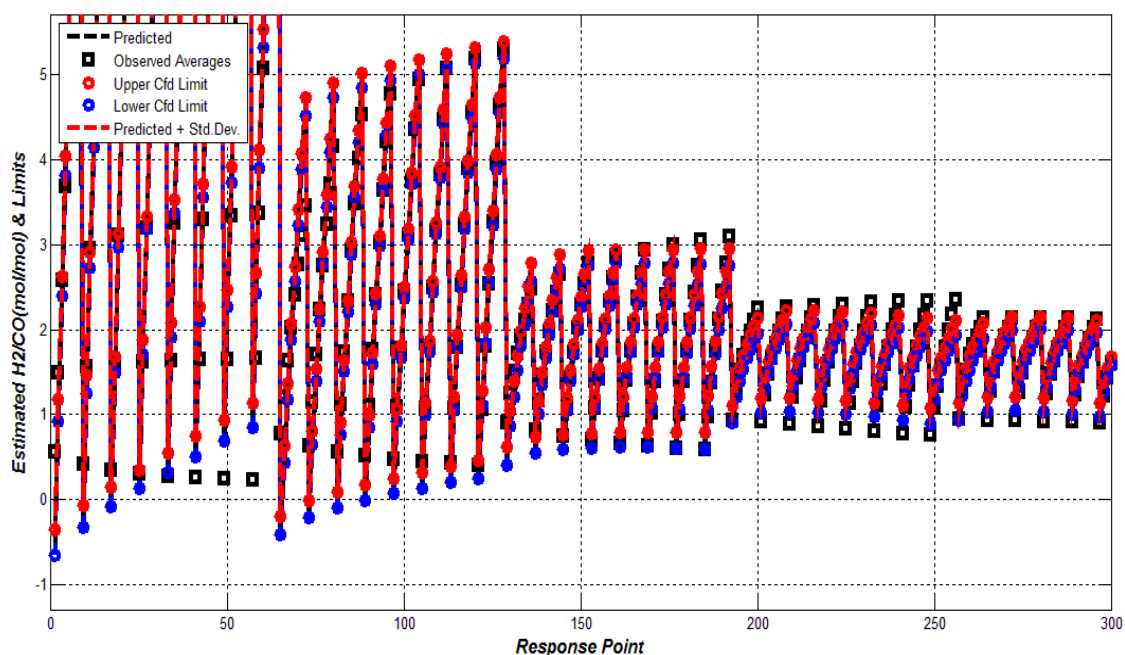


Figura V.9 - Limite absoluto de confiança 95% de repostas corretas com zoom – Resposta Y1

Por fim, a Equação V.5 apresenta o modelo final proposto para a resposta referente à razão entre H_2 e CO presentes no GS produzido durante a reforma.

$$\begin{aligned}
 Y(F_1, F_2, F_3) = & 8980,58 + 6,22352 * F_1 + 2,13073 * F_2 + 54,8578 * F_3 - 0,00385022 * F_1^2 \\
 & - 0,00520017 * F_1 * F_2 - 0,134377 * F_1 * F_3 + 1,35781e-06 * F_1^3 + 4,13689e-06 * F_1^2 * F_2 + \\
 & 0,000109125 * F_1^2 * F_3 - 1,94042e-10 * F_1^4 - 1,08608e-09 * F_1^3 * F_2 - 2,931e-08 * F_1^3 * F_3 - \\
 & 1812 * \log(F_1) + 0,133352 * \log(F_2) + 0,330039 * \log(F_3)
 \end{aligned}
 \tag{Eq. V.5}$$

Para a apresentação das superfícies de resposta, foram variados os fatores em seus eixos, sendo os gráficos apresentados na forma multinível. As Figuras V.10 a V.12 exibem as superfícies de resposta para o modelo indicado pela equação V.5. Os valores dos pseudo-experimentos são plotados no gráfico na forma de pequenos círculos.

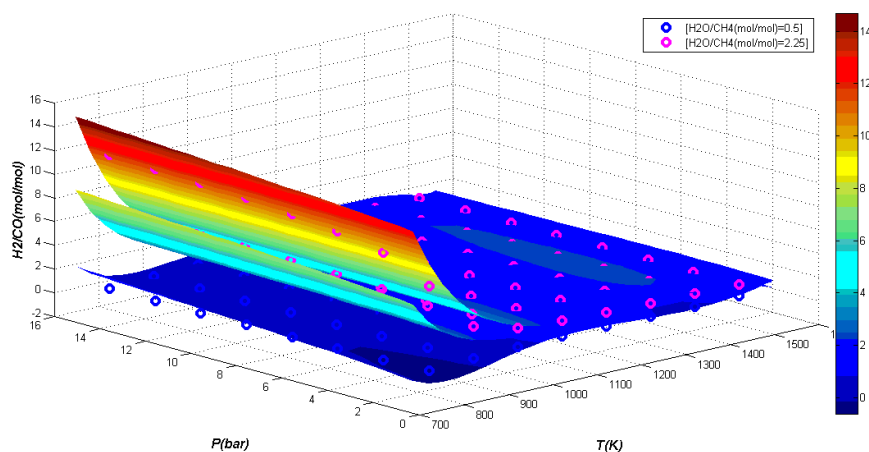


Figura V.10 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) —
Resposta Y_1

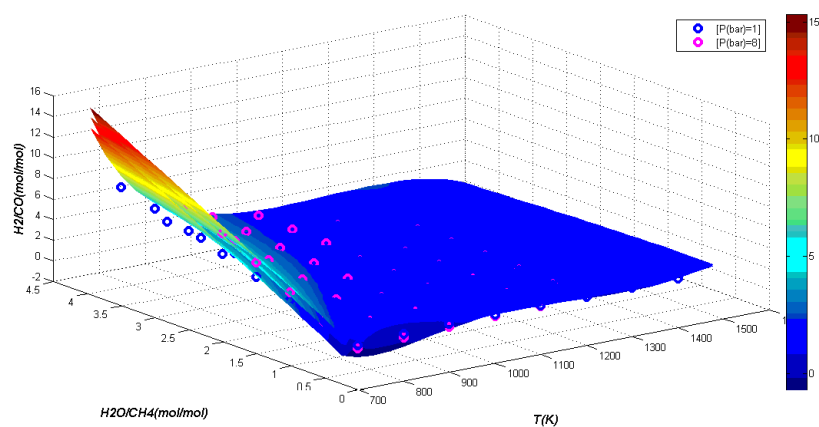


Figura V.11 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_3) —
Resposta Y_1

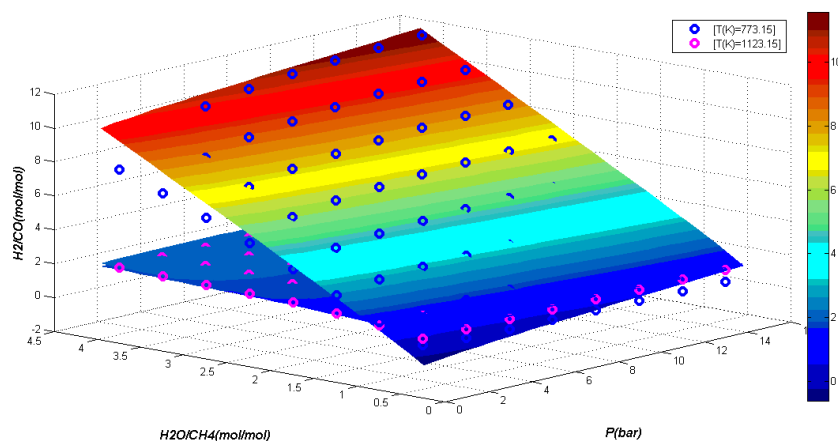


Figura V.12 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos $F2$ e $F3$) — Resposta $Y1$

Não só a observação de forma isolada da superfície de resposta *versus* valores experimentais é significativa, mas também a observação da mesma delimitada pelos seus limites de confiança. Foi observado que a maioria dos pontos experimentais encontra-se sobre a superfície proposta, dentro dos limites estabelecidos pelas superfícies de confiança. As Figuras V.13 a V.15 apresentam as superfícies de resposta multinível e as superfícies de confiança 95%.

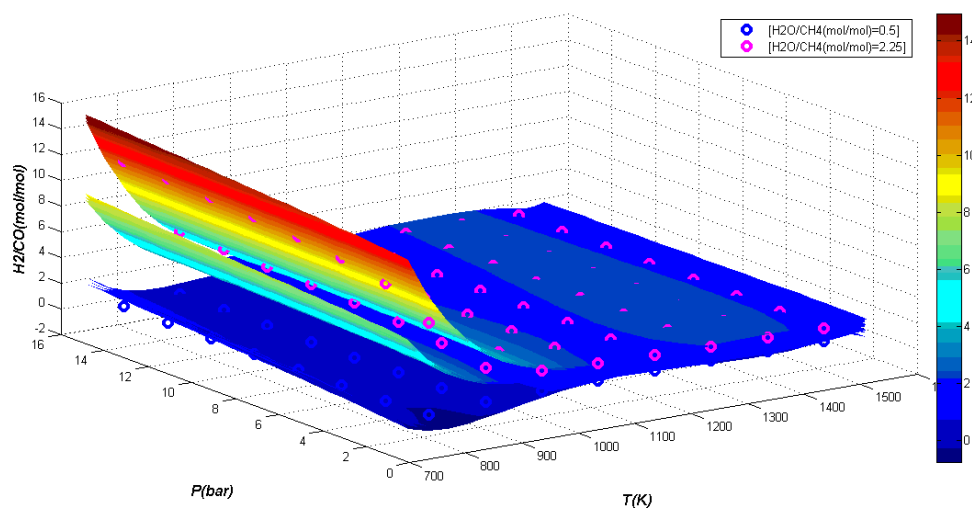


Figura V.13 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F2$) — Resposta $Y1$

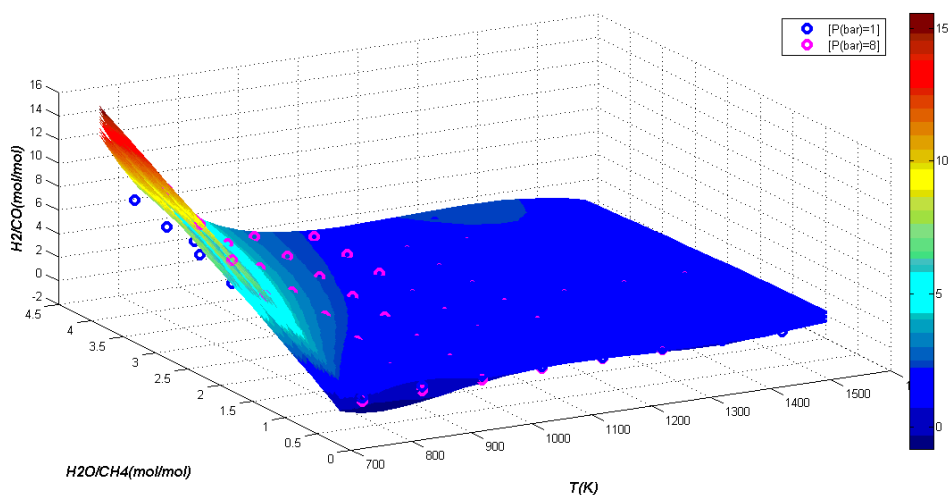


Figura V.14 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F3$) — Resposta $Y1$

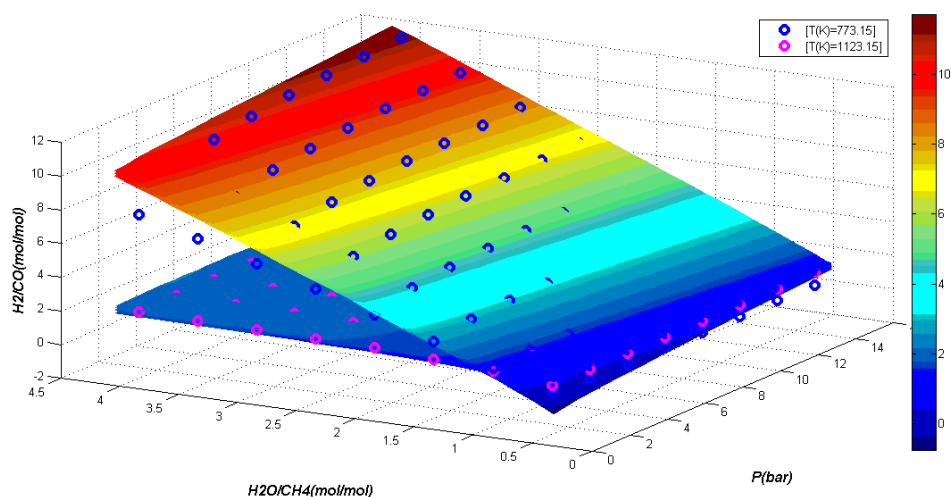


Figura V.15 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F2$ e $F3$) — Resposta $Y1$

V.3.2. Resposta $Y2$: rendimento GS/GN

Foi observado que além da temperatura, a pressão é o fator de maior influência para a resposta $Y2$. Partindo-se dessa observação, iniciou-se a pesquisa de candidatos a modelos de superfície de resposta para descrever o rendimento de GS em relação à carga de CH_4 e CO_2 adicionada no reator de reforma. Dentre os modelos levantados, o melhor foi aquele em que a superfície de resposta considerava a relevância do fator temperatura, além de utilizar a forma logarítmica em sua estrutura, apresentada pela Equação V.6.

$$Y(F_1, F_2, F_3) = \beta_0 + \beta_1 \log(F_1) + \beta_2 \log(F_2) + \beta_3 \log(F_3) + \beta_4 \log(F_1)^2 + \beta_5 \log(F_1) \log(F_2) + \beta_6 \log(F_1) \log(F_3) + \beta_7 \log(F_1)^3 + \beta_8 \log(F_1)^2 \log(F_2) + \beta_9 \log(F_1)^2 \log(F_3) + \beta_{10} \log(F_1)^4 + \beta_{11} \log(F_1)^3 \log(F_2) + \beta_{12} \log(F_1)^3 \log(F_3)$$

Eq. V.6

A Tabela V.2 apresenta os valores dos parâmetros do modelo proposto para a descrição do rendimento de GS, seus desvios padrões, os limites de confiança inferior e superior, o respectivo teste de significância e o limite do mesmo e, por fim, a classificação da significância do parâmetro. Todos os parâmetros foram aprovados no teste de significância, permanecendo no modelo para a superfície de resposta. Este modelo foi o que apresentou o menor valor de S_R^2 dentro os modelos candidatos: $S_R^2 = 0,0079239$.

Tabela V.2 – Parâmetros de ajuste e teste de significância – Resposta Y2

Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite do Teste	Avaliação de Significância
β_0	67823	8,52e+03	51082,4	84563,5	63,36	3,8602	SIM
β_1	-39140,9	4,89e+03	-48742,7	-29539,1	64,145	3,8602	SIM
β_2	2474,19	235	2011,61	2936,77	110,43	3,8602	SIM
β_3	2086,17	302	1492,18	2680,17	47,614	3,8602	SIM
β_4	8459,84	1,05e+03	6394,94	10524,7	64,794	3,8602	SIM
β_5	-1051,27	101	-1250,45	-852,09	107,53	3,8602	SIM
β_6	-897,862	130	-1153,63	-642,094	47,57	3,8602	SIM
β_7	-811,664	100	-1009	-614,332	65,308	3,8602	SIM
β_8	148,739	14,5	120,165	177,314	104,59	3,8602	SIM
β_9	128,635	18,7	91,9419	165,327	47,442	3,8602	SIM
β_{10}	29,1684	3,6	22,0977	36,2391	65,691	3,8602	SIM
β_{11}	-7,00799	0,695	-8,3738	-5,64218	101,63	3,8602	SIM
β_{12}	-6,13431	0,893	-7,88813	-4,38049	47,224	3,8602	SIM

De maneira geral, as discussões sobre os resultados da avaliação estatística foram similares para os modelos propostos. Os resultados gráficos para este caso podem ser encontrados no APÊNDICE E.

Com relação à análise das respostas estimadas contra as respostas observadas, notou-se a adequação do modelo devido à boa dispersão dos pontos sobre a linha diagonal, a qual indica a perfeita concordância entre os valores pseudo-experimentais e os calculados pelo modelo.

O histograma de resíduos obtido mostrou-se com uma distribuição semelhante à normal, apresentando uma maior concentração de resíduos em torno de zero, indicando que, para o modelo proposto, as respostas preditas e as experimentais apresentam uma boa convergência.

Os limites relativo e absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos, também indicam o bom ajuste do modelo. Observou-se que os valores estimados dos parâmetros encontravam-se entre os limites de confiança inferior e superior onde 95% estão corretos.

Pela análise dos limites de confiança 95% de respostas corretas, observou-se que uma boa parte dos pontos experimentais está localizada dentro da faixa de confiança, sendo o modelo capaz de prever a maioria destes pontos.

Por fim, a Equação V.7 apresenta o modelo final proposto para a resposta referente ao rendimento de GS em relação à carga de CH₄ e CO₂ do reator de reforma.

$$\begin{aligned}
 Y(F_1, F_2, F_3) = & 67823 - 39140,9 * \log(F_1) + 2474,19 * \log(F_2) + 2086,17 * \log(F_3) + \\
 & 8459,84 * \log(F_1)^2 - 1051,27 * \log(F_1) * \log(F_2) - 897,862 * \log(F_1) * \log(F_3) - \\
 & 811,664 * \log(F_1)^3 + 148,739 * \log(F_1)^2 * \log(F_2) + 128,635 * \log(F_1)^2 * \log(F_3) + \\
 & 29,1684 * \log(F_1)^4 - 7,00799 * \log(F_1)^3 * \log(F_2) - 6,13431 * \log(F_1)^3 * \log(F_3)
 \end{aligned}$$

Eq. V.7

V.3.3. Resposta Y3: conversão CH₄ + CO₂

Foi observado que além da temperatura, a pressão é o fator de maior influência para a resposta Y2. Partindo-se dessa observação, iniciou-se a pesquisa de

candidatos a modelos de superfície de resposta para descrever a conversão dos principais componentes da carga da reforma, CH₄ e CO₂. Dentre os modelos levantados, o melhor foi aquele em que a superfície de resposta considerava a relevância do fator temperatura, além de utilizar a forma logarítmica em sua estrutura, apresentada pela Equação V.8.

$$Y(F_1, F_2, F_3) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \log(F_1) + \beta_2 \cdot \log(F_2) + \beta_3 \cdot \log(F_3) + \beta_4 \cdot \log(F_1)^2 + \beta_5 \cdot \log(F_1) \cdot \log(F_2) + \beta_6 \cdot \log(F_1) \cdot \log(F_3) + \beta_7 \cdot \log(F_1)^3 + \beta_8 \cdot \log(F_1)^2 \cdot \log(F_2) + \beta_9 \cdot \log(F_1)^2 \cdot \log(F_3) + \beta_{10} \cdot \log(F_1)^4 + \beta_{11} \cdot \log(F_1)^3 \cdot \log(F_2) + \beta_{12} \cdot \log(F_1)^3 \cdot \log(F_3)$$

Eq. V.8

A Tabela V.3 apresenta os valores dos parâmetros do modelo proposto para a descrição da conversão de CH₄ e CO₂, seus desvios padrões, os limites de confiança inferior e superior, o respectivo teste de significância e o limite do mesmo e, por fim, a classificação da significância do parâmetro. Todos os parâmetros foram aprovados no teste de significância, permanecendo no modelo para a superfície de resposta. Este modelo foi o que possuiu o menor valor de S_R^2 dentro os modelos candidatos: $S_R^2 = 0,0056072$.

Tabela V.3 – Parâmetros de ajuste e teste de significância – Resposta Y3

Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	95% Confiança Inferior	95% Confiança Superior	Teste de Significância	Limite do Teste	Avaliação de Significância
β_0	67065,8	7,17e+03	52983,5	81148,2	87,55	3,8602	SIM
β_1	-38688,6	4,11e+03	-46765,7	-30611,4	88,564	3,8602	SIM
β_2	2080,94	198	1691,81	2470,07	110,39	3,8602	SIM
β_3	1997,03	254	1497,35	2496,7	61,659	3,8602	SIM
β_4	8359,32	884	6622,31	10096,3	89,401	3,8602	SIM
β_5	-884,518	85,3	-1052,07	-716,964	107,57	3,8602	SIM
β_6	-854,243	110	-1069,4	-639,089	60,851	3,8602	SIM
β_7	-801,817	84,5	-967,815	-635,819	90,064	3,8602	SIM
β_8	125,203	12,2	101,166	149,241	104,73	3,8602	SIM
β_9	121,655	15,7	90,7887	152,521	59,965	3,8602	SIM

β_{10}	28,8094	3,03	22,8614	34,7573	90,56	3,8602	SIM
β_{11}	-5,90211	0,585	-7,05105	-4,75318	101,87	3,8602	SIM
β_{12}	-5,76826	0,751	-7,24359	-4,29293	59,009	3,8602	SIM

Os resultados gráficos da avaliação estatística do modelo proposto neste caso podem ser encontrados no APÊNDICE E.

Ao observar as respostas estimadas contra as respostas observadas, notou-se a adequação do modelo devido à boa dispersão dos pontos sobre a linha diagonal, a qual indica a perfeita concordância entre os valores pseudo-experimentais e os calculados pelo modelo.

O histograma de resíduos obtido mostrou-se com uma distribuição normal, apresentando uma maior concentração de resíduos em torno de zero, indicando que para o modelo proposto as respostas previstas e as experimentais apresentam uma boa convergência.

Os limites relativo e absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos, apresentados também indicam o bom ajuste do modelo. Foi visto que os valores estimados dos parâmetros encontram-se entre os limites de confiança inferior e superior onde 95% estão corretos.

Da mesma maneira, a análise dos limites de confiança 95% de respostas corretas também indica a boa adequação do modelo. Grande parte dos pontos experimentais está localizada dentro da faixa de confiança, sendo o modelo capaz de prever a maioria destes pontos.

Por fim, a Equação V.9 apresenta o modelo final proposto para a resposta referente à conversão dos principais componentes da carga da reforma, CH₄ e CO₂.

$$\begin{aligned}
 Y(F_1, F_2, F_3) = & 67065,8 - 38688,6 * \log(F_1) + 2080,94 * \log(F_2) + 1997,03 * \log(F_3) + \\
 & 8359,32 * \log(F_1)^2 - 884,518 * \log(F_1) * \log(F_2) - 854,243 * \log(F_1) * \log(F_3) - \\
 & 801,817 * \log(F_1)^3 + 125,203 * \log(F_1)^2 * \log(F_2) + 121,655 * \log(F_1)^2 * \log(F_3) + \\
 & 288,094 * \log(F_1)^4 - 590,211 * \log(F_1)^3 * \log(F_2) - 576,826 * \log(F_1)^3 * \log(F_3)
 \end{aligned}$$

Eq. V.9

Capítulo VI – Otimização

Neste capítulo, apresentam-se a formulação e solução de problemas de otimização das respostas da reforma. Os modelos de superfícies de resposta desenvolvidos no Capítulo V são empregados, e descrevem como as respostas - razão entre H₂ e CO no GS produzido, o rendimento de GS em relação ao CH₄ e CO₂ presentes na carga do reator, e a conversão desses principais componentes da carga da reforma - são afetadas pelas variáveis de decisão temperatura, pressão e razão H₂O/CH₄.

Especificamente, a formulação busca maximizar dois índices de desempenho químico propostos - o rendimento de GS em relação ao CH₄ e CO₂ presentes na carga do reator e a conversão dos principais reagentes (CH₄ e CO₂) para produção de GS, tendo como principal restrição a relação estequiométrica entre os componentes do GS (H₂ e CO).

Para isso, inicialmente, foram formulados problemas do tipo mono-objetivo NLP, com restrições, considerando cada um dos índices isoladamente. Em seguida, problemas de otimização multiobjetivo foram formulados através da utilização de dois métodos: *Goal Attainment* e Lexicográfico.

VI.1. Otimização Mono-Objetivo

VI.1.1. Rendimento GS/GN (f_1)

A Equação VI.1 apresenta a função objetivo, obtida pelo método de superfície de respostas, que descreve o índice de desempenho “rendimento GS/GN”:

$$f_1(\mathbf{X}) = 67823 - 39140,9 \cdot \log(T) + 2474,19 \cdot \log(P) + 2086,17 \cdot \log(R) + 8459,84 \cdot \log(T)^2 - 1051,27 \cdot \log(T) \cdot \log(P) - 897,862 \cdot \log(T) \cdot \log(R) - 811,664 \cdot \log(T)^3 + 148,739 \cdot \log(T)^2 \cdot \log(P) + 128,635 \cdot \log(T)^2 \cdot \log(R) + 29,1684 \cdot \log(T)^4 - 7,00799 \cdot \log(T)^3 \cdot \log(P) - 6,13431 \cdot \log(T)^3 \cdot \log(R)$$

Eq. VI.1

onde

T : Temperatura (K);

P : Pressão (bar);

R : Razão H_2O/CH_4 (mol/mol).

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} T \\ P \\ R \end{bmatrix}$$

Foram impostos limites superiores e inferiores para os valores das variáveis de decisão (limites para os fatores empregados nos pseudo-experimentos) temperatura, pressão e razão H_2/CO , a fim de não extrapolar a região de construção dos modelos empíricos. Adicionalmente, impôs-se como restrição de igualdade que a razão molar H_2/CO no GS produzido pela reforma deve ser igual a 2 (Equação VI.2).

$$T_{min} < T < T_{max}$$

$$P_{min} < P < P_{max}$$

$$R_{min} < R < R_{max}$$

$$\begin{aligned} r(\mathbf{X}) = & 8980,58 + 6,22352 * T + 2,13073 * P + 54,8578 * R - 0,00385022 * T^2 - \\ & 0,00520017 * T * P - 0,134377 * T * R + 1,35781e-06 * T^3 + 4,13689e-06 * T^2 * P + \\ & 0,000109125 * T^2 * R - 1,94042e-10 * T^4 - 1,08608e-09 * T^3 * P - 2,931e-08 * T^3 * R - \\ & 1812 * \log(T) + 0,133352 * \log(P) + 0,330039 * \log(R) = 2 \end{aligned} \quad \text{Eq.VI.2}$$

A formulação do problema de otimização mono-objetivo é resumida na Equação VI.3.

$$\max f_1(\mathbf{X})$$

Sujeito a:

Eq. VI.3

$$\mathbf{X}_{min} < \mathbf{X} < \mathbf{X}_{max}$$

$$r(\mathbf{X}) = 2$$

onde

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} T \\ P \\ R \end{bmatrix}$$

O problema de otimização mono-objetivo formulado foi resolvido em ambiente MATLAB R2013a. Para a maximização da função objetivo, utilizou-se a função

fmincon do Toolbox de Otimização do MATLAB, capaz de otimizar funções objetivo não-lineares com restrições lineares e/ou não-lineares de igualdade e/ou desigualdade. Problemas deste tipo são denominados *otimização não-linear com restrição* ou *programação não-linear*.

As rotinas desenvolvidas para a solução do problema de otimização monobjetivo estão reproduzidas no APÊNDICE F. A solução ótima obtida é apresentada na Tabela VI.1.

Tabela VI.1 – Solução ótima para o rendimento GS/GN (f_1)

T(K)	P (bar)	H ₂ O/CH ₄ (mol/mol)	Ótimo de f_1 GS/GN (kg/kg)
1459,7941	3,00	4,00	1,8704

Para a busca da região viável de valores candidatos a ótimo, foi desenvolvida rotina com a utilização do valor de *ExitFlag* (produzida pela rotina *fmincon*) (listada no APÊNDICE F). As Figuras VI.1 e VI.2 indicam a região viável de obtenção do índice de desempenho “rendimento GS/GN (f_1)”. A região em azul, onde *ExitFlag* é igual 1, representa a região viável no plano T(K) versus H₂O/CH₄(mol/mol), i.e., região onde foram encontrados valores de pressão, dadas temperatura e razão H₂O/CH₄, sob as restrições impostas pelo problema.

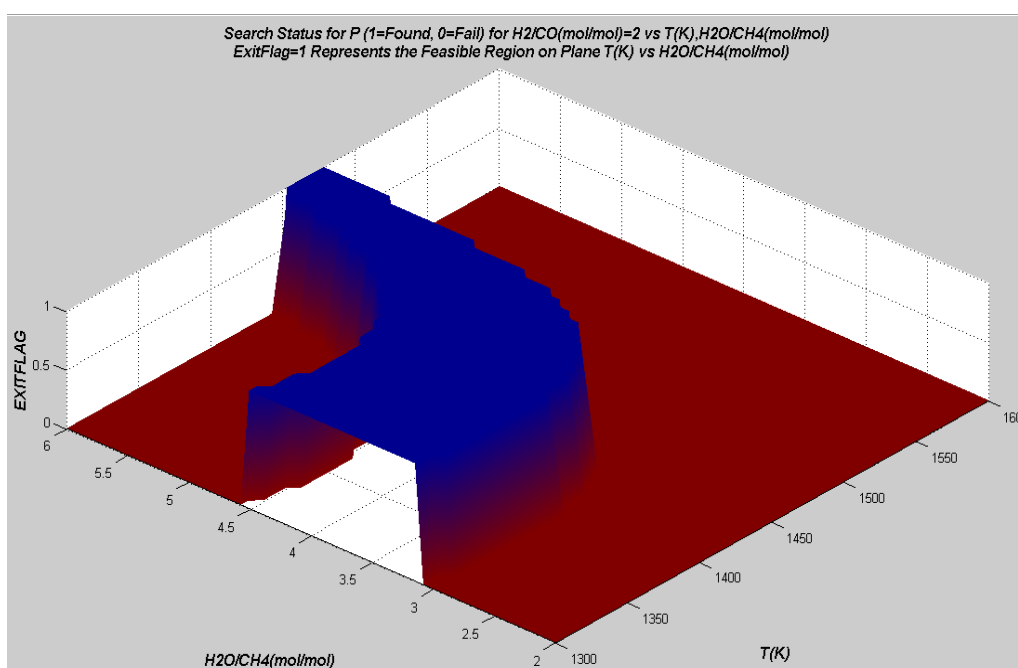


Figura VI.1 - Superfície da região viável de valores candidatos ao ótimo para f_1

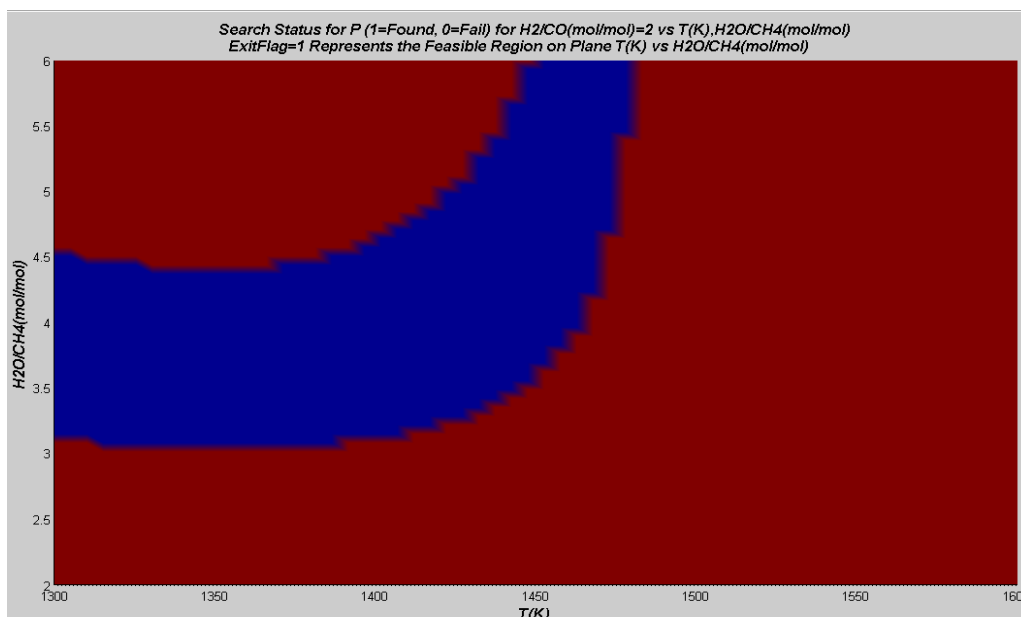


Figura VI.2 - Região viável de valores candidatos ao ótimo para f_1

A Figura VI.3 apresenta a mesma região viável de obtenção do índice de desempenho “rendimento GS/GN (f_1)”, dada a restrição $r(\mathbf{X}) = 2$. Observa-se que todos os valores de f_1 são viáveis ($Exitflag=1$) para a faixa de temperatura e de razão molar H₂O/CH₄ investigada. O ótimo é indicado pelo círculo vermelho, o qual é englobado pela superfície apresentada.

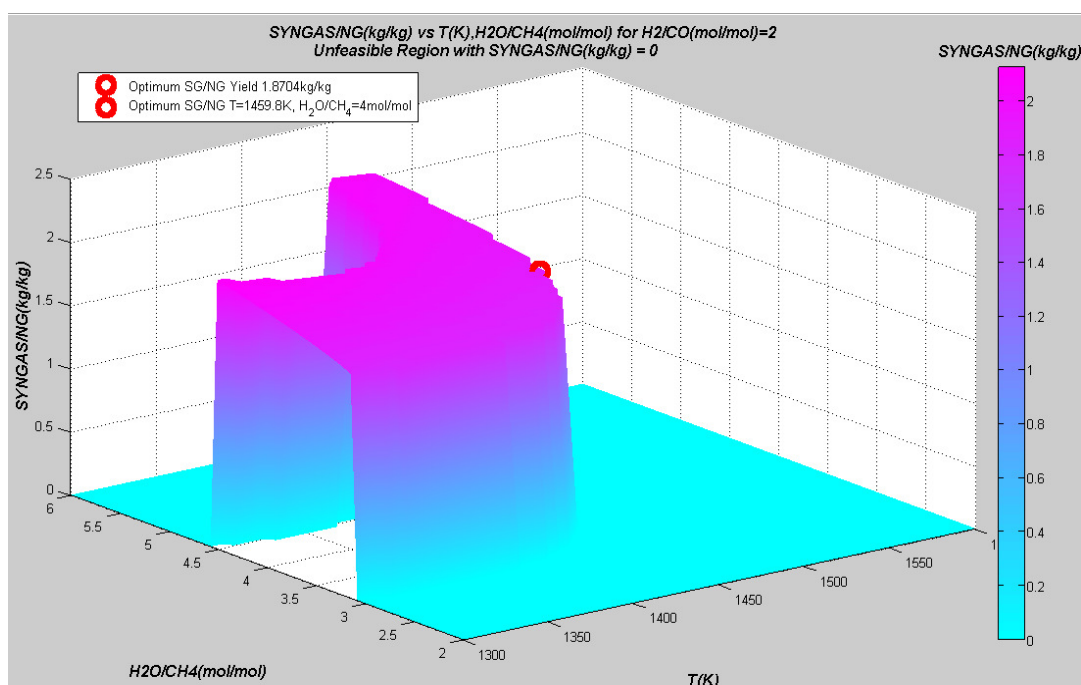


Figura VI.3 – Região de valores viáveis do rendimento GS/GN(kg/kg)

A Figura VI.4 apresenta a região de valores de pressão viáveis no plano T(K) versus H₂O/CH₄(mol/mol), dada a restrição imposta pelo problema.

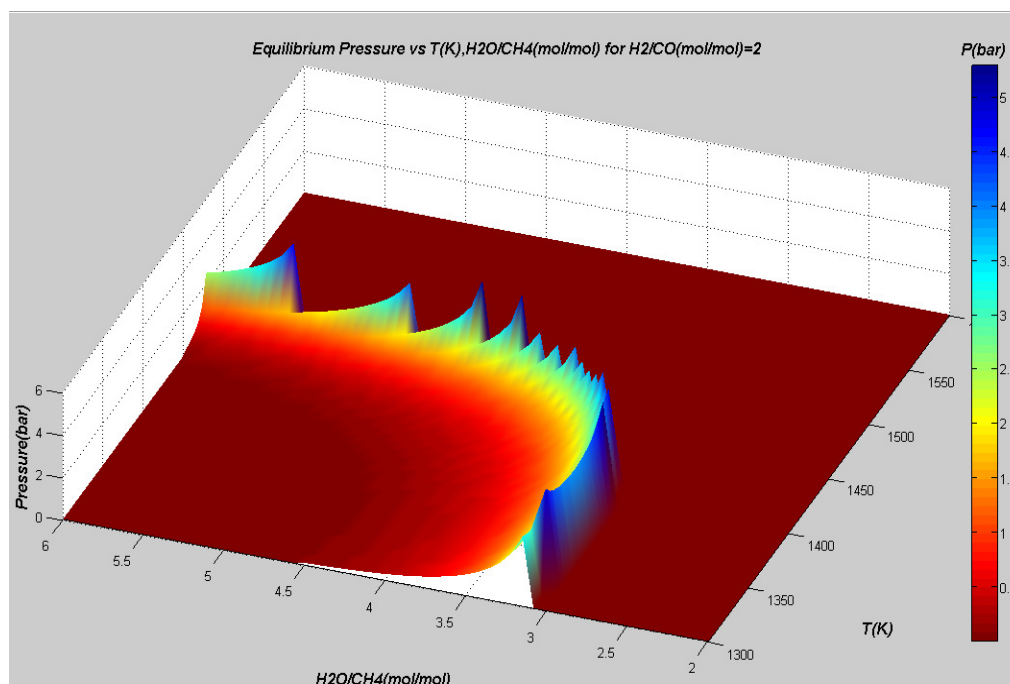


Figura VI.4 – Região de valores viáveis de pressão (bar) para f_1

VI.1.2. Conversão $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (f_2)

A Equação VI.4 representa a função objetivo, obtida pelo método de superfície de respostas, que descreve o índice de desempenho “conversão de CH_4 e CO_2 ”:

$$f_2(\mathbf{X}) = 67065,8 - 38688,6 \cdot \log(T) + 2080,94 \cdot \log(P) + 1997,03 \cdot \log(R) + 8359,32 \cdot \log(T)^2 - 884,518 \cdot \log(T) \cdot \log(P) - 854,243 \cdot \log(T) \cdot \log(R) - 801,817 \cdot \log(T)^3 + 125,203 \cdot \log(T)^2 \cdot \log(P) + 121,655 \cdot \log(T)^2 \cdot \log(R) + 288,094 \cdot \log(T)^4 - 590,211 \cdot \log(T)^3 \cdot \log(P) - 576,826 \cdot \log(T)^3 \cdot \log(R)$$

Eq. VI.4

onde

T : Temperatura (K);

P : Pressão (bar);

R : Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (mol/mol).

Assim como para f_1 , foram impostos limites superiores e inferiores para os valores das variáveis de decisão (limites para os fatores empregados nos pseudo-experimentos) temperatura, pressão e razão H_2/CO , a fim de não

extrapolar a região de construção dos modelos empíricos e a razão de H₂/CO no GS produzido pela reforma deve ser igual a 2.

$$T_{min} < T < T_{max}$$

$$P_{min} < P < P_{max}$$

$$R_{min} < R < R_{max}$$

$$r(\mathbf{X}) = 8980,58 + 6,22352 * T + 2,13073 * P + 54,8578 * R - 0,00385022 * T^2 - 0,00520017 * T * P - 0,134377 * T * R + 1,35781e-06 * T^3 + 4,13689e-06 * T^2 * P + 0,000109125 * T^2 * R - 1,94042e-10 * T^4 - 1,08608e-09 * T^3 * P - 2,931e-08 * T^3 * R - 1812 * \log(T) + 0,133352 * \log(P) + 0,330039 * \log(R) = 2 \quad \text{Eq.VI.5}$$

Assim, a formulação do problema de otimização mono-objetivo pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\max f_2(\mathbf{X})$$

Sujeito a:

Eq.VI.6

$$\mathbf{X}_{min} < \mathbf{X} < \mathbf{X}_{max}$$

$$r(\mathbf{X}) = 2$$

onde

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} T \\ P \\ R \end{bmatrix}$$

A solução ótima alcançada pelo mesmo procedimento descrito para a função f_1 é apresentada na Tabela VI.2.

Tabela VI.2 – Solução ótima para a conversão de CH₄ e CO₂ (f_2)

T(K)	P (bar)	H ₂ O/CH ₄ (mol/mol)	Ótimo de f_2 CONVGN (kg/kg)
1448,8367	15,00	4,00	0,8835

Para a busca da região viável de valores candidatos ao ótimo durante a resolução do problema, também foi utilizada a variável *ExitFlag* calculada pela função *fmincon* do MATLAB. As Figuras VI.5 e VI.6 indicam a região viável de

obtenção do índice de desempenho “conversão $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (f_2)”. A região em azul, onde *ExitFlag* é igual 1, representa a região viável onde foram encontrados valores de pressão, dadas temperatura e razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, sob as restrições impostas pelo problema.

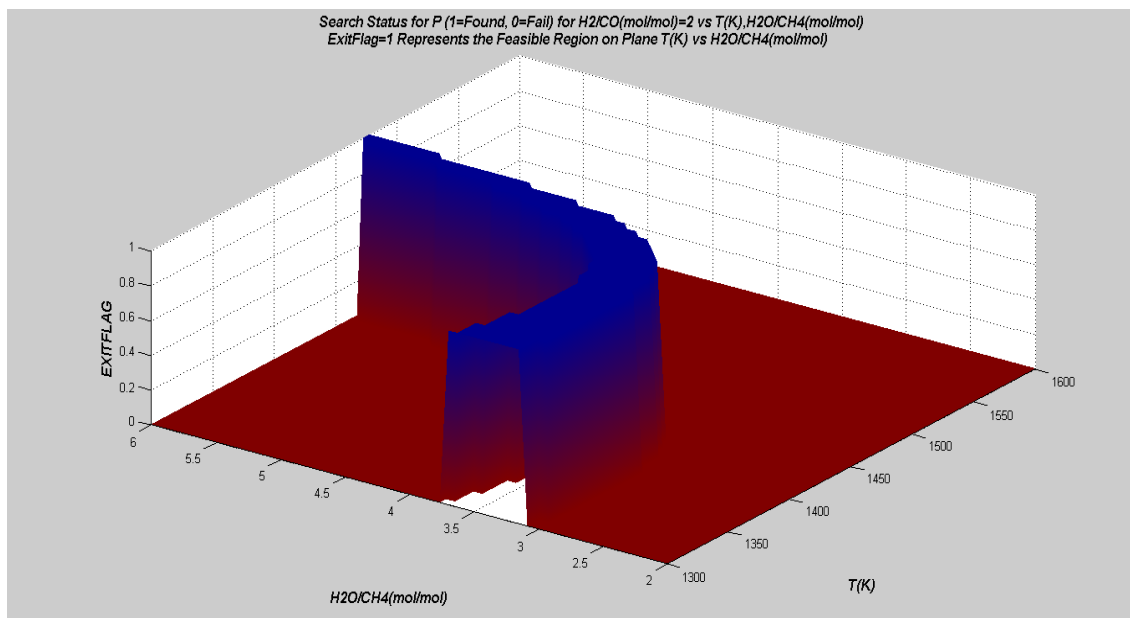


Figura VI.5 - Superfície da região viável de valores candidatos ao ótimo para f_2

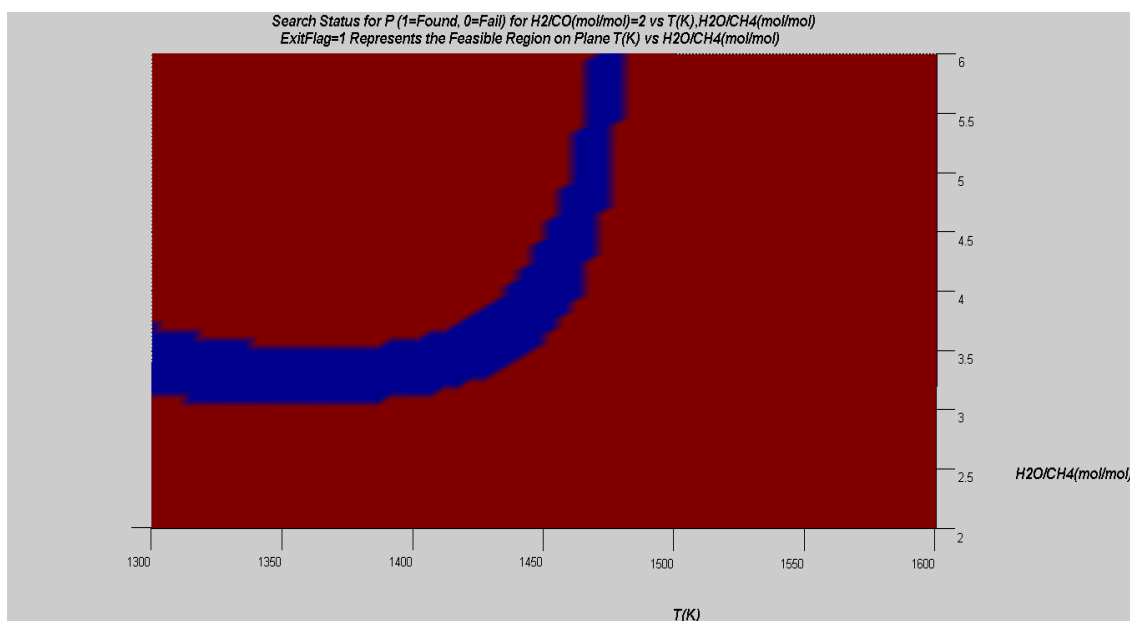


Figura VI.6 - Região viável de valores candidatos ao ótimo para f_2

A Figura VI.7 apresenta a mesma região viável de obtenção do índice de desempenho “conversão $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (f_2)”, dada a restrição $r(\mathbf{X}) = 2$. Através desta figura é possível observar todos os valores possíveis de f_2 para

determinadas temperatura e razão H_2O/CH_4 . O ótimo visível é indicado pelo círculo vermelho, englobado pela superfície apresentada.

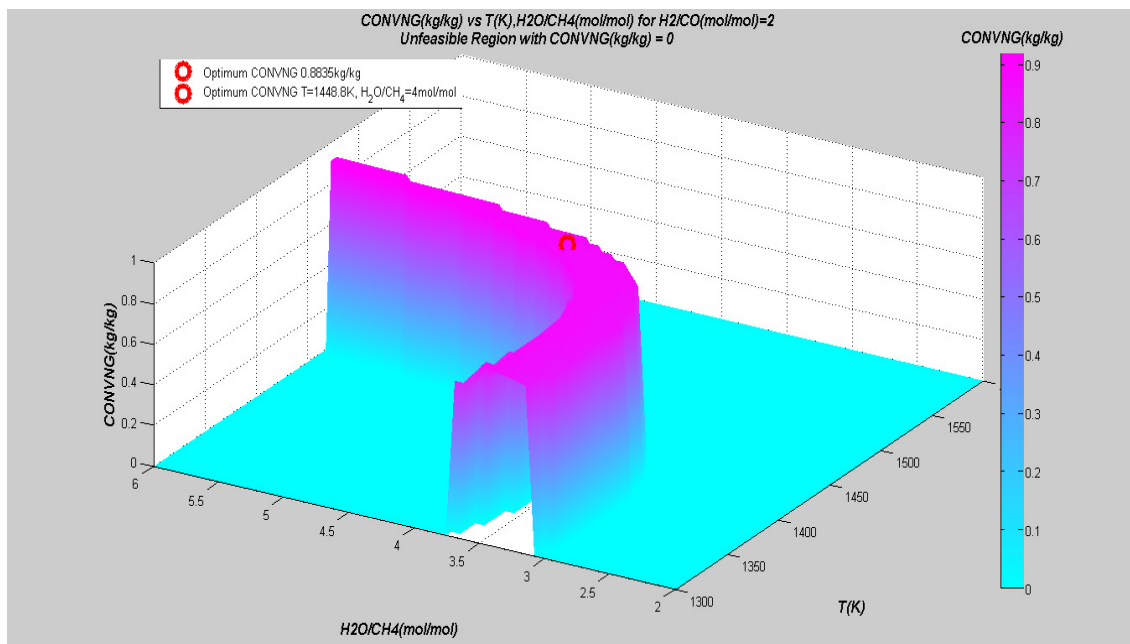


Figura VI.7 – Região de valores viáveis da conversão $CH_4 + CO_2$ (kg/kg)

A Figura VI.8 apresenta a região de valores de pressão viáveis no plano T(K) versus H_2O/CH_4 (mol/mol), dada a restrição imposta pelo problema.

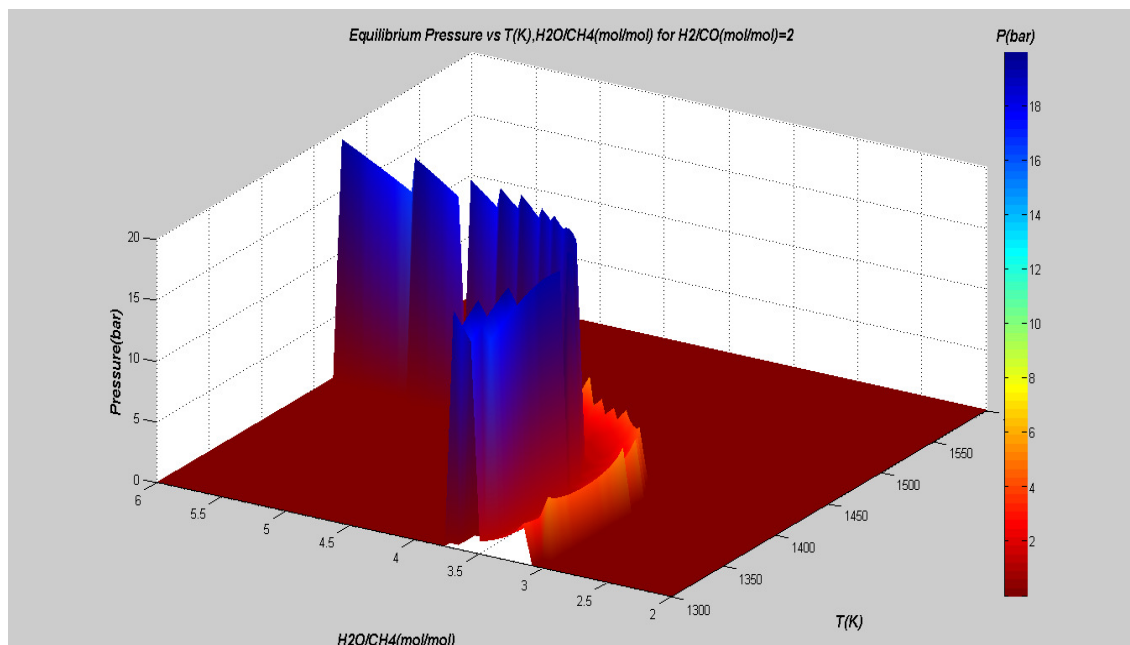


Figura VI.8 – Região de valores viáveis de pressão(bar) para f_2

VI.2. Otimização Multiobjetivo

A abordagem mono-objetivo das funções rendimento (f_1) e conversão (f_2) apresentadas no item VI.1 evidenciam que o desempenho da reforma é multidimensional. Assim, a formulação da otimização multiobjetivo torna-se indicada e é aqui abordada pelos métodos *Goal Attainment* e Lexicográfico, adotando-se como funções objetivo os modelos que descrevem o rendimento em GS e a conversão de CH₄ e CO₂ obtidos no Capítulo V.

VI.2.1. Método Goal Attainment

A Equação VI.7 apresenta o vetor de funções objetivos que descrevem os índices de desempenho químico explorados.

$$F(\mathbf{X}) = [f_1(\mathbf{X}), f_2(\mathbf{X})] \quad \text{Eq. VI.7}$$

onde

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{X}) = & 67823 - 39140,9 * \log(T) + 2474,19 * \log(P) + 2086,17 * \log(R) + 8459,84 * \\ & \log(T)^2 - 1051,27 * \log(T) * \log(P) - 897,862 * \log(T) * \log(R) - 811,664 * \log(T)^3 + \\ & 148,739 * \log(T)^2 * \log(P) + 128,635 * \log(T)^2 * \log(R) + 29,1684 * \log(T)^4 - \\ & 7,00799 * \log(T)^3 * \log(P) - 6,13431 * \log(T)^3 * \log(R) \end{aligned}$$

Eq. VI.8

$$\begin{aligned} f_2(\mathbf{X}) = & 67065,8 - 38688,6 * \log(T) + 2080,94 * \log(P) + 1997,03 * \log(R) + \\ & 8359,32 * \log(T)^2 - 884,518 * \log(T) * \log(P) - 854,243 * \log(T) * \log(R) - 801,817 * \\ & \log(T)^3 + 125,203 * \log(T)^2 * \log(P) + 121,655 * \log(T)^2 * \log(R) + 288,094 * \\ & \log(T)^4 - 590,211 * \log(T)^3 * \log(P) - 576,826 * \log(T)^3 * \log(R) \end{aligned}$$

Eq. VI.9

T : Temperatura (K);

P : Pressão (bar);

R : Razão H₂O/CH₄ (mol/mol).

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} T \\ P \\ R \end{bmatrix}$$

As mesmas restrições consideradas na abordagem mono-objetivo foram adotadas para este caso.

Assim, a formulação geral do problema de otimização multiobjetivo pelo método *Goal Attainment* pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\max F(\mathbf{X})$$

Sujeito a:

$$\mathbf{X}_{min} < \mathbf{X} < \mathbf{X}_{max}$$

$$r(\mathbf{X}) = 2$$

Os resultados das otimizações mono-objetivo apresentadas nos itens VI.1 ($f_1(\mathbf{X})$) e VI.2 ($f_2(\mathbf{X})$), são utilizados como metas para cada componente da função objetivo vetorial ($F(\mathbf{X})$), ou seja, $f_1(\mathbf{X})$ e $f_2(\mathbf{X})$, foram fixadas em 1,8704 e 0,8835, respectivamente.

Para a maximização da função objetivo vetorial, utilizou-se a função *fgoalattain* do Toolbox de Otimização do MATLAB. Foram adotados pesos iguais para $f_1(\mathbf{X})$ e $f_2(\mathbf{X})$, no valor de 0,5. Os códigos desenvolvidos para a solução do problema são apresentados no APÊNDICE G. A solução ótima alcançada é mostrada na Tabela VI.3.

Tabela VI.3 – Ótimo para o problema multiobjetivo: método *Goal Attainment*

T(K)	P (bar)	H ₂ O/CH ₄ (mol/mol)	Ótimo GS/GN (kg/kg)	Ótimo CONVGN (kg/kg)
1463,0675	4,5597	4,00	1,8662	0,87925

As Figuras VI.9 e VI.10 apresentam as regiões viáveis - todos os valores possíveis para $f_1(\mathbf{X})$ e $f_2(\mathbf{X})$, no espaço de busca determinado pela temperatura e razão H₂O/CH₄, dada a restrição $r(\mathbf{X}) = 2$, na resolução do problema de otimização multiobjetivo. O ótimo visível é indicado pelo círculo vermelho, o qual é englobado pela superfície apresentada.

A Figura VI.11 mostra a região de valores de pressão viáveis no plano T(K) versus H₂O/CH₄(mol/mol), dadas as restrições impostas, considerando-se o problema de otimização multiobjetivo.

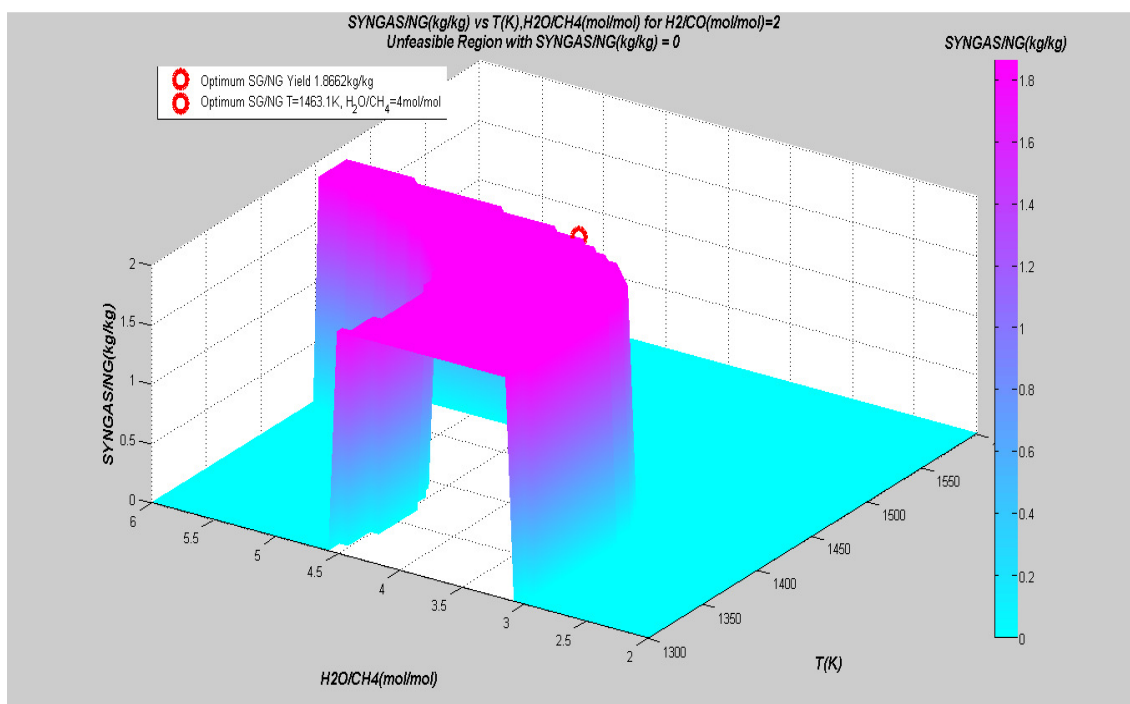


Figura VI.9 – Região de valores viáveis do rendimento GS/GN(kg/kg) no problema multiobjetivo *Goal Attainment*

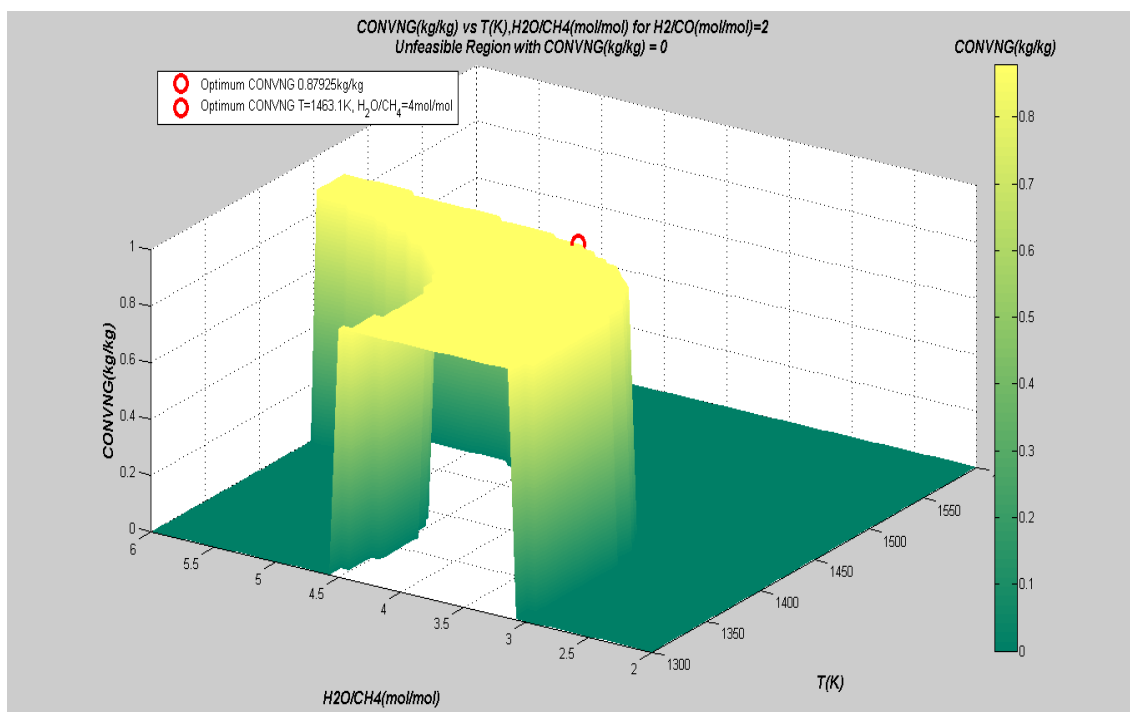


Figura VI.10 – Região de valores viáveis da conversão CH₄ + CO₂(kg/kg) no problema multiobjetivo *Goal Attainment*

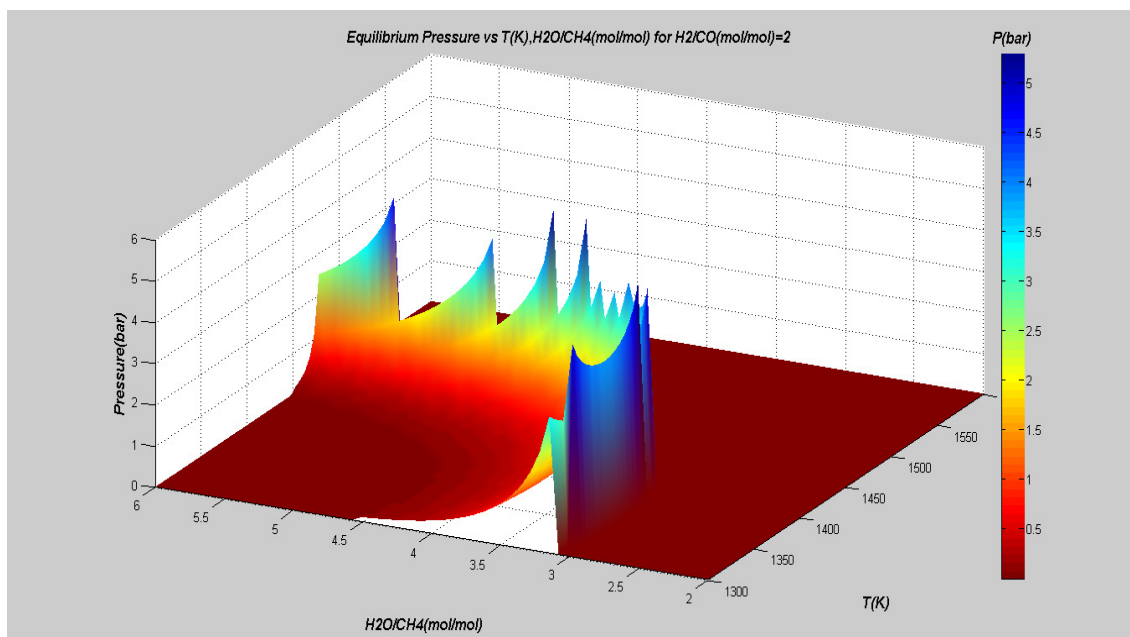


Figura VI.11 – Região de valores viáveis de pressão(bar) para F

VI.2.2. Método Lexicográfico

Para a utilização do método lexicográfico na solução do problema multiobjetivo, primeiramente foi preciso decidir a ordem de relevância entre as funções envolvidas na formulação do problema. Avaliaram-se os dois casos possíveis: (i) rendimento GS/GN como mais importante e (ii) conversão CH₄ + CO₂ como mais importante.

✓ Caso 1: rendimento GS/GN, $f_1(\mathbf{X})$ como função objetivo mais relevante.

A resolução do problema é iniciada maximizando-se isoladamente a função f_1 . Este resultado é obtido na Seção VI.1.1, otimização mono-objetivo do rendimento GS/GN, com solução ótima $f_1(\mathbf{X}) = 1,8704$. A seguir, prosseguiu-se com a otimização da função $f_2(\mathbf{X})$ incluindo-se como restrição do problema o resultado ótimo obtido para $f_1(\mathbf{X})$.

A formulação e procedimento de resolução do problema multiobjetivo pelo método lexicográfico, considerando-se o rendimento GS/GN (f_1) como função objetivo mais relevante, é mostrado a seguir.

1) Otimização mono-objetivo de $f_1(\mathbf{X})$, obtendo-se \mathbf{X}_1^* .

$$\max f_1(\mathbf{X})$$

Sujeito a:

$$X_{min} < X < X_{max}$$

$$r(X) = 2$$

2) Otimização mono-objetivo de $f_2(X)$, com restrição de $f_1(X) = f_1(X_1^*)$.

$$\max f_2(X)$$

Sujeito a:

$$X_{min} < X < X_{max}$$

$$r(X) = 2$$

$$f_1(X) = 1,8704$$

onde $X = \begin{bmatrix} T \\ P \\ R \end{bmatrix}$

Para a maximização das funções objetivo, utilizou-se a função *fmincon*. As rotinas utilizadas estão reproduzidas no APÊNDICE G. A solução ótima alcançada é apresentada na Tabela VI.4.

Tabela VI.4 – Ótimo para problema multiobjetivo: método lexicográfico - Caso 1

T(K)	P (bar)	H ₂ O/CH ₄ (mol/mol)	Ótimo GS/GN (kg/kg)	Ótimo CONVGN (kg/kg)
1459,8147	3,0056	4,00	1,8704	0,87814

A Figura VI.12 apresenta a região viável de obtenção do índice de desempenho “conversão CH₄ + CO₂ (f_2)”, dada as restrições $r(X) = 2$ e $f_1(X_1^*) = 1,8704$, durante a resolução do problema de otimização multiobjetivo. Observam-se todos os valores possíveis de f_2 para determinadas temperatura e razão H₂O/CH₄. O ótimo visível é indicado pelo círculo vermelho, o qual é englobado pela superfície apresentada. Além disso, pode-se visualizar através da Figura VI.13 a região de valores de pressão viáveis no plano T(K) versus H₂O/CH₄(mol/mol), dada as restrições impostas.

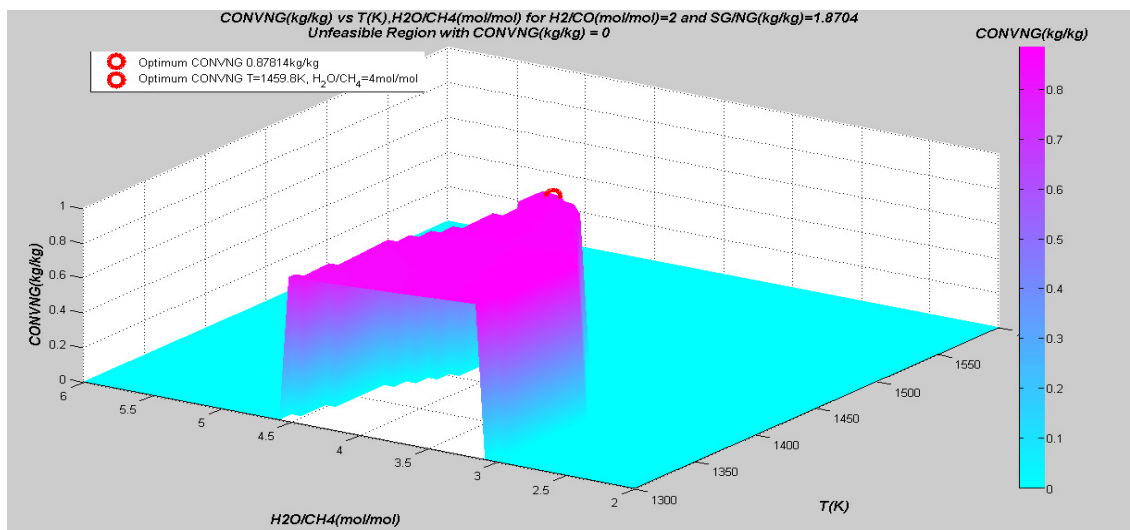


Figura VI.12 – Região de valores viáveis da conversão $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (kg/kg) no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 1

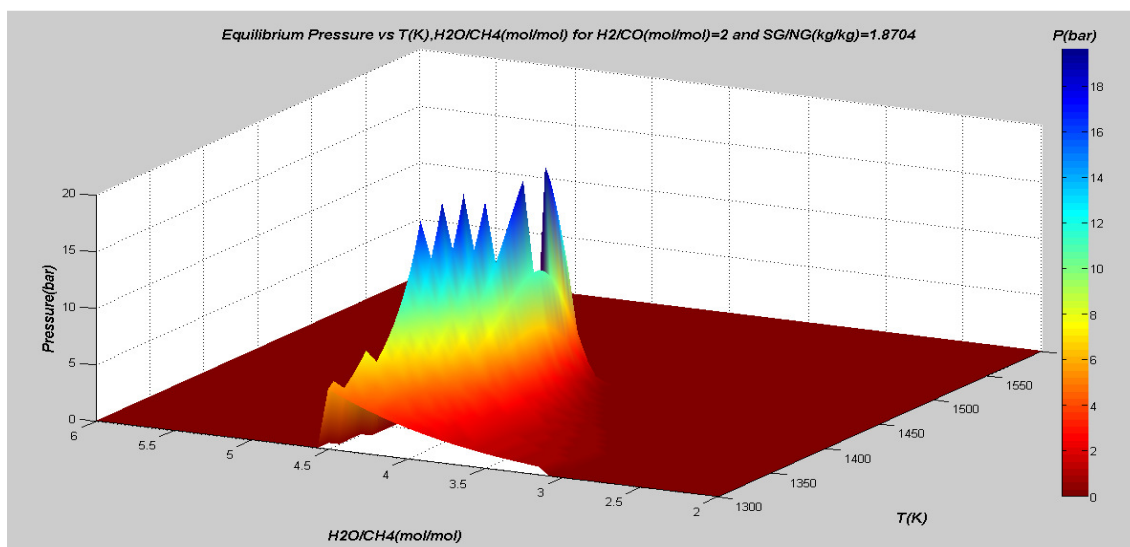


Figura VI.13 – Região de valores viáveis de pressão (bar) para f_2 no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 1

- ✓ Caso 2: conversão $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $f_2(X)$ como função objetivo mais relevante.

Para este caso, iniciou-se a resolução do problema maximizando isoladamente a função f_2 . Em seguida, prosseguiu-se otimizando a função $f_1(X)$, incluindo como restrição do problema o resultado ótimo obtido em $f_2(X)$. A formulação e procedimento de resolução do problema multiobjetivo pelo método lexicográfico, considerando-se a conversão $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (f_2) como função objetivo mais relevante, é mostrado a seguir.

1) Otimização mono-objetivo de $f_2(\mathbf{X})$, obtendo-se \mathbf{X}_2^* .

$$\max f_2(\mathbf{X})$$

Sujeito a:

$$\mathbf{X}_{min} < \mathbf{X} < \mathbf{X}_{max}$$

$$r(\mathbf{X}) = 2$$

2) Otimização mono-objetivo de $f_1(\mathbf{X})$, com restrição de $f_2(\mathbf{X}) = f_2(\mathbf{X}_2^*)$.

$$\max f_1(\mathbf{X})$$

Sujeito a:

$$\mathbf{X}_{min} < \mathbf{X} < \mathbf{X}_{max}$$

$$r(\mathbf{X}) = 2$$

$$f_2(\mathbf{X}) = 0,8835$$

onde $\mathbf{X} = \begin{bmatrix} T \\ P \\ R \end{bmatrix}$

Da mesma forma, desenvolveram-se em MATLAB algoritmos de resolução. Para a maximização das funções objetivo, utilizou-se a função *fmincon* do MATLAB. As rotinas desenvolvidas estão apresentadas no APÊNDICE G. A solução ótima alcançada é apresentada na Tabela VI.5.

Tabela VI.5 – Ótimo para problema multiobjetivo: método lexicográfico - Caso 2

T(K)	P (bar)	H ₂ O/CH ₄ (mol/mol)	Ótimo GS/GN (kg/kg)	Ótimo CONVGN (kg/kg)
1448,9039	14,9732	4,00	1,8617	0,8835

A Figura VI.14 apresenta a região viável de obtenção do índice de desempenho “rendimento GS/GN (f_1)”, dada as restrições $r(\mathbf{X}) = 2$ e $f_2(\mathbf{X}_2^*) = 0,8835$, durante a resolução do problema de otimização multiobjetivo. Observam-se todos os valores possíveis de f_1 para determinadas temperatura e razão H₂O/CH₄. O ótimo visível é indicado pelo círculo vermelho, o qual é englobado pela superfície apresentada.

A Figura VI.15 apresenta a região de valores de pressão viáveis no plano T(K) versus H_2O/CH_4 (mol/mol), dada as restrições impostas pelo problema.

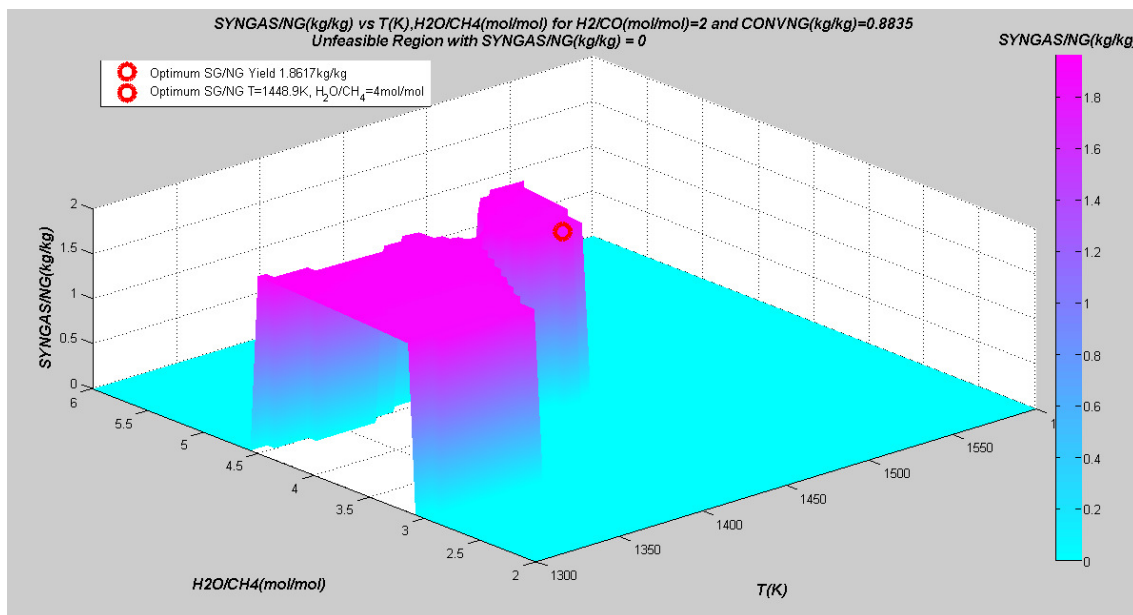


Figura VI.14 – Região de valores viáveis do rendimento GS/GN (kg/kg) no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 2

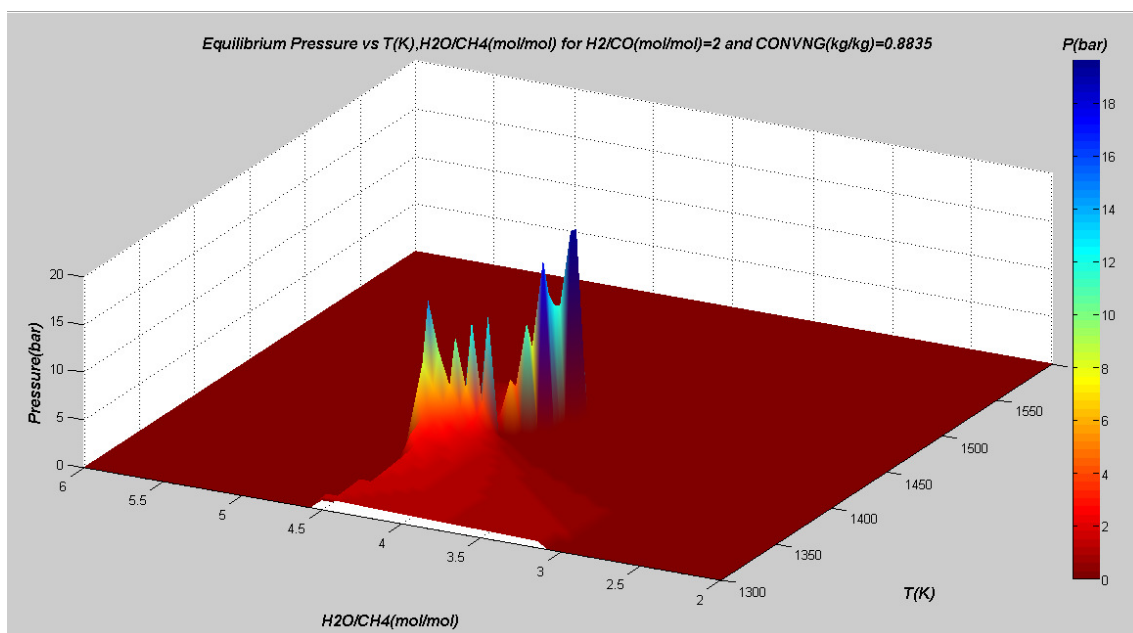


Figura VI.15 – Região de valores viáveis de pressão(bar) para f_1 no problema multiobjetivo Lexicográfico – Caso 2

Capítulo VII – Aplicação *Offshore* da Conversão de CO₂ por Bi-Reforma para Produção de Metanol

Este capítulo apresenta a Alternativa 3, considerada viável econômica e ambientalmente segundo resultados reportados no Capítulo IV, e a sua aplicação em ambiente *offshore*, realizando o aumento da escala de produção para valores mais próximos dos praticados pela indústria de óleo e gás.

VII.1. Fluxograma de Processo para Aumento de Escala

O fluxograma de maior escala possui apenas uma diferença estrutural em relação àquele apresentado para a Alternativa 3 no Capítulo IV: para uma melhor representação da etapa de reforma, considerou-se a troca térmica envolvida na etapa de conversão química de CO₂, e os resultados de otimização obtidos no Capítulo VI.

Os reformadores utilizados devem ser compactos, com micro canais, externamente aquecidos pela queima do gás em contra-corrente com o fluxo do processo, como indicado no fluxograma de maior escala (Figura VII.1). Esses tipos de reformadores apresentam uma maior eficiência térmica quando comparados aos reformadores convencionais utilizados na reforma a vapor, além desta estrutura reduzir a sensibilidade dos reatores às movimentações em ambiente *offshore*, uma vez que o fluxo nesse equipamento é de alta velocidade (KIM et al. 2013, TONKOVICH et al., 2008).

As diferenças entre a simulação do fluxograma de maior escala e da Alternativa 3 estão no inventário do processo e nas condições para a ocorrência da reforma. Neste novo cenário, foram utilizados os resultados obtidos após a realização da otimização da reforma, a partir da maximização do rendimento de GS e conversão dos principais reagentes presentes na carga de GN.

Os resultados das otimizações encontram-se resumidos na Tabela VII.1.

Tabela VII.1 – Resumo dos resultados do estudo de otimização multiobjetivo

Método	T(K)	P (bar)	H₂O/CH₄ (mol/mol)	Ótimo GS/GN (kg/kg)	Ótimo CONVGN (kg/kg)
<i>Goal Attainment</i>	1463,0675	4,5597	4,00	1,8662	0,87925
Lexicográfico Caso 1	1459,8147	3,0056	4,00	1,8704	0,87814
Lexicográfico Caso 2	1448,9039	14,9732	4,00	1,8617	0,8835

Observa-se que os resultados do estudo de otimização multiobjetivo pelo método lexicográfico refletem a definição prévia da função objetivo mais importante, rendimento de GS ou conversão CH₄ + CO₂, uma vez que ao fixar o valor do resultado da otimização mono-objetivo para a função de maior relevância, não se atinge um resultado maior do que o da otimização mono-objetivo para a outra função. Ou seja, ao atingir o ótimo da função de maior importância, não é possível melhorar a resposta da segunda função.

Como os resultados dos métodos não foram extremamente discrepantes, e não se pode afirmar qual objetivo é o mais relevante sem uma avaliação mais profunda (e.g., empregando-se critérios econômicos), utilizaram-se os resultados do método de otimização *goal attainment*, onde os objetivos foram alcançados simultaneamente e possuíam a mesma relevância, para a simulação do fluxograma de maior escala.

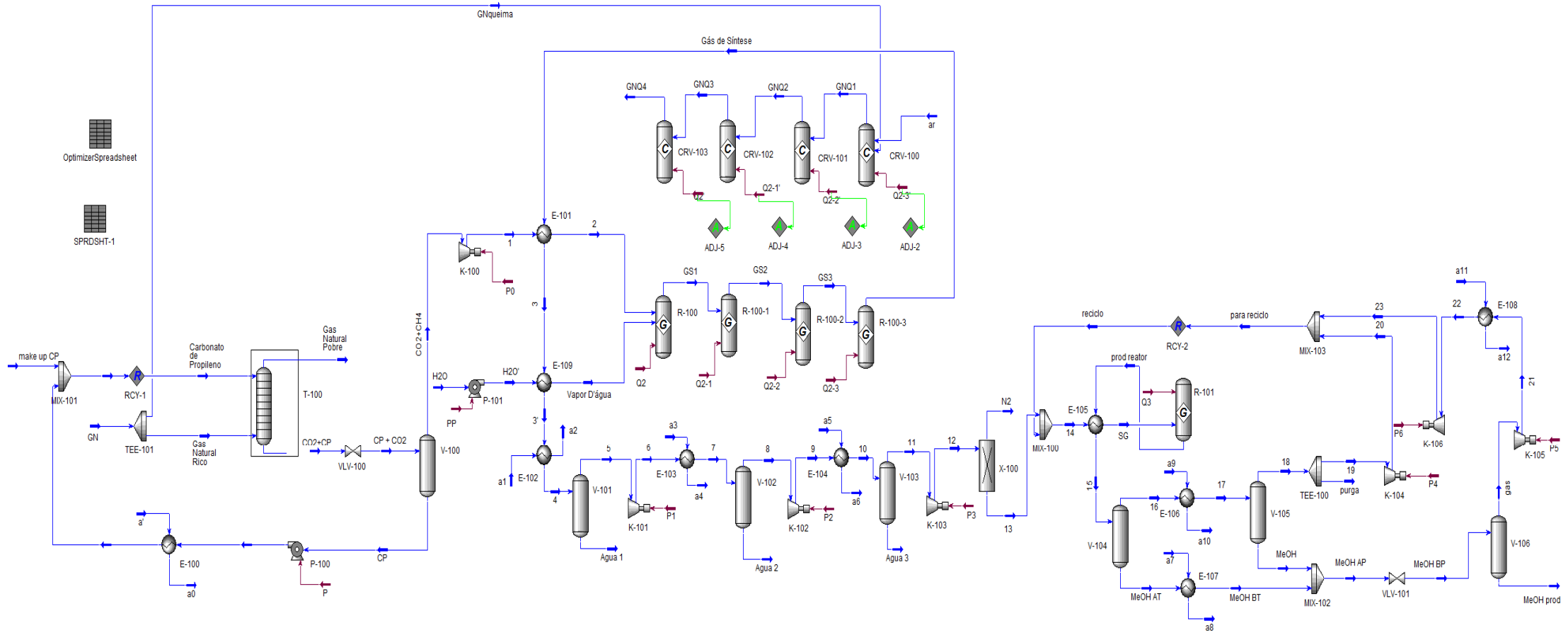


Figura VII.1 – Visão geral do fluxograma de maior escala – Alternativa 3 + representação da troca térmica ocorrida na reforma

Nesse novo cenário, a corrente “GN” tem mesma composição que as correntes de entrada de GN nas simulações apresentadas no Capítulo IV, porém com vazão de $10\text{MMNm}^3/\text{d}$. A corrente é dividida no TEE-101, sendo parte direcionada para o processo de absorção física de CO_2 em CP, e a outra parte, equivalente a aproximadamente 25% da corrente GN ($2,4\text{MMNm}^3/\text{d}$), seguindo para queima, gerando exatamente a energia necessária para a reação de reforma seca.

Na simulação, foram utilizados quatro reatores do tipo “conversão” (CRV-100/1/2/3) para simular a energia utilizada em quatro estágios da reação, representados pelos reatores de Gibbs (R-100 e R-100-1/2/3). Para isso, utilizou-se a ferramenta lógica *Adjust* do HYSYS, que permite manipulação de uma variável - conversão na queima do gás em cada reator de conversão - até atingir valor especificado da variável meta - a energia necessária para cada reator equivalente na reforma.

Esta etapa da simulação é destacada e apresentada a seguir na Figura VII.2.

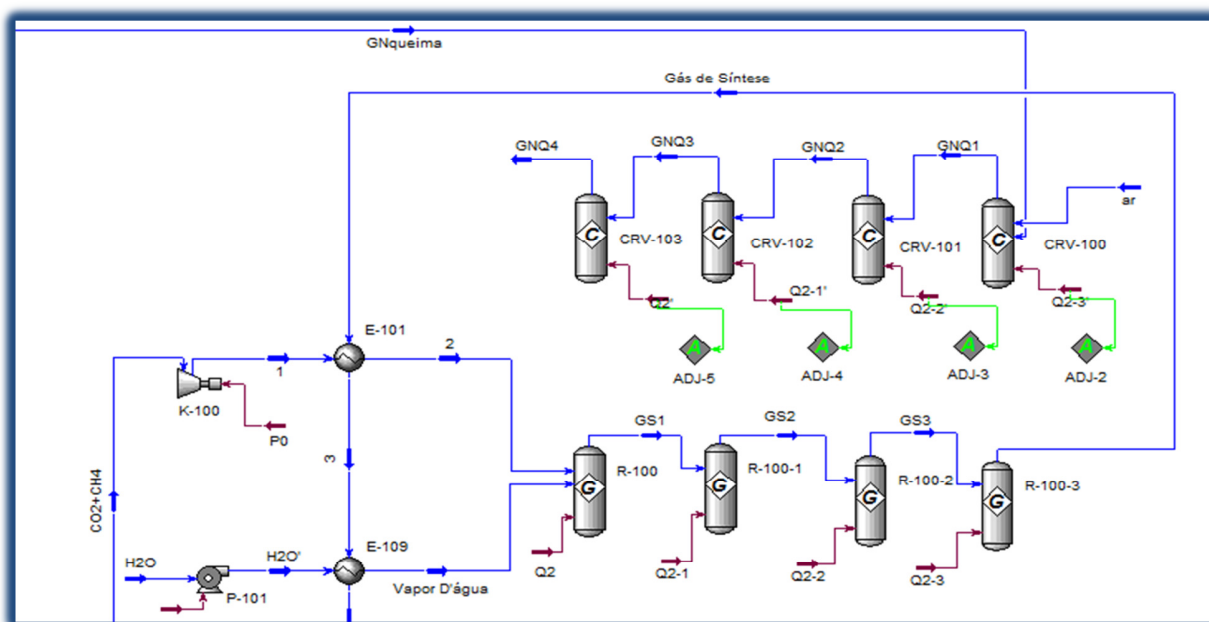


Figura VII.2 – Simulação da queima de gás natural em contra corrente com o fluxo do processo de reforma

Assim como nas outras alternativas propostas neste trabalho, o metanol como produto final encontra-se ligeiramente contaminado, o que não é um problema

para os processos em questão uma vez que considera-se que este metanol deve ser tratado em ambiente *onshore*.

Os dados das principais correntes dessa simulação são resumidos nas Tabelas VII.2 a VII.4, sendo estas agrupadas de acordo com as etapas do fluxograma: absorção física em CP, reforma seca com adição de vapor (Bi-Reforma) e produção de metanol, respectivamente. A Tabela VII.5 apresenta o balanço de energia dos principais equipamentos do processo.

Tabela VII.2 – Principais resultados da simulação de processo para aumento de escala – etapa de absorção física em CP

Corrente	GN	Gas Natural Rico	Carbonato de Propileno	Gas Natural Pobre	CO₂ + CH₄
Vazão mássica (kg/h)	445000	337832	3533249	106830	231059
Vazão molar (kgmol/h)	17629	13384	34904	6049	7335
Composição (% mol)					
CH ₄	0,60	0,60	0,001073	0,9018	0,3510
CO ₂	0,20	0,20	0,00659	0,01688	0,3510
C ₂ H ₆	0,12	0,12	0,00240	0,03282	0,1919
C ₃ H ₈	0,06	0,06	0,00359	0,006355	0,1042
N ₂	0,02	0,02	-	0,04209	0,001778
CP	-	-	0,9860	-	0,00007271
CO	-	-	-	-	-
H ₂	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-
CH ₃ OH	-	-	-	-	-

Tabela VII.3 – Principais resultados da simulação de processo para aumento de escala – etapa de reforma seca com adição de vapor (Bi-Reforma)

Corrente	GNqueima	ar	2	Vapor D'água	Gás de Síntese
Vazão mássica (kg/h)	107168	1119878	231059	185529	416595
Vazão molar (kgmol/h)	4246	38817	7335	10298	32994
Composição (% mol)					

CH ₄	0,60	-	0,3510	-	0,00006131
CO ₂	0,20	-	0,3510	-	0,02677
C ₂ H ₆	0,12	-	0,1919	-	-
C ₃ H ₈	0,06	-	0,1042	-	-
N ₂	0,02	0,79	0,001778	-	0,0003951
CP	-	-	0,00007271	-	0,00001616
CO	-	-	-	-	0,2840
H ₂	-	-	-	-	0,5581
H ₂ O	-	-	-	1,00	0,1306
CH ₃ OH	-	-	-	-	-
O ₂		0,21	-	-	-

Tabela VII.4 – Principais resultados da simulação de processo para aumento de escala – etapa de produção de metanol

Corrente	13	SG	Prod reator	reciclo	MeOH prod
Vazão mássica (kg/h)	339218	1280795	1280786	941577	313895
Vazão molar (kgmol/h)	28709	68585	50591	39875	9652
Composição (% mol)					
CH ₄	0,00007046	0,0009477	0,001285	0,001579	0,00002732
CO ₂	0,03076	0,1598	0,2150	0,2528	0,05532
C ₂ H ₆	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-	-
N ₂	-	-	-	-	-
CP	5,883e-7		-	-	1,750e-6
CO	0,3264	0,3781	0,3364	0,4153	0,0003794
H ₂	0,6414	0,4573	0,2627	0,3249	0,0001325
H ₂ O	0,001317	0,0005545	0,002414	5,370e-6	0,01263
CH ₃ OH	-	0,003165	0,1821	0,005445	0,9315

Tabela VII.5 balanço de energia dos principais equipamentos do processo

Tag do Equipamento	Corrente	Fluxo de Calor (kW)
K-100	P0	7.080
P-101	PP	30,65
Q2	R-100	135.700
Q2-1	R-100-1	242.500
Q2-2	R-100-2	212.500
Q2-3	R-100-3	65.810
K-101	P1	38.430
K-102	P2	34.950
K-103	P3	14.450
Q3	R-101	-246.000

Não se realizou a avaliação econômica para a aplicação em ambiente *offshore* da Alternativa 3 otimizada, com o aumento da escala de produção para valores mais próximos dos praticados pela indústria de óleo e gás. A metodologia de análise de viabilidade econômica utilizada neste trabalho foi exclusivamente empregada para discernir entre alternativas de processo, ferramenta essencial para a escolha do estudo do aumento de escala e otimização somente da Alternativa 3.

Para a avaliação econômica de um projeto em ambiente *offshore*, sem que o fim seja a comparação entre alternativas, outros fatores de igual relevância são necessários e devem ser considerados, como a determinação do peso e estimativa da área (*footprint*) ocupada por equipamentos. No entanto, estes estão fora do escopo desta dissertação.

VII.2. Aplicação *Offshore*

Considerando a aplicação do processo de absorção física de CO₂ em CP, com posterior conversão química de CO₂ em GS para produção de metanol, em ambiente *offshore*, são levados em consideração alguns aspectos críticos, entre eles:

- ✓ a operação dos equipamentos ocorre de forma que a movimentação da embarcação não afete de forma relevante as condições do processo;
- ✓ o *footprint* ocupado pela planta é o menor possível;
- ✓ a distribuição de peso dos equipamentos deve ser feita de forma a não prejudicar a posição do centro de gravidade da embarcação;
- ✓ a instalação de equipamentos com altura maior que 30m é evitada;
- ✓ todas as utilidades são providas a bordo e, devido à presença de grandes unidades de processo, altas temperaturas, perigos na produção de vapor e possibilidade de vazamento de GS (H_2 com alta inflamabilidade), medidas de segurança devem ser consideradas.

O processo deve, então, ser empregado em módulos para o *topside* de uma FPSO, denominada de MFPSO (*Methanol Floating Production, Storage and Offloading*), que recebe o GN separado inicialmente do óleo/água e desidratado de outra FPSO. Portanto, a unidade concebida é dedicada exclusivamente à produção de Metanol. A Figura VII.3 ilustra o esquema em questão.

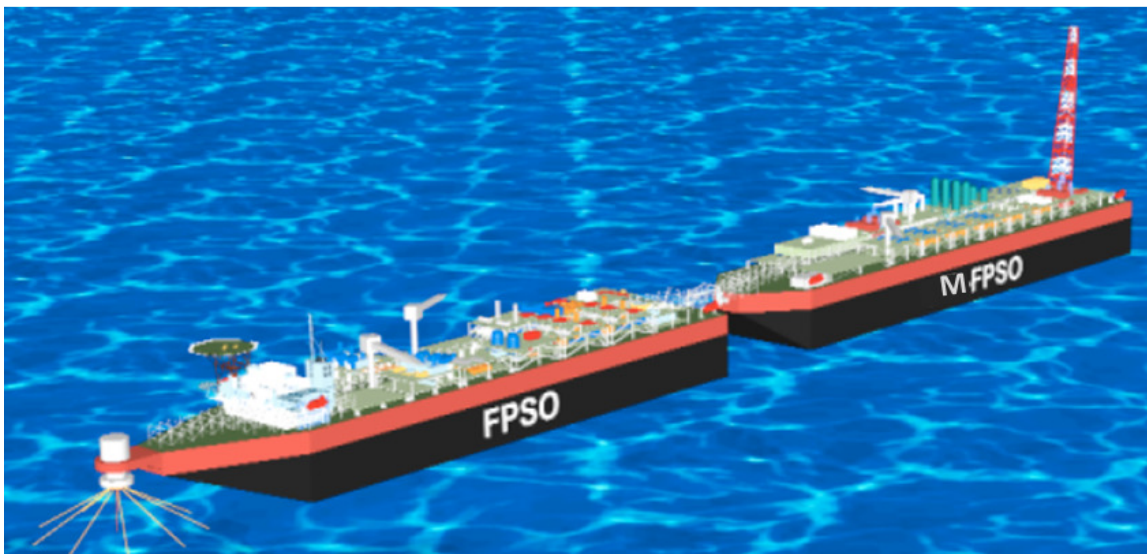


Figura VII.3 – Unidade de produção de metanol dedicada (MFPSO) interligada com FPSO de produção de óleo e gás. Fonte: Adaptado de Méndez et al, 2002.

Sendo assim, as soluções adotadas no desenvolvimento do processo, desde a separação de CO_2 à sua conversão a metanol, foram buscadas visando o ambiente *offshore*, o qual possui restrição de peso e espaço, isto é, o processo foi

desenvolvido de forma a apresentar um baixo *footprint*, viabilizando a sua instalação em um navio dedicado à produção de metanol. Uma maneira de acomodar os equipamentos necessários para o processamento do gás e produção de metanol é a partir da instalação de módulos.

Considerando-se a proposição de uma MFPSO dedicada, a instalação da planta se viabiliza em uma unidade nova, com as seguintes características principais:

- Comprimento total: 365m
- Comprimento entre perpendiculares: 340m
- Boca (largura): 60m
- Pontal (altura): 30m
- Distância entre módulos: aproximadamente 2m
- Capacidade de estocagem (volume dos tanques de carga): 250.000 m³
- Produção de Metanol: 8.689,2 m³/d

A MFPSO seria ancorada por meio de *turret* externo, onde são conectados os *risers* e umbilicais necessários, além das linhas de ancoragem. O *layout* esquemático consolida o projeto para viabilizar a produção de metanol e sua exportação através de sistema de *offloading* a ré, para navios aliviadores.

A planta de processo compreende os seguintes módulos, de vante para ré:

a) A bombordo:

- Laydown Area de Vante;
- Módulo de Estabilização do Gás de Entrada;
- Módulo de Remoção de CO₂;
- Módulo de Reforma do Gás;
- Módulo de Geração e Elétrico;
- Laydown Area de Ré.

b) À boreste:

- Torre do Flare;
- Módulo de Recuperação de Metanol e Reciclo;
- Módulo de Produção de Metanol;

- Módulo de Condicionamento do GS;
- Módulo de Utilidades.

O layout da unidade MFPSO é complementado com a previsão de dois guindastes, um a vante e outro a ré da área de processo, um módulo de acomodações, sistema de *offloading* e uma estação de medição e *helideck*, itens estes instalados na extremidade de ré.

Na Figura VII.4 está representada esquematicamente a MFPSO concebida.

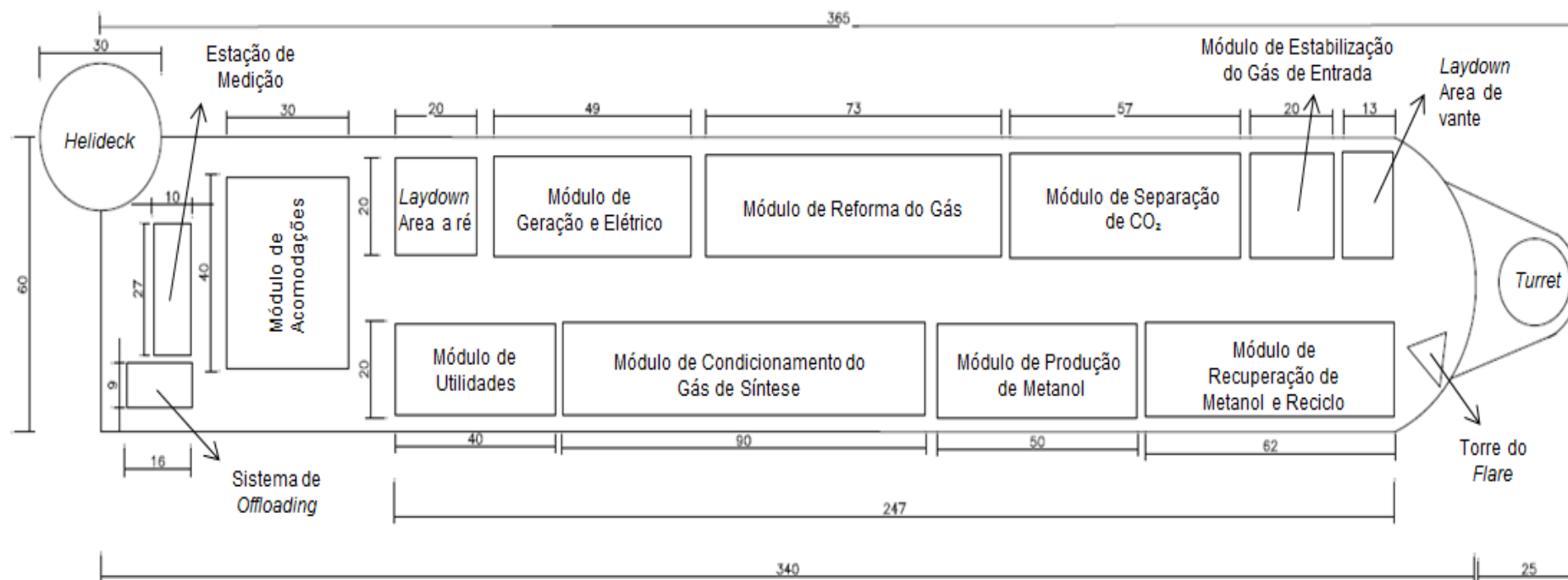


Figura VII.4 - *Layout* esquemático da unidade MFPSO concebida

O *layout* apresentado pela Figura VII.4 é um arranjo preliminar para a distribuição dos módulos da planta de processamento e produção no *topside* do FPSO. A proposição do arranjo preliminar para a aplicação *offshore* do processo em questão foi realizada com base na avaliação e seleção das melhores tecnologias de reforma e síntese de metanol e de cada etapa do processamento e da produção, que atendam às especificações básicas para FPSOs, como segurança, navegabilidade e comprovação comercial.

Para a apresentação do *layout* final da MFPSO concebida, deve-se realizar o projeto conceitual não só do processo, mas também do casco, seguido do projeto básico de ambos, o qual é base para o projeto de detalhamento de toda unidade. No projeto de detalhamento, as estruturas do *topside* e o casco devem ser integradas. Para isso, é necessária a realização de outros estudos, como a estimativa e distribuição do peso no *topside*, para a realização de cálculos estruturais e análises de estabilidade, os quais se encontram fora do escopo deste trabalho.

Capítulo VIII – Conclusões

Duas alternativas para conversão de CO₂ e CH₄ em metanol foram inicialmente abordadas no desenvolvimento deste trabalho: Bi-Reforma (Alternativa 1) e Reforma Seca (Alternativa 2). Avaliaram-se alternativas híbridas que englobam a tecnologia *gas-to-liquid*, que permite a produção de GN em lugares remotos e o condicionamento de gás para transporte por dutos, tendo como outro produto final o metanol a partir do GS, e a destinação de CO₂ para EOR.

A diferença entre os processos propostos é o fato que na Alternativa 1 apenas um reator é utilizado para a reforma seca e a vapor. Por outro lado, na Alternativa 2 dois reatores são concebidos: uma para a reforma seca e outro para a reação WGS. Esta diferença provoca uma grande discrepância na produção de metanol, uma vez que a produção de metanol pela Alternativa 1 foi de 17,9 t/h, 4 vezes maior comparada a Alternativa 2.

Também foi observado que a reforma seca, da mesma forma que a reforma a vapor, não ocorre somente para o metano, mas também para o etano e propano, e estas últimas reações são mais favoráveis do que aquela. Como consequência, o metano não é consumido, mas sim produzido na Alternativa 2, sendo requerido um reciclo para o reator de reforma. Essa observação explica porque a produção de metanol foi menor para este processo.

A avaliação econômica mostrou que a Alternativa 1 possui vantagens devido à larga produção de metanol. Apesar de o seu OPEX ser maior do que o OPEX para a Alternativa 2, a capacidade de produção de metanol é suficientemente alta para compensar o alto custo operacional. Considerando a aplicação *offshore* e o custo Brasil, o CAPEX para o processo da Alternativa 1 seria de 75,5 milhões de dólares. Quanto ao OPEX, este teria o valor de 131,63 milhões de dólares. Com a receita igual a 144,89 milhões de dólares, pode-se esperar a viabilidade não só técnica, mas também econômica da Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR).

O potencial de impacto ambiental para ambos os processos foi calculado em termos da métrica PEI/hora, tendo como resultados os valores de 868 PEI/h e 1661 PEI/h, respectivamente para a Alternativa 1 e Alternativa 2. Esse resultado mostra a Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR) é ambientalmente mais

favorável do que a Alternativa 2 (Reforma Seca + EOR). Outro ponto relevante é que a taxa de geração do potencial de impacto é negativa para a Alternativa 1, o que reforça a conclusão da viabilidade ambiental.

Portanto, cálculos preliminares indicaram que a Alternativa 1 é tecnicamente, economicamente e ambientalmente atrativa. Dessa forma, tendo como base o fluxograma deste processo, removeu-se a etapa de EOR, sendo proposto que o mesmo deve ser inteiramente convertido quimicamente em outro produto. A esta alternativa, deu-se o nome de Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR).

Feita essa nova simulação, observou-se que o total direcionamento da produção para a produção de metanol aumentou de forma bastante considerável a receita de vendas, tornando a Alternativa 3 (Bi-Reforma sem EOR), além de possivelmente viável economicamente, mais vantajosa quando comparada à Alternativa 1 (Bi-Reforma + EOR), da qual seu fluxograma foi derivado. Não se justifica a escolha da Alternativa 3 pela diminuição de custos como o CAPEX e OPEX, mas sim pela maior receita obtida através das vendas do GN e do metanol. Considerando a aplicação *offshore* e o custo Brasil, o CAPEX para o processo da Alternativa 3 seria de 73,68 milhões de dólares, e o OPEX, teria o valor de 138,57 milhões de dólares.

A Alternativa 3 também se mostrou favorável quando analisada sob o viés ambiental, uma vez que apresenta uma taxa de geração de impacto negativa. Apesar de o programa WAR indicar que a re-injeção de CO₂ em campos maduros seria mais favorável ambientalmente do que aquela que considera a destinação de CO₂ exclusivamente para a produção de metanol, por produzir uma taxa de geração de impacto menor ao realizar-se o balanço global de impacto ambiental, ressalta-se que o programa considera o metanol como contribuinte para pontuação em todas as categorias de impacto ambiental, mesmo sendo um produto final, enquanto que o CO₂ pontua quase que exclusivamente na categoria de aquecimento global. Dessa forma, o WAR penaliza a maior produção de metanol obtida na Alternativa 3.

Além das simulações de processos e análises econômica e ambiental preliminares, este trabalho também apresentou modelagens para a previsão de índices de desempenho químico da Reforma Seca com adição de vapor:

rendimento e composição do GS produzido e conversão dos reagentes CH₄ e CO₂. Os modelos foram desenvolvidos a partir de uma abordagem empírica, através do método de superfície de respostas, em que os dados utilizados foram obtidos pela realização de uma bateria de pseudo-experimentos no HYSYS.

Os modelos propostos foram ajustados via estimação de parâmetros pelo Princípio de Máxima Verossimilhança, e a qualidade do ajuste pôde ser avaliada através de algumas ferramentas estatísticas: teste de significância dos parâmetros, histograma de resíduos, visualização das respostas observadas *versus* preditas e limites de confiança (95%) absolutos e relativos de parâmetros e de respostas corretos. Concluiu-se que os modelos finais apresentaram bons resultados em todos os quesitos analisados.

Definidos os modelos para os índices de desempenho químico, aumentou-se o inventário do processo e otimizou-se o melhor fluxograma de processo proposto (Alternativa 3 – Bi-Reforma sem EOR), utilizando a condição ótima para a ocorrência da reforma, obtida através método de otimização multiobjetivo *Goal Attainment*. Foi possível maximizar o rendimento de GS e a conversão dos reagentes sob a restrição da relação entre os componentes do GS.

Além disso, concluiu-se que o processo proposto poderia ser implementado em um sistema de produção de metanol flutuante, um MFPSO, onde a regeneração de carbonato de propileno apresentaria uma vantagem competitiva em relação a outras tecnologias de captura de CO₂, uma vez que o peso e o espaço ocupado por equipamentos são fatores determinantes que devem ser considerados para plantas em MFPSO, assim como o gasto energético.

Não se realizou a avaliação econômica para a aplicação em ambiente *offshore* da Alternativa 3 otimizada, com o aumento da escala de produção. A avaliação econômica foi exclusivamente empregada para discernir entre alternativas de processo, ferramenta essencial para a escolha do estudo do aumento de escala e otimização somente da Alternativa 3. Para a avaliação econômica da MFPSO devem ser realizados não só o dimensionamento de equipamentos,

mas também estudos de distribuição e peso de equipamentos do *topside* para realização de cálculos estruturais e análises de estabilidade, os quais se encontram fora do escopo deste trabalho.

Para trabalhos futuros, sugere-se o desenvolvimento de modelos não só para índices de desempenho químico, mas também econômico e ambiental. Além dos modelos empíricos, devem ser desenvolvidos modelos fenomenológicos, os quais se baseiam em princípios físico-químicos, para a otimização dos índices de desempenho propostos. Outra sugestão é o desenvolvimento de algoritmos para solucionar problemas de otimização multiobjetivo utilizando a abordagem de otimalidade de Pareto, com o intuito de encontrar todas as respostas que se encontram na denominada Fronteira de Pareto. As mesmas análises são também sugeridas para a etapa de conversão do GS em metanol. Por fim, sugere-se a variação do teor de CO_2 e da vazão de entrada do GN.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, J. dos S.C.de, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L. de. Análise de Produção de Gás Natural do Pré-Sal Via Dutos dom Meg e Processamento Onshore. 30 Congresso Brasileiro de CO₂. **Rio de Janeiro. IBP. 2015.**

AMBROSIO, Anna Amélia P. G. O. Análise de Desempenho de Desidratação de Gás Natural por Adsorção em Peneiras Moleculares. **2014. 151 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.**

ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). **Atlas de Energia Elétrica do Brasil.** 3.ed. Brasília. 2008. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>>. Acesso em: 22 ago 2015.

ANP. **Importações e exportações (barris equivalentes de petróleo).** Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 15 abr. 2014.

_____. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em www.anp.gov.br. Acesso em: 20 out 2015.

AQUINO, A. S. **Análise de rotas alternativas para sequestro químico de CO₂: produção de metanol, gás de síntese e ácido acético.** 87f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química - Departamento da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ARAUJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L. de; ALVES, R. M. B. CO₂ utilization: a process systems engineering vision. In: **MORGADO, Claudia do Rosário Vaz ; ESTEVES, Victor Paulo Peçanha (Ed.).** CO₂ sequestration and valorization. **InTech, 2014. cap.2. ISBN 978-953-51-1225-9.**

ARINELLI, Lara Oliveira. Dinâmica de processamento offshore de gás natural rico em CO₂: desidratação TEG, expansão Joule-Thomson e permeação em membranas versus separador supersônico. **2015. 140f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.**

ASPEN TECHNOLOGY, INC. 2011. **Aspen HYSYS Thermodynamics COM Interface.** V. 7.3. Burlington, MA: Aspentech, mar 2011.

_____. 2005. **Operations Guide.** V. 7.3. Cambridge: Aspentech, out 2005.

AZAPAGIC, A. et al. Carbon Capture and Utilisation: Application of Life Cycle Thinking to Process Design. In: International Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 12, 25, 2015, Copenhagen. **Proceedings International**

Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2015. 37. p.1457 – 1462

BARBOSA, L. C. **Captura de CO₂ e H₂S com soluções aquosas de alcanolaminas via destilação reativa.** Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

BAXTER, Iain. Modular GTL as an Offshore Associated Gas Solution. In: Deep Offshore Technology Conference. **Proceedings of Deep Offshore Technology Conference.** Amsterdam: 2010. v. 01. p. 01-11.

BERGEL, M.; TIerno, I. **Sweetening Technologies – A look at the whole picture.** Petrotech, 2009.

BOTHAMLEY, M. Offshore processing options for oil platforms. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, Houston, 2004.

BP, 2015. **BP Statistical Review of World Energy 2015.** BP Web Site. Junho, 2015. Disponível em: bp.com/statisticalreview.

BRANAN, C. Rules of thumb for chemical engineers: a manual of quick, accurate solutions to everyday process engineering problems. 4.ed. Elsevier, 2005.

BUCKLIN, R.W., SCHENDEL, R.L. Comparison of Fluor Solvent and Selexol Processes. Energy Progress. V. 4, n.3. p. 137-142. 1984.

BYRD, R.H., HRIBAR, M. E., NOCEDAL, J.. An Interior Point Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming, SIAM Journal on Optimization. **SIAM Journal on Optimization**, v. 9, n. 4, p. 877–900. 1999.

CABEZAS, H.; BARE, J. C.; MALLICK, S. K. Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm - full version. Computers and Chemical Engineering, v. 23, n. 4–5, p. 623–634, 1999.

CAI, Y.; NIU Y.; CHEN Z. Synthesis of methanol and isobutanol from syngas over ZrO₂ - based catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 50, n. 2-3, p.163 - 170, feb.1997.

CAMPBELL, J. M. **Gas conditioning and processing: the equipment modules.** 8. ed. Norman: John M Campbell & Company, 2004. 2 v.

CAÑETE, B., BRINGOLE, N.B., GIGOLA, C.E. Feed Flexibility of CH₄ Combined Reforming for Methanol Production. In: International Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 12, 25, 2015, Copenhagen.

Proceedings International Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering. **Amsterdam: Elsevier, 2015. 37. p.1343 - 1348**

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 61, p. 3893-3906, 2006.

CHEMICAL ENGINEERING. Economic Indicators. Disponível em: <http://www.che.com/business_and_economics/economic_indicators.html>. Acesso em: 11 Abr. 2014.

COLEMAN, T.F., BRANCH, M. A., GRACE A. **Optimization Toolbox—for Use with MATLAB. User's Guide**. v.29. Math Works, Inc., Natick, MA, 2015.

NOCEDAL, J., WRIGHT, S. J. **Numerical Optimization**, New York: Springer-Verlag. 1999.

COLEMAN, T.F., LI, Y. On the Convergence of Reflective Newton Methods for Large-Scale Nonlinear Minimization Subject to Bounds. **Mathematical Programming**, v. 67, n. 2, p. 189–224, 1994.

CORDEIRO, Alexandre de F. **Estudo de simulação e controle de uma unidade de processamento de gás natural**. 2011. Dissertação de Mestrado (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Rio de Janeiro: UFRJ - Escola de Química, 2011.

DE ANDRADE, Ana Maria T. et al. Offshore Production Units for Pre-Salt Projects. In: Offshore Technology Conference, 2015, Houston. **Proceedings of Offshore Technology Conference. Houston: 2015, v.1, p.1-14.**

DE MEDEIROS, J.L., ARAÚJO, O.Q.F.. Relatório 06 Desenvolvimento de Modelos Short-Cut em Superfícies de Resposta para Reproduzir Respostas do Simulador SPM2010 com Cargas Ricas em CH₄ e CO₂. Projeto CENPES-14086 Experimentos em Planta Piloto de Aminas, Estudos Teóricos Associados e Desenvolvimento de Modelos em Tecnologias de Remoção de CO₂ e outros Contaminantes de Gás Natural, Escola de Química, UFRJ, Dezembro, 2014.

DE MEDEIROS, José Luiz, ARAÚJO, Ofélia Q. F., NAKAO, Andressa, GRAVA, Wilson M., NASCIMENTO, J. F. Simulation of an Offshore Natural Gas Purification Process for CO Removal with Gas Liquid Contactors employing Aqueous Solutions of Ethanolamines. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 7074-7089, 2013.

DE MEDEIROS, José L. de, DO NASCIMENTO, Jaílton F., SANTOS, Emmanuel S., GRAVA, Wilson M., ARAÚJO, Ofélia, Q. F. 2014. Reproducing

the performance of real units for CO₂ removal from natural gas with a phenomenological membrane permeation model. In: Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference, 2014, Rio de Janeiro. **Proceedings of Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2014. v. 01. p. 01-10.

DE MEDEIROS, Vitor Alves. **O Estado da Arte do FPSO**. 2015. 69 f. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Naval e Oceânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2015.

D'SOUZA, Richard, BASU, Shiladitya. Field Development Planning and Floating Platform Concept Selection for Global Deepwater Developments. In: Offshore Technology Conference, 2011, Houston. **Proceedings of Offshore Technology Conference**. Houston: 2011, v. 1, p.1-17.

ECHT, W. Hybrid Systems: Combining Technologies Leads to More Efficient Gas Conditioning. In: **Laurance Reid Gas Conditioning Conference**, 2002.

EPE (Empresa de Pesquisa Energética). **Demanda de Energia 2050**. Rio de Janeiro. Ago 2014. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/DEA%2013-14%20Demanda%20de%20Energia%202050.pdf>>. Acesso em: 22 ago 2015.

FARINHA, José Francisco da Boa. **Reformação de metano com vapor de água em reformador de escala laboratorial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, set. 2008.

FGV. **Gás Natural**. In: Cadernos FGV Energia. n.2 Ano 1. ISSN 2358-5277. Nov 2014. Disponível em: <[http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/13850/energia2%20\(1\).pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/13850/energia2%20(1).pdf?sequence=1&isAllowed=y)>. Acesso em: 18 ago 2015.

FIRJAN. **O preço do gás natural para a indústria no Brasil e nos Estados Unidos - comparativo de competitividade**. 2013. Disponível em: www.firjan.org.br. Acesso em: 15 abr. 2014.

FONSECA, Ana Paula. **Sustentabilidade nas Operações envolvendo Tecnologias de Gás Natural com Altos Teores de CO₂**. In: 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2015, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2015.

FORMIGLI, J. **Pre-salt reservoirs offshore Brazil: perspectives and challenges**. Miami. nov. 2007.

GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES. **Exame e avaliação de dez descobertas e prospectos selecionadas no play do pré-sal em águas profundas na Bacia de Santos, Brasil.** CG/JW/RLG/C1820.00/gcaba.1914. ANP, 2010.

GADELHA, T. S. **Análise das Tecnologias de Remoção de CO₂ do Gás Natural: Uma Comparação Técnico-Econômica de Absorção, Membranas e Híbridos.** 2013. 156f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

GANI, R., ROH K., NGUYEN T. B. H., SURIYAPRAPHADILOK U., LEE J. H. Development of sustainable CO₂ conversion processes for the methanol production. In: International Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 12, 25, 2015, Copenhagen. **Proceedings International Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering.** Amsterdam: Elsevier, 2015. 37. p.1145 – 1150.

GEMBICKI, F.W., **Vector Optimization for Control with Performance and Parameter Sensitivity Indices.** Ph.D. Tese, Case Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio, 1974.

GLOBAL CCS INSTITUTE. Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide. 2011. Disponível em: <<http://decarboni.se/node/28496>>. Acesso em: 17 ago 2015.

GODOI, José Maria A.; MATAI, Patrícia Helena L. S. A Eor-CO₂ Transforma o Reservatório de Petróleo em Sumidouro de Carbono e Aumenta o Fator de Recuperação. In: Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference, 2014, Rio de Janeiro. **Proceedings of Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference.** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2014. v. 01. p. 01-10.

GRAVA, Wilson M. **Offshore CO₂ Separation from Natural Gas.** In: 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2015, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2015.

HANSEN, John B. Methanol Synthesis. In: Handbook of Catalysis.1997. p.1856-1876.

HIMMELBLAU, David M. et al. Optimization of chemical processes. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

HUTTON, William John, HOLMES, John. Floating Gas to Liquids – A Solution to Offshore Stranded Gas. In: World Petroleum Congress. 2005.

IHS CHEMICAL. 2014 World Methanol Consumption – At a Glance.

Industrial Methanol Methyl Alcohol. Disponível em: <http://www.alibaba.com/product-detail/Industrial-Methanol-Methyl-Alcohol_1497229235.html>. Acesso em: 20 abr. 2014.

KABOUK, N.; SILVA, C. H. L. da, MARCELLOS, C. F. C. **Processamento de Gás Natural e Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) de Águas Ultra-Profundas com CO₂**. 2011. 123f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química - Departamento da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R.; McCARTNEY, D. G. **Fundamentals of natural gas processing**. 2 ed. USA: CRC Press Book, 2011.

KIM, W., et al. Methanol synthesis from syngas over supported palladium catalysts prepared using water-oil-microemulsion. *Applied Catalysis A: General*, v. 169, p. 157-164, 1998.

KIM et al. Challenges and Potential Solutions in GTL FPSO Process Design for Monetization of Offshore Stranded Gas. In: 14 AIChE Annual Meeting, Atlanta, 2015. **Proceedings of 14 AIChE Annual Meeting. Atlanta: 2014.**

_____. GTL FPSO: An Alternative Solution to Offshore Stranded Gas. In: Offshore Technology Conference, 2013, Houston, Texas. **Proceedings of Offshore Technology Conference**. Houston: 2013. v. 01. p. 01-15.

KNUST, C., ARAÚJO, Ofélia Q.F.; MEDEIROS, José Luiz. Response Surface Analysis for the Design of Sour Water Treatment Units. Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference. IBP. Rio de Janeiro. 2014.

KORENS, N. et al. **Process Screening Analysis of Alternative Gas Treating and Sulfur Removal for Gasification: Revised Final Report**; SFA Pacific, Inc., Mountain View, CA, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA, dez 2002.

LARRUBIA, M. A.; GARCIA-DIEGUEZ, M.; HERRERA, C.; ALEMANY, L. J. CO₂ – reforming of natural gas components over a highly stable and selective NiMg/Al₂O₃ nanocatalyst.. **Catalyst Today**, v. 197, n. 1, p. 50-57, dec. 2012.

LIMA, B. C. S. ; DE MEDEIROS, José L. ; ARAÚJO, Ofelia Q F ; MORGADO, C. R. V.. AIChE-433a-Technical, Economic and Environmental Viability of Offshore CO₂ Reuse From Natural Gas By Dry Reforming. In: 2014 AIChE Annual Meeting, 2014, Atlanta. **Proceedings of 2014 AIChE Annual Meeting**. Atlanta: AIChE, 2014. v. 01. p. 01-11.

LIMA, Bruna C. de S. ; DE ARAÚJO, Ofélia Q.F. ; DE MEDEIROS, José Luiz ; MORGADO, Cláudia R.V. . Viability of Technologies for CO₂ Capture and

Reuse in a FPSO: Technical, Economic and Environmental Analysis. In: Krist Gernaey; Jakob Huusom; Rafiqul Gani. (Org.). **Computer Aided Chemical Engineering**. 1ed. Amsterdam: Elsevier, 2015, v. 37, p. 1385-1390.

MACHADO, Priscilla Badega. **Análise comparativa de tecnologia de separação supersônica para o condicionamento de gás natural**. 2012. 151 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

MACHADO, Priscila B., MONTEIRO, Juliana G. M., DE MEDEIROS, José Luiz, EPSOM, Hugh, ARAÚJO, Ofélia Q. F. Supersonic Separation in onshore Natural Gas dew point plant. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 6, p. 43-49, 2012.

MALIK, Q.M.; ISLAM, M.R.; SASKATCHEWAN, R. **CO₂ injection in the Weyburn Field of Canada**: optimization of enhanced oil recovery and greenhouse gas storage with horizontal wells. [S.I.], SPE. 2000 SPE 59327.

MARÉCHAL, François, TOCK, Laurence. Decision support for ranking Pareto optimal process designs under uncertain market conditions. **Computers & Chemical Engineering**, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.06.009>.

MARQUES, Luis C. C.; PIMENTEL, D. M.. A Review of the CO₂ Injection Pitfalls in Enhanced Oil Recovery. In: 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2015, Rio de Janeiro. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2015. v. 01. p. 01-10.

MCTI, 2014. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil. 2aEd. Disponível em: <http://www.mcti.gov.br>. 2014

MEDINA, Pedro Leonardo Neves. **Uma abordagem da teoria dos jogos para ratear os benefícios oriundos da injeção de gás rico em CO₂ nos reservatórios do pré-sal**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, 2012.

MELO, Dárley C. et al. Infraestrutura para o Desenvolvimento de Processos de Tratamento de Gás Natural com CO₂. In: 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2015, Rio de Janeiro. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2015. v. 01. p. 01-02.

MÉNDEZ et al. GTL Offshore: The Marine Perspective. In: **GASTECH 2002**. Doha. Out 2002.

METHANOL INSTITUTE. The Methanol Industry, 2015 Disponível em: <<http://www.methanol.org/Methanol-Basics/The-Methanol-Industry.aspx>>. Acesso em: 20 mai. 2015.

MME. Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gás Natural. Ministério de Minas e Energia, n. 98, mai 2015.

MOKHATAB, S.; POE, William; SPEIGHT, James. **Handbook of natural gas transmission and processing**. Gulf Professional Publishing, 2006.

MONITOR IBP, Rio de Janeiro, n. 9, Ano VI, ISSN 2176-5464, set. 2014.

MONTEIRO, J.G.M. Um estudo sobre alternativas de sequestro de carbono: modelos, métricas e otimalidade. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C. e RUNGER. Applied Statistics and Probability for Engineers. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. 2003.

MORTENSEN, P. M., DYBKJÆR, I. Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas. **Applied Catalysis A: General**. P 141 – 151. 23 fev. 2015.

MYUNG, I.J. Tutorial on maximum likelihood estimation. Journal of Mathematical Psychology.v.47. p. 90-100. 2003.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery: Untapped Domestic Energy Supply and Long Term Carbon Storage Solution. Disponível em: <https://www.netl.doe.gov/file%20library/research/oil-gas/small_CO2_EOR_Primer.pdf>. Acesso em: 17 ago 2015.

NETO, Tomazo G.; PORTELLA, Ricardo B. Deepwater FPSOs: Design Experiences. In: 6th Annual Deepwater Developments and Technologies Conference, 2001, Louisiana. **Proceedings of 6th Annual Deepwater Developments and Technologies Conference**. Louisiana: Strategic Research Institute, 2001. V.1, p. 1-11.

NUNES, Giovani C., José L. de Medeiros, e Ofélia de Q. F. Araújo. 2010. **Modelagem e controle na produção de petróleo - Aplicações em MatLab**. São Paulo: Blucher.

OLAH, G.A. et al. Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO–2H₂) for methanol and

hydrocarbon synthesis. J. Am. Chem. Soc., v. 135, n. 2, p. 648–650, jan. 2013.

PACÍFICO, J. A. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono. Aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado.** 2004. 159f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

PALANIVEL, G.; MONTY, B.; ECHT, W. Successful integration of membranes for CO₂ removal into an FPSO topsides process scheme. In: **Rio Oil&Gas Expo and Conference**, Rio de Janeiro, 2010.

PEREIRA, T. V. **Otimização e operação de processos off-shore de separação óleo-gás.** Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2004.

PETROBRAS. **Entenda por que investimos em fertilizantes.** 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/entenda-por-que-investimos-em-fertilizantes.htm>>. Acesso em: 18 ago 2015.

_____. **Gás Natural Industrial.** 2015b. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/gas-natural-industrial/>>. Acesso em: 18 ago 2015.

_____. **Pré-Sal.** 2015a. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 17 jul 2015.

POWELL, M.J.D.. A Fast Algorithm for Nonlinearly Constrained Optimization Calculations. **Numerical Analysis**, G.A.Watson ed., Lecture Notes in Mathematics, Springer Verlag, v. 630, 1978.

PROPYLENE CARBONATE. Disponível em: <http://www.alibaba.com/product-detail/propylene-carbonate_271582086.html>. Acesso em: 20 abr. 2014.

RAO, S.S. **Engineering Optimization Theory and Practice.** 4th ed. John Wiley & Sons, Inc. 2009.

ROCHA, P. S. et al. Determinação da pressão mínima de miscibilidade do CO₂ em óleos através do Rising Bubble Apparatus. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005.

RYF104 type Methanol steam reforming catalyst. Disponível em: <http://www.alibaba.com/product-detail/RYF104-type-Methanol-steam-reforming-catalyst_1463197766.html?s=p>. Acesso em: 28 abr. 2014.

SALLOWICZ, Mariana. 2014. Campo de Libra pode dobrar reservas de gás no País. Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,campo-de-libra-pode-dobrar-reservas-de-gas-do-pais,186158e>>. Acesso em: 20 jul 2015.

SANTOS, Douglas S. et al. 2014. Análise técnica comparativa de tecnologias convencionais para captura de CO₂ no processamento de gás natural. . In: Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference, 2014, Rio de Janeiro. **Proceedings of Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2014. v. 01. p. 01-10.

SANT'ANNA, A. A., ARAUJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L. de. Simulação de processamento de gás natural em plataforma off-shore. 2004. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.**

SAZONOV, V.A.; ISMAGILOV, Z.R.; PROKUDINA, N. A. Catalytic combustion of lean methane-air mixtures. *CatalysisToday*, v. 47, n. 1-4, p. 149 – 153, jan. 1999.

SIBAI, A. E., RIHKO-STRUCKMANN L., SUNDMACHER K. Synthetic Methane from CO₂: Dynamic Optimization of the Sabatier Process for Power-to-Gas Applications. In: International Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 12, 25, 2015, Copenhagen. **Proceedings International Symposium on Process Systems Engineering and European Symposium on Computer Aided Process Engineering**. Amsterdam: Elsevier, 2015. 37. p.1157 – 1162

SILVA, Pedro Pister R. D. Análise Exergética de Processos de Separação para Captura de CO₂ de Gás Exausto. **2014. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.**

SMIDERLE, L.R. S. M.; ARAUJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L. de. Techno-Economic Assessment of Propylene Carbonate for Offshore CO₂ Removal from Natural Gas. In: Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference, 2014, Rio de Janeiro. **Proceedings of Rio Oil & Gas 2014 Expo and Conference**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo Gás e Biocombustíveis, 2014. v. 01. p. 01-10.

SOUZA LIMA, Heitor Augusto de; NETO, Tomazo G. Conversion of Tankers into FPSOs and FSOs: Practical Design Experiences. In: Offshore Technology Conference, 2001, Houston. **Proceedings of Offshore Technology Conference**. Houston: 2001, v.1, p.1-10.

TEIXEIRA, Alexandre Mendonça. Análise exergética de processos de recuperação de monoetileno glicol (MEG) em plataformas *offshore*. **2015. 130 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e**

Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

TONKOVICH et al., Improved Fischer-Tropsch Economics Enabled by Microchannel Technology. Disponível em: <http://www.adktroutguide.com/files/Microchannel_FT_White_Paper_Sep08.pdf>. Acesso em: 02 jun 2015.

TROTTA, Thiago Affonso Ferreira. Modelagem e Avaliação Técnica de Separador Supersônico para Condicionamento de Gás Natural. **2014. 151 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.**

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.** 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2009.

WANG, S. B.; LU, G. Q. M.; Millar, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art. **Energy Fuels**, v. 10, n. 4, p. 896–904, 1996.

WATER DESALINATION REPORT. **New technology firm files for IPO.** Disponível em: <http://www.otecorporation.com/tl_files/press/articles/wdr2011-39.pdf> Acesso em: 28 abr. 2014.

WEST, Alex H.; POSARAC, Dusko; ELLIS, Naoko. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6587-6601, sep. 2008.

ZHANG, P. et al. Effect of CO₂ impurities on gas-injection EOR processes. In: SPE/DOE SYMPOSIUM ON IMPROVED OIL RECOVERY, 14, 2004. Tulsa: SPE, 2004.

ZHANG, P. et al. Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating. **Catalysis Letters**, v. 88, n. 3–4, p. 129-139, 2003.

YEO, Z. Y. *et al.* Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, p. 282-298, 2012.

Zibo zeólita 3a, 4a, 5a, 13x peneira molecular em química adsorvente. Disponível em: <<http://portuguese.alibaba.com/product-gs/zibo-zeolite-3a-4a-5a-13x-molecular-sieve-in-chemical-adsorbent-1183694288.html?s=p>>. Acesso em: 28 abr. 2014.

APÊNDICE A – Dimensionamento dos Equipamentos

As equações empregadas no dimensionamento dos principais equipamentos utilizados na simulação são apresentadas a seguir.

- Vasos:

Os vasos foram dimensionados de acordo com o tempo de residência do líquido (Campbell, 2004). A razão entre a altura e o diâmetro (H/D) para vasos deve estar entre 2,5 e 5. Neste trabalho, a razão adotada foi 4. Outra premissa é que o tempo de residência é igual a 5 minutos. Além disso, supôs-se que o líquido ocuparia apenas 50% do volume dos vasos. A equação para o dimensionamento dos vasos é apresentada abaixo.

$$V = 2Q_L t \quad \text{Eq. A.1}$$

Onde:

V = volume do vaso (m^3)

Q_L = vazão do líquido (m^3/s)

t = tempo de residência (s)

Após o cálculo do volume e da razão H/D, a altura e o diâmetro são calculados.

- Trocadores de calor:

Para trocadores de calor do tipo casco e tubo, a área foi calculada pelo método LMTD (*Log Mean Temperature Difference*). As equações para o dimensionamento dos trocadores de calor são apresentadas abaixo.

$$Q = \dot{m}_q C_{p,q} (T_{qe} - T_{qs}) = \dot{m}_f C_{p,f} (T_{fs} - T_{fe}) \quad \text{Eq. A.2}$$

$$Q = UA \Delta T_{In} \quad \text{Eq. A.3}$$

$$\Delta T_{In} = \frac{[(T_{qe} - T_{fs}) - (T_{qs} - T_{fe})]}{\ln \frac{(T_{qe} - T_{fs})}{(T_{qs} - T_{fe})}} \quad \text{Eq. A.4}$$

Onde:

\dot{m} = vazão mássica do fluido quente/frio (kg/h),

C_p = capacidade calorífica do fluido quente/frio (kJ/kg °C),

T = temperatura de entrada ou saída do fluido quente/frio ($^{\circ}\text{C}$),

U = coeficiente global de transferência de calor ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$),

A = área de troca térmica, (m^2)

Os valores utilizados para U são apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Valores típicos para o coeficiente global de troca térmica (U)

Serviço	Coeficiente ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)	Média
Resfriadores a água		
Gás (até 35 bar)	200 - 285	242.5
Gás (35-70 bar)	285 - 455	370
Condensadores a água		
Hidrocarbonetos leves	480 - 765	622.5
Generais		
Gás-Gás (até 35 bar)	285 - 395	340
Gás-Gás (até 70 bar)	310 - 425	367.5

Fonte: Adaptado de Campbell, 2004

- Compressores e bombas:

O cálculo da potência requerida para cada compressor e bomba é realizado pelo simulador de processos ASPEN HYSYS[®]. Para determinar o tipo de cada equipamento o gráfico abaixo foi utilizado.

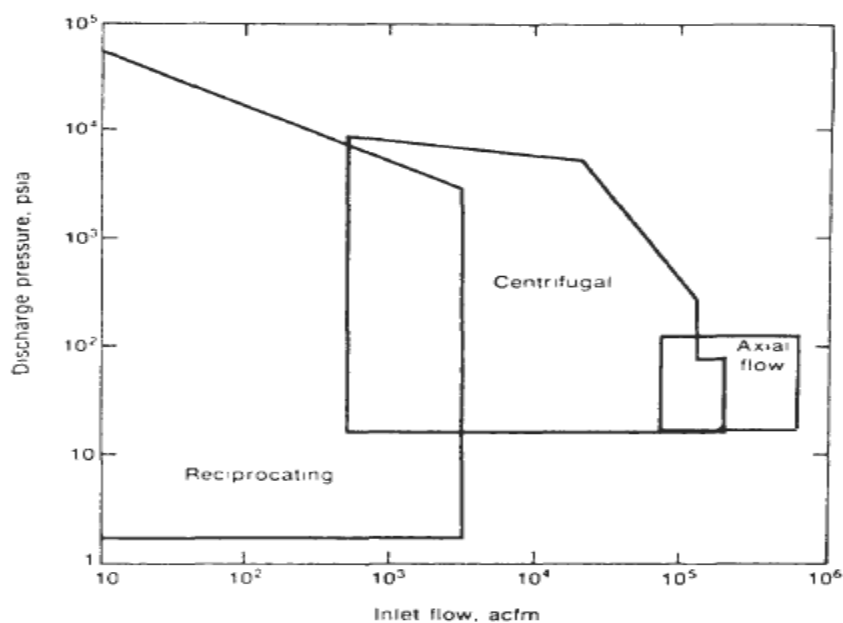


Figura A.1 – Gráfico para determinação do tipo de compressor. Fonte: Branan, 2005

- Coluna de absorção:

Foi considerado que a coluna de absorção utilizada para absorção de CO₂ em carbonato de propileno possui recheio estruturado. Para o seu dimensionamento, o seguinte método é recomendado (Campbell, 2004):

Inicialmente, deve-se calcular a velocidade do gás de acordo com a equação A.5.

$$v = \frac{F_s}{\sqrt{\rho g}} \quad \text{Eq. A.5}$$

Onde:

v = velocidade superficial do gás (m/s),

ρg = densidade do gás (kg/m³) – obtida através do HYSYS,

F_s = parâmetro de dimensionamento, igual a 3 para recheio estruturado.

Em seguida, calcula-se o diâmetro a partir da equação A.6.

$$D = \sqrt{\frac{4 Q_g}{\pi v}} \quad \text{Eq. A.6}$$

Onde:

D = diâmetro da torre absorvedora (m),

Q_g = vazão de gás (m³/s) – obtida através do HYSYS.

Realizados esses cálculos, utiliza-se o método HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*) para determinar a altura do recheio da absorvedora. O valor do HETP empregado para a realização desse cálculo foi de 1,83 metros. Dessa forma, calcula-se a altura da coluna da seguinte maneira:

$$H_{\text{recheio}} = N_{\text{estágio}} \cdot \text{HETP} \quad \text{Eq. A.7}$$

A partir da altura do recheio, somam-se 3 metros à mesma para a obtenção da altura da coluna com o intuito de permitir uma melhor distribuição do gás e do solvente na parte superior e inferior da coluna (Campbell, 2004).

- Reatores:

Para o dimensionamento dos reatores, algumas premissas foram consideradas. Primeiramente, buscou-se na literatura a velocidade espacial (GHSV, *Gross Hourly Space Velocity*) para cada uma das reações ocorridas nos processos. As velocidades espaciais consideradas encontram-se listadas na tabela abaixo.

Tabela A.2 – Velocidade espacial para as reações

Reação	Velocidade espacial (GHSV)	Fonte
Reforma Seca	6000 h ⁻¹	LARRUBIA et al, 2012
Reforma a Vapor	5000 h ⁻¹	FARINHA, 2008
Produção de Metanol a partir de gás de síntese	5000 h ⁻¹	CAI et al, 1997
Combustão	10000 h ⁻¹	SAZONOV et al, 1999

A partir da velocidade espacial (GHSV), calcula-se o volume do reator (V), tendo posse do valor da vazão de entrada da corrente no reator (Q), com o emprego da equação A.8:

$$V = \frac{Q}{\text{GHSV}} \quad \text{Eq. A.8}$$

Considera-se, então a porosidade do catalisador empregado nas reações com o valor igual a 0,8. Ao dividir o valor encontrado para o volume a partir da equação 30 pela porosidade, obtêm-se o valor real para o volume do reator.

Finalmente, calculam-se as dimensões da altura e do diâmetro dos reatores. Para estes cálculos, a razão H/D encontra-se entre 5 e 10. Neste trabalho, utilizou-se o valor 7, para que os reatores ocupassem um maior espaço na vertical do FPSO.

- Colunas de adsorção:

Para efeito de estimativas de custo, foi considerado um sistema de adsorção para a retirada de N₂ do processo, apesar de o mesmo não ter sido simulado. Para isso, admitiu-se que duas colunas de adsorção com aplicação da peneira molecular 13X seriam utilizadas, sendo outras duas utilizadas para haver o prosseguimento do processo durante a regeneração. No caso dessa peneira molecular, CO₂ é separado inicialmente, e em seguida a corrente de hidrocarbonetos com N₂ segue para uma segunda coluna, onde o nitrogênio é removido (CAVENATI et al, 2006).

Para o cálculo das dimensões dessas colunas, utilizou-se a seguinte metodologia (CAMPBELL, 2004):

Inicialmente, calcula-se a velocidade do gás de acordo com a equação A.9.

$$v_g = \frac{A}{\sqrt{\rho_g}} \quad \text{Eq. A.9}$$

Onde:

v_g = velocidade superficial do gás (m/min),

ρ_g = densidade do gás (kg/m³) – obtida através do HYSYS,

A = constante (para esferas de 1/8 in, A=67)

Em seguida, calcula-se o diâmetro a partir da equação A.10.

$$D = \sqrt{\frac{4 Q_g}{\pi v_g}} \quad \text{Eq. A.10}$$

Onde:

D = diâmetro da torre absorvedora (m),

Q_g = vazão de gás (m³/min) – obtida através do HYSYS

Segundo Campbell (2004), a razão entre a altura e o diâmetro da coluna de adsorção deve estar entre 2,5 e 6. No presente trabalho, utilizou-se a média de 4,5 para o cálculo da altura de cada uma das colunas. Vale ressaltar que para o dimensionamento da coluna que recebe a carga sem CO₂, a densidade e vazão desse componente não foram consideradas nos cálculos.

APÊNDICE B - Metodologia para Avaliação de Desempenho Econômico

B.1 Cálculo do Custo de Capital (CAPEX)

O custo de capital, CAPEX (*Capital Expenditure*), está relacionado ao custo para a construção de uma nova planta ou para modificações em plantas já existentes, e a sua estimativa pode ser realizada com base em um fluxograma de processos, após o dimensionamento dos principais equipamentos da planta. Ressalta-se que para essa estimativa, não são levados em consideração custos relacionados a tubulação, instrumentação, entre outros, considerando-se apenas os principais equipamentos do processo (compressores, colunas, bombas, turbinas, trocadores de calor).

Apesar de a acurácia esperada para este tipo de estimativa estar entre +40% e -25%, este estudo preliminar é bastante útil para uma análise comparativa entre processos (TURTON et al, 2009).

Para estimar o custo de um equipamento ou planta a partir de um já existente, é necessário atualizar o custo destes em relação à capacidade e ao ano de compra ou construção. Isto pode ser feito de acordo com a Equação B.1:

$$C_2 = C_1 \times \frac{I_2}{I_1} \quad \text{Eq. B.1}$$

onde:

C₁: custo base conhecido do equipamento em determinado tempo

C₂: custo do equipamento em um tempo desejado

I₁: índice de custo em um determinado tempo conhecido

I₂: índice de custo em um tempo desejado

Para a realização dos cálculos de atualização, alguns índices são utilizados na indústria química para ajustar o efeito da inflação. Um dos índices vastamente utilizado, o qual também foi aplicado no presente trabalho, é o *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) (CHEMICAL ENGINEERING, 2014).

A estimativa de custos preliminares pode ser efetuada a partir de custos base presentes na literatura. Dessa forma, o custo capital estimado para uma planta

pode ser obtido a partir da técnica dos módulos, introduzida por Guthrie no final da década de 60, sendo esta considerada a melhor para estimativas preliminares de custos. Este método sugere o cálculo de custo em uma condição de referência e emprega fatores que dependem do tipo de equipamento específico, pressão do sistema e material de construção para corrigir o custo base e então calcular o custo nas condições do problema em questão (TURTON et al, 2009).

Para o cálculo do custo do módulo, alguns fatores são levados em consideração. Estes fatores estão apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1 – Fatores que afetam o custo capital

Fator associado com a instalação do equipamento	Descrição
1. Custos diretos do projeto	
a. Preço f.o.b. do equipamento (f.o.b.= <i>free on board</i>)	Custo do equipamento comprado no fabricante.
b. Materiais necessários para instalação	Incluem todas as tubulações, isolamento térmico, suporte estrutural, instrumentação, e pintura associada ao equipamento.
c. Mão de obra para instalar o equipamento	Mão de obra associada com a instalação do equipamento e materiais citados nos itens (a) e (b).
2. Custos indiretos do projeto	
a. Frete, seguro e impostos	Inclui todos os custos com transportes dos equipamentos e materiais para o local da planta e custos com seguro e impostos.
b. <i>Overhead</i> de construção	Inclui todos os benefícios adicionais, tais como: férias, licença médica, aposentadoria, seguro desemprego, salários e despesas gerais com pessoal de supervisão.
c. Custo com engenharia	Inclui salários e despesas gerais para engenharia e gestão de projetos.
3. Contingência e taxas	
a. Contingência	Fator para cobrir circunstâncias imprevistas, tais como: perda de tempo devido a greves, pequenas mudanças no design e aumento de preços não previstos.
b. Taxa de contratante	Esta taxa varia dependendo do tipo de planta e de uma variedade de outros fatores.
4. Instalações auxiliares	
a. Desenvolvimento local	Inclui a compra de terras, escavação do

	local, instalação de água, eletricidade e sistema de esgoto.
b. Prédios auxiliares	Inclui os escritórios de administração, salas de controle, armazéns e edifícios de serviços.
c. Utilidades <i>Off-sites</i>	Envolve a estocagem de matéria-prima e de produto final, instalações para carga e descarga de produtos, todos os equipamentos necessários para fornecer as facilidades requeridas para o processo (por exemplo, água de refrigeração, geração de vapor, sistema de distribuição de combustíveis, entre outros).

Fonte: adaptado de TURTON et al, 2009

O custo do módulo considera a soma dos custos diretos e indiretos indicados na tabela apresentada anteriormente. Para se calcular o custo do módulo de compressores, drives, turbinas e torres recheadas utiliza-se a seguinte equação:

$$C_m = C_p^0 \times F_m \quad \text{Eq. B.2}$$

onde:

C_m : custo do módulo do equipamento;

C_p^0 : custo do equipamento nas condições base (equipamento fabricado de aço carbono e operando a pressão ambiente);

F_m : fator de custo do módulo;

Para o cálculo do custo do equipamento nas condições base (C_p^0), a Equação B.3 é utilizada:

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad \text{Eq. B.3}$$

sendo:

A: é o parâmetro de capacidade ou tamanho do equipamento;

K_1 , K_2 e K_3 : valores tabelados e apresentados por Turton et al (2009).

Por outro lado, o fator de custo do módulo (F_m) é um fator multiplicativo que contabiliza os itens apresentados da Tabela B.1. O mesmo é tabelado e apresentado em Turton et al (2009).

Para se calcular o custo do módulo de trocadores de calor, bombas e vasos, utiliza-se a seguinte equação:

$$C_{bm} = C_p^o(B_1 + B_2F_mF_p) \quad \text{Eq. B.4}$$

onde:

C_{bm} : custo do módulo do equipamento (custos diretos e indiretos);

C_p^o : custo do equipamento nas condições base;

B_1 e B_2 : constantes tabeladas disponíveis em TURTON et al (2009);

F_m : fator que considera diferentes materiais de construção (tabelado em Turton et al, 2009)

F_p : fator de pressão

Vale ressaltar que o custo do equipamento aumenta com o aumento da pressão. Sendo assim, as equações a seguir são utilizadas para o cálculo do fator de pressão para vasos e para demais equipamentos.

- Vasos:

$$Fp = \frac{\frac{(p+1)D}{2[850 - 0,6(p+1)]} + 0,00315}{0,0063}$$

$$\text{para espessura} > 0,0063m \text{ e } P > -0,5barg \quad \text{Eq. B.5}$$

- Demais equipamentos:

$$\log_{10}Fp = C_1 + C_2\log_{10}(P) + C_3[\log_{10}(P)]^2 \quad \text{Eq. B.6}$$

Onde:

P: pressão [barg];

D: diâmetro [m];

C_1 , C_2 e C_3 : parâmetros tabelados e disponíveis em TURTON et al (2009).

O procedimento para o cálculo do custo dos equipamentos dimensionados anteriormente foi programado por Turton et al (2009) em uma planilha MS Excel, a qual permite que o usuário insira os dados necessários e obtenha, dessa forma, a estimativa de custo de maneira mais rápida comparada ao tempo exigido pelos cálculos manuais, diminuindo a possibilidade de erro. A planilha CAPCOST (*Capital Cost Estimation Software*) calcula o custo do módulo para cada equipamento, o qual é ajustado para a data atual com a inserção do valor presente do CEPCI.

O custo total dos módulos é dado pela soma do custo do módulo de cada equipamento multiplicado por um fator de 1,18, que diz respeito a 15% de custos de contingência e 3% de custos com taxas (item 3 da Tabela B.1). Segundo Turton et al. (2009), os valores de 15% e 3% são apropriados para sistemas bem conhecidos. A equação B.7 apresenta o cálculo do custo total dos módulos.

$$C_{TM} = 1,18 \sum_{i=1}^n C_{bm} \quad \text{Eq. B.7}$$

Dessa maneira, a partir do dimensionamento realizado e com o auxílio da planilha CAPCOST, calcula-se os valores de custo de módulo, e o CAPEX para cada alternativa de processo.

B.2 Cálculo do Custo Operacional (OPEX)

O OPEX (*Operational Expenditure*) indica o custo operacional de uma determinada planta, ou seja, é o custo contínuo para que uma planta seja mantida em funcionamento. Para o cálculo do OPEX é necessária a disponibilidade de um fluxograma de processos, da estimativa do capital fixo de investimento além de outros fatores, como por exemplo, estimativas do número de operadores requeridos para operar a planta. Dessa forma, pode-se dizer que o custo operacional é função dos custos de produção, custos fixos e despesas gerais (TURTON et al, 2009).

Os fatores utilizados para estimar esses custos estão descritos na Tabela B.2.

Tabela B.2 – Componentes do Custo Operacional

Componente do Custo	Faixa Típica de Multiplicação dos Fatores
1. Custos direto de produção (DMC)	
a. Matérias-primas (C_{RM})	C_{RM}
b. Tratamento de Efluentes (C_{WT})	C_{WT}
c. Utilidades (C_{UT})	C_{UT}
d. Mão de obra (C_{OL})	C_{OL}
e. Trabalho de supervisão e de escritório	$(0,1 - 0,25)^* C_{OL}$
f. Manutenção e Reparo	$(0,02 - 0,1)^* \text{CAPEX}$
g. Suprimentos Operacionais	$(0,002 - 0,02)^* \text{CAPEX}$
h. Taxas de laboratório	$(0,1 - 0,2)^* C_{OL}$

i. Patentes e <i>royalties</i>	$(0 - 0,06) * OPEX$
2. Custos fixos de produção (FMC)	
a. Depreciação	$0,1 * CAPEX$
b. Impostos locais e seguro	$(0,014 - 0,05) * CAPEX$
c. Despesas gerais da planta	$(0,5 - 0,7) * (C_{OL+}(0,1 - 0,25) * C_{OL+}(0,02 - 0,1) * CAPEX)$
3. Gastos gerais (GMC)	
• Custos de administração	$0,15 * (C_{OL+}(0,1 - 0,25) * C_{OL+}(0,02 - 0,1) * CAPEX)$
• Custos de distribuição e venda	$(0,02 - 0,2) * OPEX$
• Pesquisa e Desenvolvimento	$0,05 * OPEX$

Fonte: adaptado de Turton et al (2009)

Sendo assim, o cálculo do OPEX pode ser realizado a partir da seguinte fórmula geral (TURTON et al, 2009):

$$OPEX = 0,18 * CAPEX + 2,73 * C_{OL} + 1,23 * (C_{RM} + C_{UT} + C_{WT}) \quad \text{Eq. B.8}$$

B.3 Correlações para a Estimativa de Desempenho

Para a análise econômica, a planilha em MS Excel CAPCOST foi utilizada, permitindo a estimativa do CAPEX e do OPEX. No entanto, a planilha apresenta algumas restrições quanto ao *input* da capacidade de determinados equipamentos, seja a altura de uma coluna de absorção ou a potência requerida por um compressor, por exemplo.

Dessa forma, para obter-se uma estimativa do custo da planta foi utilizada uma técnica suficientemente precisa para estudos e estimativas de custo preliminares, a qual utiliza correlações para ajustar os custos dos equipamentos de acordo com a diferença de capacidade. Sempre que um equipamento ultrapassava a capacidade limite de cálculo da planilha CAPCOST anotava-se o valor limite do equipamento e utilizavam-se correlações para a estimativa do custo real do mesmo (TURTON et al, 2009).

Para o estudo do efeito da capacidade no custo dos equipamentos, a correlação abaixo apresentada foi utilizada.

$$\frac{C_a}{C_b} = \left(\frac{A_a}{A_b} \right)^n \quad \text{Eq. B.9}$$

onde,

Aa = Parâmetro de capacidade do equipamento em análise;

Ab = Parâmetro de capacidade do equipamento base;

Ca = Custo do equipamento em análise;

Cb = Custo do equipamento base;

n = Expoente de custo

A Tabela B.3 apresenta os valores do expoente de custo (n) para diferentes equipamentos de processo. Esta tabela leva em consideração o tipo de equipamento, indicando a faixa de capacidade na qual a correlação, assim como o expoente de custo, é válida. Para outros equipamentos que não estejam presentes na tabela a seguir, como por exemplo, bombas, o expoente de custo 0,6 foi utilizado, de acordo com a Regra dos Seis Décimos (TURTON et al, 2009).

Tabela B.3 – Valores do expoente de custo para diferentes equipamentos

Equipamento	Faixa de capacidade	Expoente de custo
Compressor com driver	0,75 a 1490 kW	0,84
Trocador de calor, casco tubo, em aço carbono	1,9 a 1860 m ²	0,59
Tanque vertical em aço carbono	0,4 a 76 m ³	0,3

Fonte: Adaptado de TURTON et al (2009)

Vale ressaltar que a planilha CAPCOST utilizada realiza os cálculos dos custos dos equipamentos levando em consideração a sua instalação em uma planta *onshore* localizada nos Estados Unidos (TURTON et al, 2009).

B.4 Valor Presente Líquido (VPL)

A partir da análise do valor presente líquido (VPL) de projetos, é possível realizar a comparação entre estes, a fim de concluir qual projeto seria economicamente mais atrativo.

O VPL é a soma algébrica de todos os fluxos de caixa, descontados a uma dada taxa de juros i , para o instante presente. Nesse caso, i é a taxa de desconto, j é o período de cada fluxo de caixa, percorrendo todos os anos da

atividade da planta, FC_j é o fluxo de caixa do período j e n é o tempo de vida útil da planta (Alves, 2013).

$$VPL(i) = \sum_{j=0}^n \frac{FC_j}{(1+i)^j} \quad \text{Eq. B.10}$$

Para simplificar a análise econômica, uma vez que esta foi realizada para fins comparativos, o fluxo de caixa em questão considera apenas os valores de receita, CAPEX e OPEX.

APÊNDICE C - Critério de Máxima Verossimilhança e Análise de Variância e de Intervalos de Confiança

A partir da definição das seguintes variáveis:

i ponto experimental $1, 2, \dots, N$;

y_i resposta no ponto experimental i ;

η_i valor correto da resposta no ponto experimental i ;

ε_i erro de y_i ;

\underline{x} vetor de variáveis independentes f ($f \times 1$) ;

\underline{x}_i vetor x no ponto experimental i ;

$\eta = F(\underline{x})$ – relação entre \underline{x} e η buscada (modelo de SR correto) ;

$\underline{\beta}$ parâmetros corretos da SR onde $\eta = F(\underline{x}, \underline{\beta})$;

$\hat{\underline{\beta}}$ valores estimados de $\underline{\beta}$;

\underline{w} matriz de peso dos experimentos ($N \times N$) ;

σ_ε^2 variância fundamental dos experimentos ;

$\sigma_{\varepsilon_i}^2$ variância das respostas dos experimentos ;

e das hipóteses:

i) Os experimentos são independentes entre si e as respostas dos experimentos observadas seguem uma distribuição normal ao redor dos valores corretos com variância $\sigma_{\varepsilon_i}^2$: $y_i \rightarrow N(\eta_i, \sigma_{\varepsilon_i}^2)$;

ii) O modelo de SR é correto;

tem-se que:

- A função densidade de probabilidade (FD) dos valores das respostas observados nos pontos experimentais é dada pela Equação C.1.

$$FD(y_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\varepsilon_i}^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(y_i - \eta_i)^2}{\sigma_{\varepsilon_i}^2}\right) \quad \text{Eq. C.1}$$

- A independência entre os valores experimentais observados é descrita por:

$$FD(\underline{y}) = \prod_{i=1}^N FD(y_i) \quad \text{Eq. C.2}$$

- Através das Equações (C.1) e (C.2) é possível escrever a seguinte equação:

$$FD(\underline{y}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} (\det(\underline{R}))^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\underline{y} - \underline{\eta})^t \underline{R}^{-1}(\underline{y} - \underline{\eta})\right) \quad \text{Eq. C.3}$$

onde,

$$\underline{R} = cov(\underline{y}) = \sigma_\epsilon^2 \underline{w}^{-1} \quad \text{Eq. C.4}$$

Logo, substituindo-se as equações (C.3) e (C.4), tem-se a função densidade de probabilidade dos pontos experimentais:

$$FD(\underline{y}) = \frac{\sqrt{|\underline{w}|}}{(2\pi\sigma_\epsilon^2)^{N/2}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_\epsilon^2}(\underline{y} - \underline{\eta})^t \underline{w}(\underline{y} - \underline{\eta})\right) \quad \text{Eq. C.5}$$

Uma vez que este método propõe que o estimador terá o valor do parâmetro que maximiza a função de verossimilhança (L), define-se esta função ao substituir $\underline{\eta}$ pelo valor da resposta predita ($\underline{\hat{y}}$) ao utilizar $\underline{\hat{\beta}}$:

$$L(\underline{y}, \underline{\hat{\beta}}) = \frac{\sqrt{|\underline{w}|}}{(2\pi\sigma_\epsilon^2)^{N/2}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_\epsilon^2}(\underline{y} - \underline{\hat{y}})^t \underline{w}(\underline{y} - \underline{\hat{y}})\right) \quad \text{Eq. C.6}$$

Assim, para maximizar a função de verossimilhança, deve-se minimizar o termo

$$\frac{1}{2}(\underline{y} - \underline{\hat{y}})^t \underline{w}(\underline{y} - \underline{\hat{y}}) \text{ em que } \underline{\hat{y}} = \underline{X}\underline{\hat{\beta}}.$$

Dessa forma, finalmente tem-se que:

$$\underline{\hat{\beta}} = \left[\underline{X}^t \underline{w} \underline{X}\right]^{-1} \underline{X}^t \underline{w} \underline{y} \quad \text{Eq. C.7}$$

Ao adotar as hipóteses $i)$ e $ii)$, a análise de variância e de intervalos de confiança puderam ser desenvolvidas, e seus resultados finais são

apresentados a seguir. A dedução dessas técnicas de análise estatística pode ser facilmente encontrada na literatura.

Definindo:

$$S_R^2 = \frac{1}{N-NP} (\underline{\hat{y}} - \underline{y})^t \underline{w} (\underline{\hat{y}} - \underline{y}), \quad \text{Eq. C.8}$$

$$\frac{(N-NP)S_R^2}{\sigma_\epsilon^2} \rightarrow \chi_{V=N-NP}^2, \quad \text{Eq. C.9}$$

em que S_R^2 é um estimador de σ_ϵ^2 para casos em que medições de réplicas não são disponibilizadas, mas o modelo pode ser considerado adequado, sendo, por definição estatística, a soma dos quadrados dos resíduos dividida pelo número de graus de liberdade, tem-se:

- Matriz de variâncias-covariâncias dos parâmetros estimados e de seu estimador:

$$\underline{COV}(\underline{\hat{\beta}}) = \sigma_\epsilon^2 \underline{K} \rightarrow \underline{COV}(\underline{\hat{\beta}}) = S_R^2 \underline{K}, \quad \underline{K} = [\underline{X}^t \underline{w} \underline{X}]^{-1} \quad \text{Eq. C.10}$$

- Matriz de variâncias-covariâncias das respostas estimadas e de seu estimador:

$$\underline{COV}(\underline{\hat{y}}) = \sigma_\epsilon^2 \underline{X} \underline{K} \underline{X}^t \rightarrow \underline{COV}(\underline{\hat{y}}) = S_R^2 \underline{X} \underline{K} \underline{X}^t, \quad \underline{K} = [\underline{X}^t \underline{w} \underline{X}]^{-1} \quad \text{Eq. C.11}$$

- Intervalos de confiança (IC) relativos e absolutos, respectivamente, com probabilidade $(1 - \alpha) * 100\%$ de parâmetros corretos:

$$-\frac{t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{K_{i+1,i+1}}}{|\hat{\beta}_i|} \leq \delta_{\beta_i\%} \leq \frac{t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{K_{i+1,i+1}}}{|\hat{\beta}_i|} \quad \text{Eq. C.12}$$

$$\hat{\beta}_i - t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{K_{i+1,i+1}} \leq \beta_i \leq \hat{\beta}_i + t_{1-\alpha/2} \sqrt{S_R^2} \sqrt{K_{i+1,i+1}} \quad \text{Eq. C.13}$$

- Intervalos de confiança (IC) relativos e absolutos, respectivamente, com probabilidade $(1 - \alpha) * 100\%$ de respostas corretas:

$$-\frac{t_{1-a/2}\sqrt{S_R^2}\sqrt{\Xi_i^t K \Xi_i}}{|\hat{y}_i|} \leq \delta_{\eta_i\%} \leq \frac{t_{1-a/2}\sqrt{S_R^2}\sqrt{\Xi_i^t K \Xi_i}}{|\hat{y}_i|} \quad \text{Eq. C.14}$$

$$\hat{y}_i - t_{1-a/2}\sqrt{S_R^2}\sqrt{\Xi_i^t K \Xi_i} \leq \eta_i \leq \hat{y}_i + t_{1-a/2}\sqrt{S_R^2}\sqrt{\Xi_i^t K \Xi_i} \quad \text{Eq. C.15}$$

- Teste de Significância dos Parâmetros: o parâmetros β_i é dito significativo com probabilidade $(1 - \alpha) * 100\%$ caso seja verdade a seguinte desigualdade:

$$\frac{\hat{\beta}_i^2}{S_R^2 K_{i+1,i+1}} > \Phi_{1-\alpha} \quad \text{Eq. C.16}$$

descartando-se o parâmetros β_i se:

$$\frac{\hat{\beta}_i^2}{S_R^2 K_{i+1,i+1}} > \frac{\Phi_{1-\alpha}}{10} \quad \text{Eq.C.17}$$

APÊNDICE D – Resultados dos Pseudo-Experimentos Obtidos nas Baterias de Simulações

Os resultados das simulações, a partir da modificação dos fatores temperatura ($F1$), pressão ($F2$) e razão H_2O/CH_4 ($F3$), para a obtenção dos índices de desempenho químico razão H_2/CO do gás de síntese ($Y1$), rendimento de gás de síntese ($Y2$) e conversão de $CH_4 + CO_2$ ($Y3$) são apresentados na Tabela B.1 a seguir.

Tabela D.1 - Resultados dos pseudo-experimentos

Ponto	$F1$ (°C)	$F2$ (bar)	$F3$ (mol/mol)	$Y1$ (mol/mol)	$Y2$ (kg/kg)	$Y3$ (kg/kg)
P0001	500	100	0,5	0,5611	0,3526	-0,2625
P0002	500	100	1	1,4896	0,2600	-0,4400
P0003	500	100	1,5	2,5811	0,2298	-0,5318
P0004	500	100	2	3,6828	0,2193	-0,5933
P0005	500	100	2,5	4,7539	0,2166	-0,6413
P0006	500	100	3	5,7841	0,2176	-0,6818
P0007	500	100	3,5	6,7725	0,2207	-0,7178
P0008	500	100	4	7,7210	0,2249	-0,7506
P0009	500	300	0,5	0,4145	0,2390	-0,3800
P0010	500	300	1	1,5690	0,1478	-0,5394
P0011	500	300	1,5	2,9559	0,1263	-0,6022
P0012	500	300	2	4,3498	0,1197	-0,6415
P0013	500	300	2,5	5,7088	0,1183	-0,6717
P0014	500	300	3	7,0238	0,1193	-0,6972
P0015	500	300	3,5	8,2937	0,1215	-0,7200
P0016	500	300	4	9,5200	0,1244	-0,7409
P0017	500	500	0,5	0,3506	0,2015	-0,4200
P0018	500	500	1	1,6025	0,1136	-0,5690
P0019	500	500	1,5	3,1082	0,0959	-0,6202
P0020	500	500	2	4,6183	0,0908	-0,6515
P0021	500	500	2,5	6,0942	0,0898	-0,6754
P0022	500	500	3	7,5280	0,0906	-0,6958
P0023	500	500	3,5	8,9184	0,0925	-0,7140
P0024	500	500	4	10,2668	0,0949	-0,7307
P0025	500	700	0,5	0,3109	0,1808	-0,4423
P0026	500	700	1	1,6225	0,0955	-0,5844
P0027	500	700	1,5	3,1978	0,0801	-0,6288
P0028	500	700	2	4,7756	0,0758	-0,6556
P0029	500	700	2,5	6,3205	0,0750	-0,6762
P0030	500	700	3	7,8251	0,0758	-0,6936
P0031	500	700	3,5	9,2884	0,0774	-0,7092

P0032	500	700	4	10,7114	0,0794	-0,7237
P0033	500	900	0,5	0,2827	0,1672	-0,4572
P0034	500	900	1	1,6362	0,0839	-0,5942
P0035	500	900	1,5	3,2586	0,0701	-0,6340
P0036	500	900	2	4,8821	0,0663	-0,6579
P0037	500	900	2,5	6,4738	0,0656	-0,6761
P0038	500	900	3	8,0269	0,0663	-0,6916
P0039	500	900	3,5	9,5405	0,0678	-0,7056
P0040	500	900	4	11,0154	0,0696	-0,7184
P0041	500	1100	0,5	0,2612	0,1572	-0,4681
P0042	500	1100	1	1,6463	0,0756	-0,6011
P0043	500	1100	1,5	3,3032	0,0630	-0,6375
P0044	500	1100	2	4,9602	0,0596	-0,6592
P0045	500	1100	2,5	6,5862	0,0590	-0,6758
P0046	500	1100	3	8,1751	0,0597	-0,6900
P0047	500	1100	3,5	9,7259	0,0610	-0,7026
P0048	500	1100	4	11,2395	0,0627	-0,7144
P0049	500	1300	0,5	0,2439	0,1496	-0,4765
P0050	500	1300	1	1,6541	0,0694	-0,6063
P0051	500	1300	1,5	3,3377	0,0577	-0,6401
P0052	500	1300	2	5,0202	0,0546	-0,6601
P0053	500	1300	2,5	6,6727	0,0540	-0,6755
P0054	500	1300	3	8,2892	0,0546	-0,6885
P0055	500	1300	3,5	9,8689	0,0559	-0,7002
P0056	500	1300	4	11,4127	0,0574	-0,7111
P0057	500	1500	0,5	0,2296	0,1434	-0,4833
P0058	500	1500	1	1,6603	0,0644	-0,6104
P0059	500	1500	1,5	3,3651	0,0535	-0,6420
P0060	500	1500	2	5,0681	0,0506	-0,6608
P0061	500	1500	2,5	6,7415	0,0501	-0,6751
P0062	500	1500	3	8,3801	0,0507	-0,6873
P0063	500	1500	3,5	9,9830	0,0518	-0,6982
P0064	500	1500	4	11,5509	0,0533	-0,7084
P0065	600	100	0,5	0,7787	0,8007	0,1917
P0066	600	100	1	1,2122	0,7767	0,0649
P0067	600	100	1,5	1,6298	0,7655	-0,0363
P0068	600	100	2	2,0278	0,7618	-0,1210
P0069	600	100	2,5	2,4065	0,7622	-0,1947
P0070	600	100	3	2,7679	0,7646	-0,2610
P0071	600	100	3,5	3,1142	0,7679	-0,3217
P0072	600	100	4	3,4478	0,7715	-0,3781
P0073	600	300	0,5	0,6318	0,5588	-0,0408
P0074	600	300	1	1,1549	0,4894	-0,1960
P0075	600	300	1,5	1,7006	0,4580	-0,2969
P0076	600	300	2	2,2357	0,4437	-0,3712

P0077	600	300	2,5	2,7499	0,4381	-0,4307
P0078	600	300	3	3,2412	0,4371	-0,4814
P0079	600	300	3,5	3,7105	0,4388	-0,5261
P0080	600	300	4	4,1595	0,4422	-0,5666
P0081	600	500	0,5	0,5595	0,4690	-0,1298
P0082	600	500	1	1,1261	0,3891	-0,2883
P0083	600	500	1,5	1,7355	0,3554	-0,3823
P0084	600	500	2	2,3385	0,3404	-0,4480
P0085	600	500	2,5	2,9206	0,3341	-0,4994
P0086	600	500	3	3,4786	0,3325	-0,5424
P0087	600	500	3,5	4,0127	0,3336	-0,5802
P0088	600	500	4	4,5243	0,3363	-0,6143
P0089	600	700	0,5	0,5124	0,4179	-0,1814
P0090	600	700	1	1,1073	0,3336	-0,3399
P0091	600	700	1,5	1,7580	0,2999	-0,4278
P0092	600	700	2	2,4048	0,2853	-0,4875
P0093	600	700	2,5	3,0312	0,2791	-0,5335
P0094	600	700	3	3,6331	0,2773	-0,5718
P0095	600	700	3,5	4,2105	0,2780	-0,6053
P0096	600	700	4	4,7646	0,2803	-0,6354
P0097	600	900	0,5	0,4779	0,3836	-0,2166
P0098	600	900	1	1,0934	0,2970	-0,3740
P0099	600	900	1,5	1,7742	0,2640	-0,4571
P0100	600	900	2	2,4528	0,2499	-0,5122
P0101	600	900	2,5	3,1113	0,2439	-0,5543
P0102	600	900	3	3,7453	0,2421	-0,5892
P0103	600	900	3,5	4,3548	0,2426	-0,6196
P0104	600	900	4	4,9406	0,2446	-0,6470
P0105	600	1100	0,5	0,4510	0,3583	-0,2427
P0106	600	1100	1	1,0824	0,2704	-0,3989
P0107	600	1100	1,5	1,7866	0,2383	-0,4779
P0108	600	1100	2	2,4896	0,2248	-0,5294
P0109	600	1100	2,5	3,1730	0,2190	-0,5685
P0110	600	1100	3	3,8321	0,2172	-0,6008
P0111	600	1100	3,5	4,4666	0,2176	-0,6289
P0112	600	1100	4	5,0776	0,2194	-0,6543
P0113	600	1300	0,5	0,4291	0,3387	-0,2632
P0114	600	1300	1	1,0735	0,2501	-0,4180
P0115	600	1300	1,5	1,7965	0,2188	-0,4936
P0116	600	1300	2	2,5192	0,2058	-0,5422
P0117	600	1300	2,5	3,2225	0,2002	-0,5788
P0118	600	1300	3	3,9020	0,1984	-0,6091
P0119	600	1300	3,5	4,5569	0,1988	-0,6354
P0120	600	1300	4	5,1884	0,2004	-0,6591
P0121	600	1500	0,5	0,4107	0,3228	-0,2799

P0122	600	1500	1	1,0659	0,2338	-0,4334
P0123	600	1500	1,5	1,8046	0,2034	-0,5059
P0124	600	1500	2	2,5436	0,1908	-0,5521
P0125	600	1500	2,5	3,2635	0,1854	-0,5867
P0126	600	1500	3	3,9598	0,1837	-0,6153
P0127	600	1500	3,5	4,6319	0,1840	-0,6401
P0128	600	1500	4	5,2806	0,1854	-0,6625
P0129	700	100	0,5	0,9112	1,1674	0,5357
P0130	700	100	1	1,2437	1,3178	0,5600
P0131	700	100	1,5	1,5023	1,4157	0,5462
P0132	700	100	2	1,7233	1,4738	0,5057
P0133	700	100	2,5	1,9242	1,5029	0,4474
P0134	700	100	3	2,1143	1,5114	0,3782
P0135	700	100	3,5	2,2986	1,5056	0,3030
P0136	700	100	4	2,4802	1,4901	0,2251
P0137	700	300	0,5	0,8181	0,9699	0,3606
P0138	700	300	1	1,1622	1,0011	0,2899
P0139	700	300	1,5	1,4625	1,0224	0,2218
P0140	700	300	2	1,7341	1,0388	0,1577
P0141	700	300	2,5	1,9849	1,0517	0,0972
P0142	700	300	3	2,2201	1,0618	0,0395
P0143	700	300	3,5	2,4432	1,0693	-0,0159
P0144	700	300	4	2,6567	1,0744	-0,0692
P0145	700	500	0,5	0,7519	0,8515	0,2531
P0146	700	500	1	1,1103	0,8445	0,1538
P0147	700	500	1,5	1,4378	0,8435	0,0729
P0148	700	500	2	1,7406	0,8464	0,0042
P0149	700	500	2,5	2,0230	0,8514	-0,0561
P0150	700	500	3	2,2883	0,8573	-0,1107
P0151	700	500	3,5	2,5394	0,8634	-0,1610
P0152	700	500	4	2,7786	0,8693	-0,2081
P0153	700	700	0,5	0,7034	0,7739	0,1815
P0154	700	700	1	1,0729	0,7475	0,0684
P0155	700	700	1,5	1,4201	0,7356	-0,0175
P0156	700	700	2	1,7452	0,7318	-0,0870
P0157	700	700	2,5	2,0504	0,7325	-0,1461
P0158	700	700	3	2,3380	0,7357	-0,1983
P0159	700	700	3,5	2,6103	0,7403	-0,2455
P0160	700	700	4	2,8695	0,7455	-0,2890
P0161	700	900	0,5	0,6658	0,7182	0,1292
P0162	700	900	1	1,0440	0,6798	0,0080
P0163	700	900	1,5	1,4063	0,6614	-0,0800
P0164	700	900	2	1,7487	0,6536	-0,1491
P0165	700	900	2,5	2,0717	0,6517	-0,2067
P0166	700	900	3	2,3768	0,6532	-0,2568

P0167	700	900	3,5	2,6661	0,6566	-0,3016
P0168	700	900	4	2,9414	0,6611	-0,3426
P0169	700	1100	0,5	0,6353	0,6755	0,0887
P0170	700	1100	1	1,0206	0,6289	-0,0378
P0171	700	1100	1,5	1,3951	0,6063	-0,1266
P0172	700	1100	2	1,7515	0,5960	-0,1948
P0173	700	1100	2,5	2,0889	0,5924	-0,2509
P0174	700	1100	3	2,4084	0,5926	-0,2991
P0175	700	1100	3,5	2,7117	0,5951	-0,3420
P0176	700	1100	4	3,0006	0,5990	-0,3810
P0177	700	1300	0,5	0,6098	0,6414	0,0560
P0178	700	1300	1	1,0009	0,5888	-0,0741
P0179	700	1300	1,5	1,3856	0,5633	-0,1631
P0180	700	1300	2	1,7537	0,5512	-0,2303
P0181	700	1300	2,5	2,1033	0,5464	-0,2849
P0182	700	1300	3	2,4350	0,5457	-0,3315
P0183	700	1300	3,5	2,7502	0,5476	-0,3727
P0184	700	1300	4	3,0507	0,5509	-0,4100
P0185	700	1500	0,5	0,5880	0,6133	0,0288
P0186	700	1500	1	0,9841	0,5560	-0,1040
P0187	700	1500	1,5	1,3775	0,5284	-0,1927
P0188	700	1500	2	1,7556	0,5151	-0,2588
P0189	700	1500	2,5	2,1156	0,5095	-0,3120
P0190	700	1500	3	2,4577	0,5082	-0,3572
P0191	700	1500	3,5	2,7833	0,5095	-0,3969
P0192	700	1500	4	3,0938	0,5124	-0,4328
P0193	800	100	0,5	0,9399	1,2392	0,5987
P0194	800	100	1	1,2780	1,5037	0,7175
P0195	800	100	1,5	1,5170	1,7336	0,8106
P0196	800	100	2	1,6945	1,8746	0,8384
P0197	800	100	2,5	1,8408	1,9011	0,7841
P0198	800	100	3	1,9775	1,8715	0,6934
P0199	800	100	3,5	2,1117	1,8253	0,5958
P0200	800	100	4	2,2451	1,7754	0,5003
P0201	800	300	0,5	0,9187	1,1986	0,5651
P0202	800	300	1	1,2411	1,3856	0,6240
P0203	800	300	1,5	1,4763	1,5152	0,6423
P0204	800	300	2	1,6653	1,5941	0,6265
P0205	800	300	2,5	1,8295	1,6344	0,5860
P0206	800	300	3	1,9802	1,6479	0,5302
P0207	800	300	3,5	2,1233	1,6438	0,4656
P0208	800	300	4	2,2620	1,6286	0,3971
P0209	800	500	0,5	0,8891	1,1442	0,5197
P0210	800	500	1	1,2023	1,2732	0,5340
P0211	800	500	1,5	1,4421	1,3582	0,5202

P0212	800	500	2	1,6427	1,4136	0,4893
P0213	800	500	2,5	1,8201	1,4483	0,4475
P0214	800	500	3	1,9827	1,4678	0,3988
P0215	800	500	3,5	2,1355	1,4763	0,3459
P0216	800	500	4	2,2818	1,4765	0,2906
P0217	800	700	0,5	0,8592	1,0917	0,4755
P0218	800	700	1	1,1682	1,1831	0,4611
P0219	800	700	1,5	1,4140	1,2434	0,4301
P0220	800	700	2	1,6244	1,2849	0,3909
P0221	800	700	2,5	1,8122	1,3136	0,3470
P0222	800	700	3	1,9848	1,3329	0,3004
P0223	800	700	3,5	2,1464	1,3448	0,2523
P0224	800	700	4	2,3001	1,3509	0,2032
P0225	800	900	0,5	0,8314	1,0450	0,4357
P0226	800	900	1	1,1389	1,1108	0,4020
P0227	800	900	1,5	1,3904	1,1550	0,3602
P0228	800	900	2	1,6089	1,1870	0,3156
P0229	800	900	2,5	1,8056	1,2108	0,2701
P0230	800	900	3	1,9866	1,2283	0,2243
P0231	800	900	3,5	2,1559	1,2409	0,1785
P0232	800	900	4	2,3164	1,2493	0,1329
P0233	800	1100	0,5	0,8062	1,0043	0,4007
P0234	800	1100	1	1,1133	1,0515	0,3532
P0235	800	1100	1,5	1,3699	1,0842	0,3039
P0236	800	1100	2	1,5956	1,1092	0,2557
P0237	800	1100	2,5	1,7997	1,1289	0,2089
P0238	800	1100	3	1,9881	1,1446	0,1634
P0239	800	1100	3,5	2,1643	1,1568	0,1190
P0240	800	1100	4	2,3310	1,1661	0,0756
P0241	800	1300	0,5	0,7834	0,9687	0,3699
P0242	800	1300	1	1,0908	1,0019	0,3119
P0243	800	1300	1,5	1,3520	1,0259	0,2571
P0244	800	1300	2	1,5838	1,0455	0,2063
P0245	800	1300	2,5	1,7946	1,0619	0,1586
P0246	800	1300	3	1,9894	1,0757	0,1133
P0247	800	1300	3,5	2,1717	1,0872	0,0699
P0248	800	1300	4	2,3441	1,0966	0,0280
P0249	800	1500	0,5	0,7628	0,9375	0,3427
P0250	800	1500	1	1,0708	0,9595	0,2764
P0251	800	1500	1,5	1,3361	0,9768	0,2175
P0252	800	1500	2	1,5734	0,9919	0,1647
P0253	800	1500	2,5	1,7900	1,0056	0,1163
P0254	800	1500	3	1,9905	1,0177	0,0712
P0255	800	1500	3,5	2,1784	1,0284	0,0285
P0256	800	1500	4	2,3559	1,0377	-0,0122

P0257	900	100	0,5	0,9428	1,2448	0,6035
P0258	900	100	1	1,2843	1,5259	0,7351
P0259	900	100	1,5	1,5274	1,8012	0,8629
P0260	900	100	2	1,7007	2,0149	0,9473
P0261	900	100	2,5	1,8160	2,0052	0,8767
P0262	900	100	3	1,9224	1,9533	0,7812
P0263	900	100	3,5	2,0274	1,9008	0,6896
P0264	900	100	4	2,1317	1,8509	0,6038
P0265	900	300	0,5	0,9398	1,2400	0,5997
P0266	900	300	1	1,2766	1,5063	0,7206
P0267	900	300	1,5	1,5118	1,7402	0,8188
P0268	900	300	2	1,6789	1,8884	0,8574
P0269	900	300	2,5	1,8058	1,9239	0,8196
P0270	900	300	3	1,9181	1,9044	0,7472
P0271	900	300	3,5	2,0258	1,8682	0,6672
P0272	900	300	4	2,1314	1,8276	0,5880
P0273	900	500	0,5	0,9342	1,2310	0,5926
P0274	900	500	1	1,2637	1,4742	0,6966
P0275	900	500	1,5	1,4922	1,6669	0,7655
P0276	900	500	2	1,6595	1,7846	0,7834
P0277	900	500	2,5	1,7934	1,8312	0,7543
P0278	900	500	3	1,9118	1,8341	0,6982
P0279	900	500	3,5	2,0231	1,8156	0,6311
P0280	900	500	4	2,1309	1,7875	0,5608
P0281	900	700	0,5	0,9264	1,2186	0,5829
P0282	900	700	1	1,2483	1,4367	0,6685
P0283	900	700	1,5	1,4727	1,5979	0,7152
P0284	900	700	2	1,6420	1,6975	0,7210
P0285	900	700	2,5	1,7813	1,7462	0,6942
P0286	900	700	3	1,9049	1,7610	0,6472
P0287	900	700	3,5	2,0199	1,7555	0,5897
P0288	900	700	4	2,1302	1,7385	0,5275
P0289	900	900	0,5	0,9172	1,2041	0,5714
P0290	900	900	1	1,2320	1,3984	0,6396
P0291	900	900	1,5	1,4543	1,5360	0,6698
P0292	900	900	2	1,6261	1,6229	0,6673
P0293	900	900	2,5	1,7699	1,6709	0,6409
P0294	900	900	3	1,8979	1,6918	0,5989
P0295	900	900	3,5	2,0166	1,6949	0,5479
P0296	900	900	4	2,1295	1,6866	0,4923
P0297	900	1100	0,5	0,9070	1,1883	0,5589
P0298	900	1100	1	1,2157	1,3613	0,6115
P0299	900	1100	1,5	1,4371	1,4809	0,6292
P0300	900	1100	2	1,6115	1,5582	0,6205
P0301	900	1100	2,5	1,7593	1,6044	0,5935

P0302	900	1100	3	1,8913	1,6284	0,5545
P0303	900	1100	3,5	2,0133	1,6370	0,5080
P0304	900	1100	4	2,1288	1,6350	0,4572
P0305	900	1300	0,5	0,8963	1,1718	0,5458
P0306	900	1300	1	1,1999	1,3263	0,5849
P0307	900	1300	1,5	1,4211	1,4316	0,5927
P0308	900	1300	2	1,5981	1,5012	0,5792
P0309	900	1300	2,5	1,7494	1,5452	0,5513
P0310	900	1300	3	1,8849	1,5707	0,5140
P0311	900	1300	3,5	2,0100	1,5828	0,4706
P0312	900	1300	4	2,1281	1,5853	0,4235
P0313	900	1500	0,5	0,8854	1,1551	0,5325
P0314	900	1500	1	1,1848	1,2936	0,5599
P0315	900	1500	1,5	1,4061	1,3874	0,5598
P0316	900	1500	2	1,5856	1,4506	0,5423
P0317	900	1500	2,5	1,7402	1,4922	0,5135
P0318	900	1500	3	1,8788	1,5182	0,4772
P0319	900	1500	3,5	2,0068	1,5327	0,4360
P0320	900	1500	4	2,1274	1,5384	0,3916
P0321	1000	100	0,5	0,9432	1,2454	0,6040
P0322	1000	100	1	1,2852	1,5282	0,7369
P0323	1000	100	1,5	1,5295	1,8101	0,8694
P0324	1000	100	2	1,7060	2,0606	0,9808
P0325	1000	100	2,5	1,7981	2,0293	0,9050
P0326	1000	100	3	1,8845	1,9806	0,8214
P0327	1000	100	3,5	1,9700	1,9345	0,7428
P0328	1000	100	4	2,0548	1,8910	0,6691
P0329	1000	300	0,5	0,9427	1,2447	0,6035
P0330	1000	300	1	1,2838	1,5252	0,7348
P0331	1000	300	1,5	1,5257	1,7983	0,8612
P0332	1000	300	2	1,6938	2,0066	0,9444
P0333	1000	300	2,5	1,7949	2,0124	0,8937
P0334	1000	300	3	1,8832	1,9722	0,8158
P0335	1000	300	3,5	1,9694	1,9292	0,7394
P0336	1000	300	4	2,0544	1,8874	0,6667
P0337	1000	500	0,5	0,9417	1,2433	0,6025
P0338	1000	500	1	1,2810	1,5193	0,7306
P0339	1000	500	1,5	1,5192	1,7779	0,8473
P0340	1000	500	2	1,6822	1,9570	0,9109
P0341	1000	500	2,5	1,7896	1,9844	0,8749
P0342	1000	500	3	1,8807	1,9566	0,8054
P0343	1000	500	3,5	1,9681	1,9191	0,7327
P0344	1000	500	4	2,0537	1,8802	0,6620
P0345	1000	700	0,5	0,9403	1,2413	0,6010
P0346	1000	700	1	1,2771	1,5110	0,7247

P0347	1000	700	1,5	1,5110	1,7529	0,8300
P0348	1000	700	2	1,6712	1,9113	0,8799
P0349	1000	700	2,5	1,7830	1,9510	0,8525
P0350	1000	700	3	1,8774	1,9356	0,7914
P0351	1000	700	3,5	1,9662	1,9049	0,7232
P0352	1000	700	4	2,0527	1,8699	0,6553
P0353	1000	900	0,5	0,9384	1,2387	0,5990
P0354	1000	900	1	1,2722	1,5008	0,7174
P0355	1000	900	1,5	1,5019	1,7258	0,8114
P0356	1000	900	2	1,6606	1,8690	0,8512
P0357	1000	900	2,5	1,7760	1,9158	0,8288
P0358	1000	900	3	1,8734	1,9111	0,7750
P0359	1000	900	3,5	1,9640	1,8874	0,7116
P0360	1000	900	4	2,0514	1,8570	0,6468
P0361	1000	1100	0,5	0,9361	1,2355	0,5966
P0362	1000	1100	1	1,2665	1,4890	0,7091
P0363	1000	1100	1,5	1,4925	1,6983	0,7923
P0364	1000	1100	2	1,6505	1,8298	0,8245
P0365	1000	1100	2,5	1,7688	1,8807	0,8051
P0366	1000	1100	3	1,8690	1,8845	0,7572
P0367	1000	1100	3,5	1,9613	1,8675	0,6985
P0368	1000	1100	4	2,0499	1,8418	0,6368
P0369	1000	1300	0,5	0,9335	1,2317	0,5938
P0370	1000	1300	1	1,2603	1,4762	0,6999
P0371	1000	1300	1,5	1,4831	1,6711	0,7735
P0372	1000	1300	2	1,6409	1,7932	0,7996
P0373	1000	1300	2,5	1,7616	1,8464	0,7819
P0374	1000	1300	3	1,8643	1,8569	0,7387
P0375	1000	1300	3,5	1,9585	1,8460	0,6842
P0376	1000	1300	4	2,0482	1,8249	0,6257
P0377	1000	1500	0,5	0,9305	1,2276	0,5907
P0378	1000	1500	1	1,2536	1,4626	0,6902
P0379	1000	1500	1,5	1,4737	1,6447	0,7551
P0380	1000	1500	2	1,6316	1,7590	0,7762
P0381	1000	1500	2,5	1,7545	1,8134	0,7596
P0382	1000	1500	3	1,8595	1,8290	0,7200
P0383	1000	1500	3,5	1,9554	1,8235	0,6692
P0384	1000	1500	4	2,0463	1,8068	0,6138
P0385	1100	100	0,5	0,9434	1,2454	0,6043
P0386	1100	100	1	1,2854	1,5285	0,7372
P0387	1100	100	1,5	1,5299	1,8114	0,8703
P0388	1100	100	2	1,7087	2,0766	0,9920
P0389	1100	100	2,5	1,7844	2,0395	0,9205
P0390	1100	100	3	1,8571	1,9971	0,8485
P0391	1100	100	3,5	1,9289	1,9571	0,7806

P0392	1100	100	4	2,0001	1,9193	0,7166
P0393	1100	300	0,5	0,9433	1,2453	0,6042
P0394	1100	300	1	1,2851	1,5279	0,7368
P0395	1100	300	1,5	1,5290	1,8090	0,8687
P0396	1100	300	2	1,7022	2,0525	0,9765
P0397	1100	300	2,5	1,7836	2,0360	0,9182
P0398	1100	300	3	1,8567	1,9955	0,8474
P0399	1100	300	3,5	1,9287	1,9561	0,7800
P0400	1100	300	4	1,9999	1,9186	0,7162
P0401	1100	500	0,5	0,9431	1,2450	0,6040
P0402	1100	500	1	1,2845	1,5268	0,7360
P0403	1100	500	1,5	1,5273	1,8044	0,8657
P0404	1100	500	2	1,6958	2,0290	0,9612
P0405	1100	500	2,5	1,7820	2,0294	0,9139
P0406	1100	500	3	1,8560	1,9922	0,8453
P0407	1100	500	3,5	1,9283	1,9540	0,7787
P0408	1100	500	4	1,9997	1,9172	0,7153
P0409	1100	700	0,5	0,9428	1,2447	0,6037
P0410	1100	700	1	1,2835	1,5251	0,7348
P0411	1100	700	1,5	1,5248	1,7979	0,8613
P0412	1100	700	2	1,6895	2,0063	0,9466
P0413	1100	700	2,5	1,7797	2,0200	0,9079
P0414	1100	700	3	1,8550	1,9874	0,8422
P0415	1100	700	3,5	1,9278	1,9510	0,7767
P0416	1100	700	4	1,9993	1,9151	0,7139
P0417	1100	900	0,5	0,9424	1,2442	0,6033
P0418	1100	900	1	1,2823	1,5228	0,7333
P0419	1100	900	1,5	1,5218	1,7897	0,8560
P0420	1100	900	2	1,6833	1,9845	0,9324
P0421	1100	900	2,5	1,7770	2,0087	0,9005
P0422	1100	900	3	1,8537	1,9813	0,8383
P0423	1100	900	3,5	1,9270	1,9471	0,7742
P0424	1100	900	4	1,9989	1,9123	0,7122
P0425	1100	1100	0,5	0,9419	1,2435	0,6029
P0426	1100	1100	1	1,2809	1,5201	0,7315
P0427	1100	1100	1,5	1,5182	1,7804	0,8498
P0428	1100	1100	2	1,6773	1,9634	0,9187
P0429	1100	1100	2,5	1,7739	1,9958	0,8922
P0430	1100	1100	3	1,8521	1,9739	0,8335
P0431	1100	1100	3,5	1,9261	1,9422	0,7711
P0432	1100	1100	4	1,9983	1,9088	0,7100
P0433	1100	1300	0,5	0,9413	1,2428	0,6023
P0434	1100	1300	1	1,2791	1,5169	0,7293
P0435	1100	1300	1,5	1,5143	1,7701	0,8430
P0436	1100	1300	2	1,6714	1,9432	0,9055

P0437	1100	1300	2,5	1,7704	1,9818	0,8832
P0438	1100	1300	3	1,8503	1,9655	0,8281
P0439	1100	1300	3,5	1,9250	1,9366	0,7675
P0440	1100	1300	4	1,9976	1,9048	0,7074
P0441	1100	1500	0,5	0,9406	1,2419	0,6017
P0442	1100	1500	1	1,2772	1,5133	0,7268
P0443	1100	1500	1,5	1,5101	1,7591	0,8358
P0444	1100	1500	2	1,6656	1,9236	0,8928
P0445	1100	1500	2,5	1,7668	1,9672	0,8737
P0446	1100	1500	3	1,8483	1,9561	0,8220
P0447	1100	1500	3,5	1,9238	1,9302	0,7634
P0448	1100	1500	4	1,9969	1,9001	0,7044
P0449	1200	100	0,5	0,9435	1,2455	0,6045
P0450	1200	100	1	1,2854	1,5286	0,7373
P0451	1200	100	1,5	1,5300	1,8116	0,8704
P0452	1200	100	2	1,7098	2,0825	0,9961
P0453	1200	100	2,5	1,7742	2,0461	0,9313
P0454	1200	100	3	1,8369	2,0090	0,8683
P0455	1200	100	3,5	1,8988	1,9738	0,8087
P0456	1200	100	4	1,9602	1,9404	0,7522
P0457	1200	300	0,5	0,9435	1,2454	0,6044
P0458	1200	300	1	1,2854	1,5284	0,7372
P0459	1200	300	1,5	1,5297	1,8111	0,8701
P0460	1200	300	2	1,7064	2,0714	0,9891
P0461	1200	300	2,5	1,7739	2,0453	0,9307
P0462	1200	300	3	1,8367	2,0086	0,8681
P0463	1200	300	3,5	1,8988	1,9735	0,8086
P0464	1200	300	4	1,9601	1,9402	0,7521
P0465	1200	500	0,5	0,9434	1,2454	0,6044
P0466	1200	500	1	1,2852	1,5281	0,7370
P0467	1200	500	1,5	1,5293	1,8099	0,8693
P0468	1200	500	2	1,7029	2,0597	0,9818
P0469	1200	500	2,5	1,7735	2,0436	0,9297
P0470	1200	500	3	1,8365	2,0078	0,8676
P0471	1200	500	3,5	1,8986	1,9730	0,8083
P0472	1200	500	4	1,9600	1,9399	0,7519
P0473	1200	700	0,5	0,9434	1,2453	0,6043
P0474	1200	700	1	1,2850	1,5277	0,7367
P0475	1200	700	1,5	1,5286	1,8083	0,8683
P0476	1200	700	2	1,6993	2,0481	0,9746
P0477	1200	700	2,5	1,7728	2,0411	0,9282
P0478	1200	700	3	1,8362	2,0066	0,8669
P0479	1200	700	3,5	1,8985	1,9723	0,8078
P0480	1200	700	4	1,9599	1,9394	0,7516
P0481	1200	900	0,5	0,9433	1,2452	0,6042

P0482	1200	900	1	1,2846	1,5272	0,7364
P0483	1200	900	1,5	1,5277	1,8061	0,8669
P0484	1200	900	2	1,6958	2,0368	0,9675
P0485	1200	900	2,5	1,7719	2,0380	0,9262
P0486	1200	900	3	1,8358	2,0050	0,8659
P0487	1200	900	3,5	1,8982	1,9713	0,8072
P0488	1200	900	4	1,9597	1,9387	0,7512
P0489	1200	1100	0,5	0,9431	1,2450	0,6041
P0490	1200	1100	1	1,2843	1,5265	0,7359
P0491	1200	1100	1,5	1,5266	1,8034	0,8652
P0492	1200	1100	2	1,6923	2,0256	0,9605
P0493	1200	1100	2,5	1,7708	2,0341	0,9238
P0494	1200	1100	3	1,8354	2,0031	0,8647
P0495	1200	1100	3,5	1,8979	1,9701	0,8065
P0496	1200	1100	4	1,9596	1,9379	0,7507
P0497	1200	1300	0,5	0,9430	1,2448	0,6040
P0498	1200	1300	1	1,2838	1,5257	0,7354
P0499	1200	1300	1,5	1,5253	1,8003	0,8632
P0500	1200	1300	2	1,6888	2,0147	0,9536
P0501	1200	1300	2,5	1,7696	2,0296	0,9210
P0502	1200	1300	3	1,8348	2,0008	0,8633
P0503	1200	1300	3,5	1,8976	1,9687	0,8056
P0504	1200	1300	4	1,9593	1,9369	0,7501
P0505	1200	1500	0,5	0,9428	1,2446	0,6039
P0506	1200	1500	1	1,2832	1,5248	0,7348
P0507	1200	1500	1,5	1,5238	1,7968	0,8610
P0508	1200	1500	2	1,6854	2,0039	0,9469
P0509	1200	1500	2,5	1,7682	2,0246	0,9178
P0510	1200	1500	3	1,8341	1,9982	0,8616
P0511	1200	1500	3,5	1,8972	1,9670	0,8046
P0512	1200	1500	4	1,9591	1,9357	0,7493

APÊNDICE E – Resultados Gráficos Análise Estatística da Estimação de Parâmetros dos Modelos para Predição de Rendimento GS/GN e Conversão CH₄+CO₂ Via Superfícies de Resposta

E.1 Resposta Y2: Rendimento GS/GN

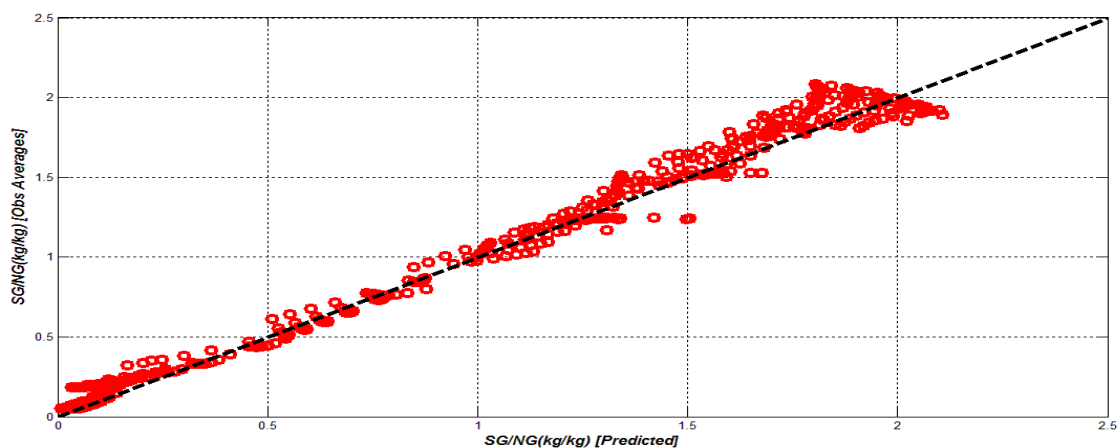


Figura E.1 – Respostas estimadas versus Respostas observadas – Resposta Y2

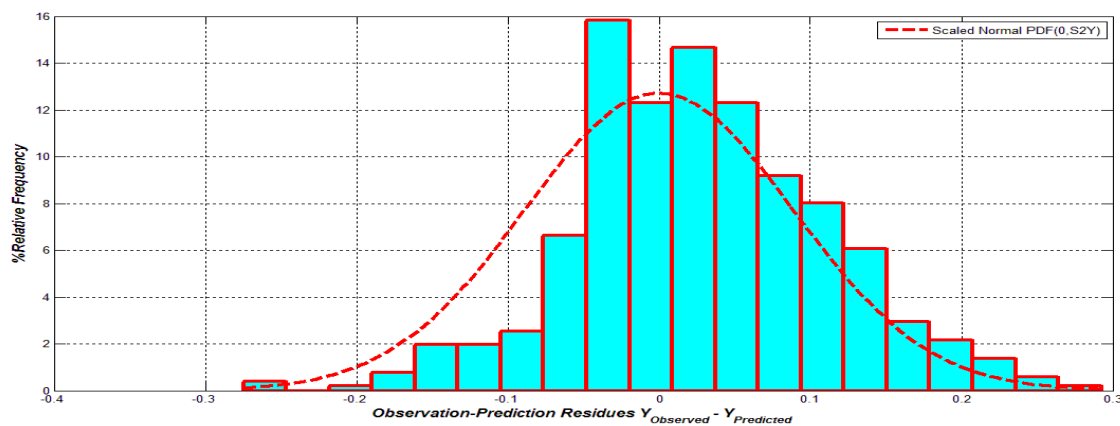


Figura E.2 – Histograma de Resíduos – Resposta Y2

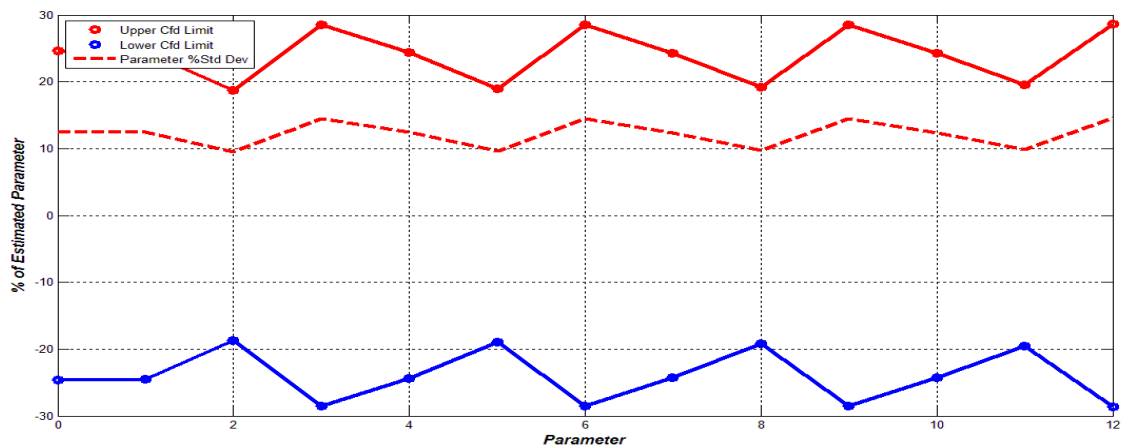


Figura E.3 – Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y2

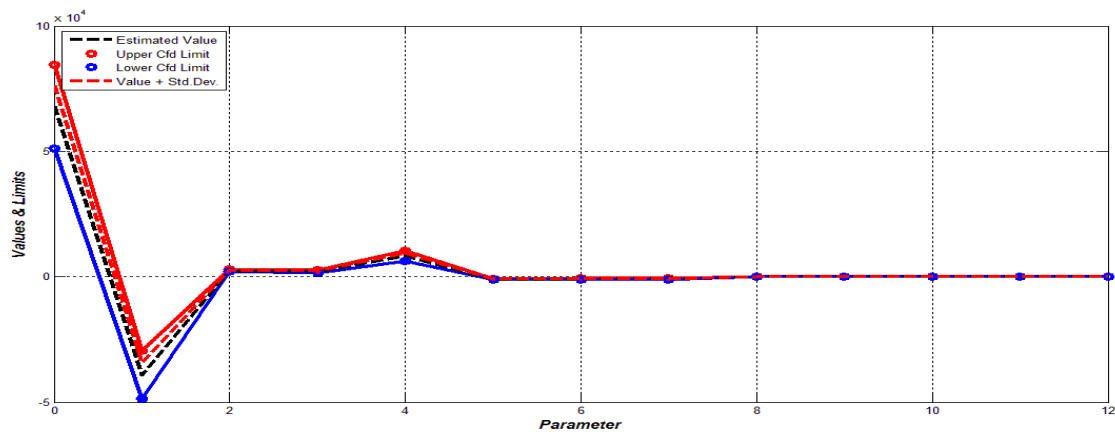


Figura E.4 – Limite absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y2

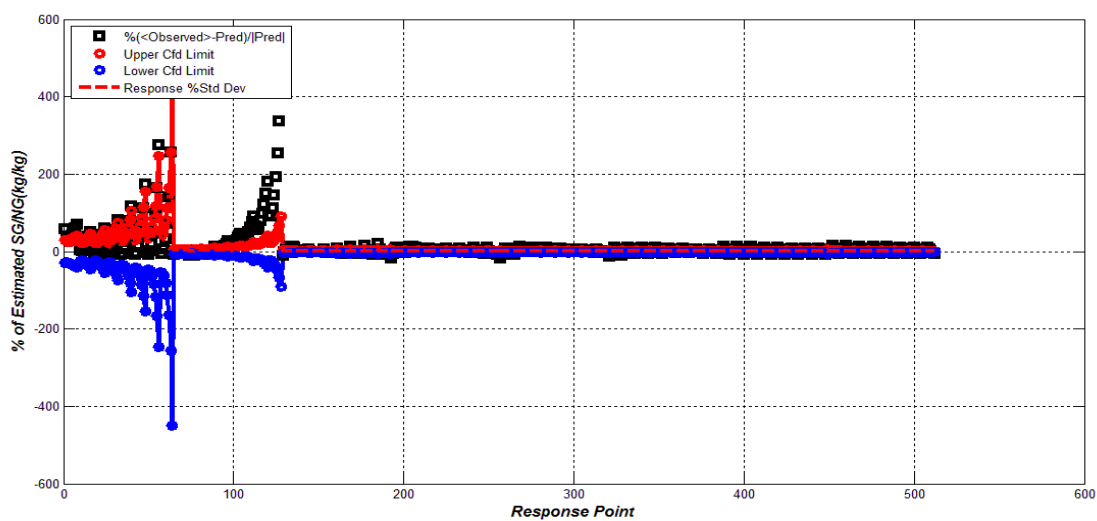


Figura E.5 - Limite relativo de confiança 95% de respostas corretas – Resposta Y2

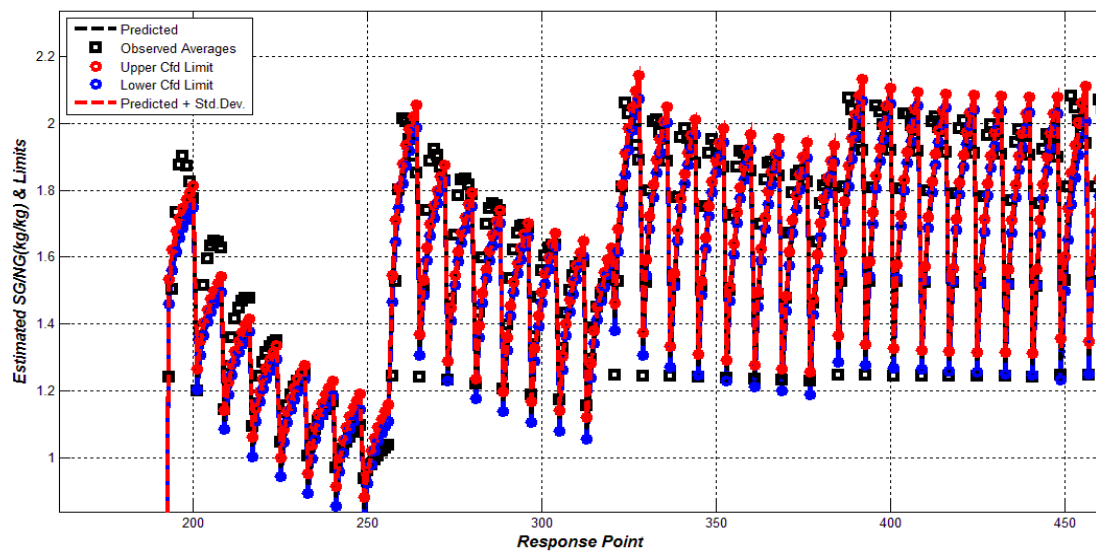


Figura E.6 - Limite absoluto de confiança 95% de respostas corretas com zoom – Resposta Y2

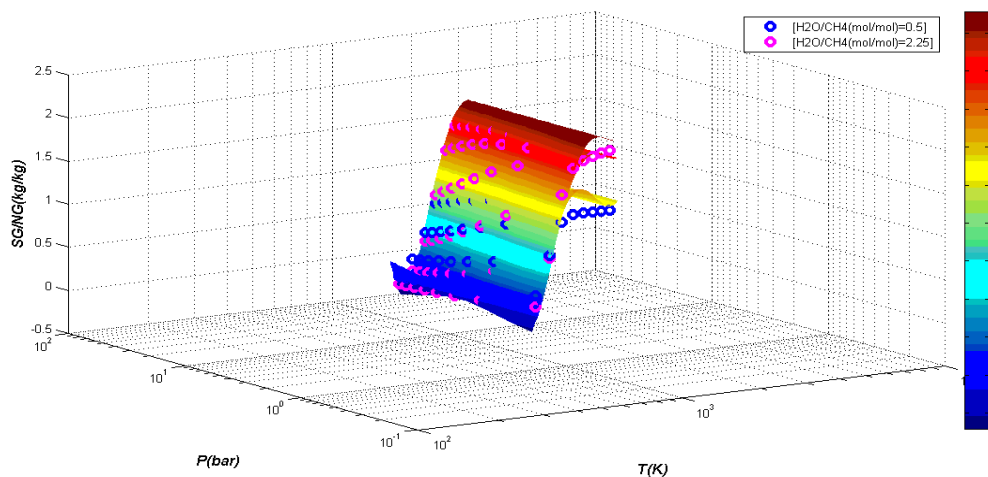


Figura E.7 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F2$) - Resposta $Y2$

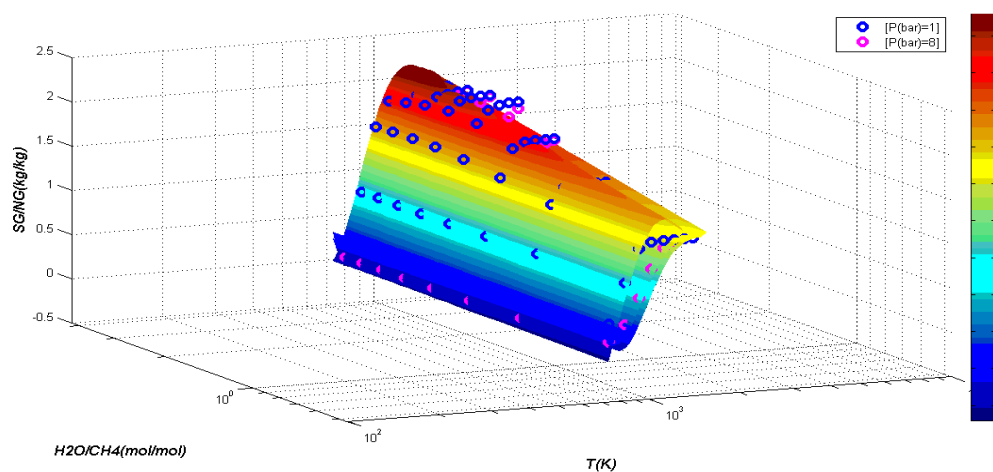


Figura E.8 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F3$) – Resposta $Y2$

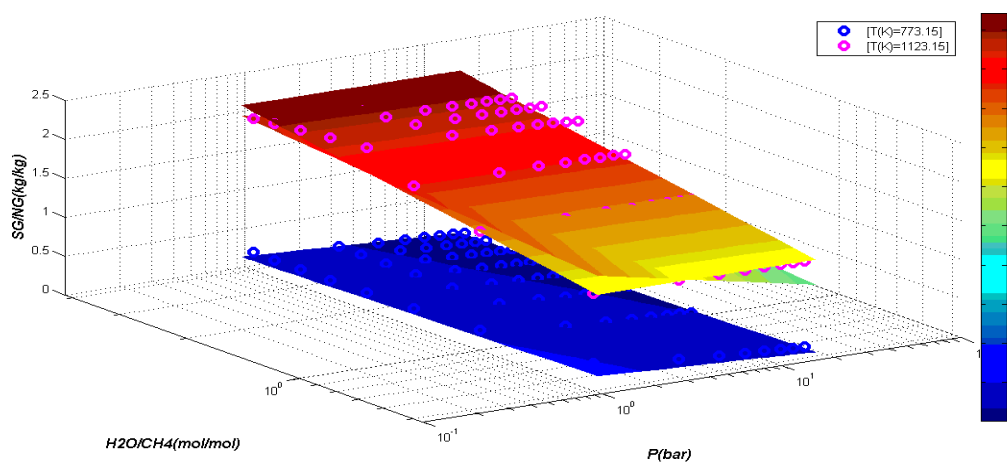


Figura E.9 – Superfície de resposta multinível *versus* valores experimentais (Eixos $F2$ e $F3$) – Resposta $Y2$

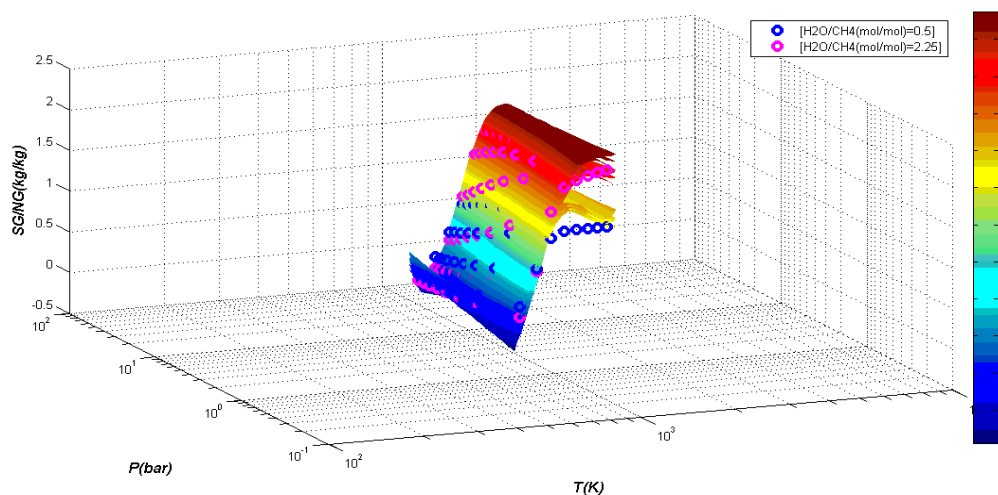


Figura E.10 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F2$) – Resposta $Y2$

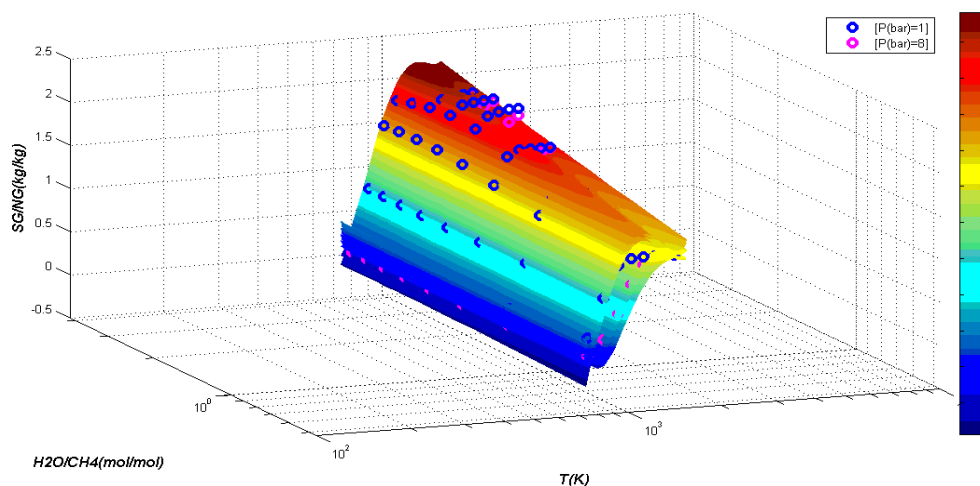


Figura E.11 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F1$ e $F3$) – Resposta $Y2$

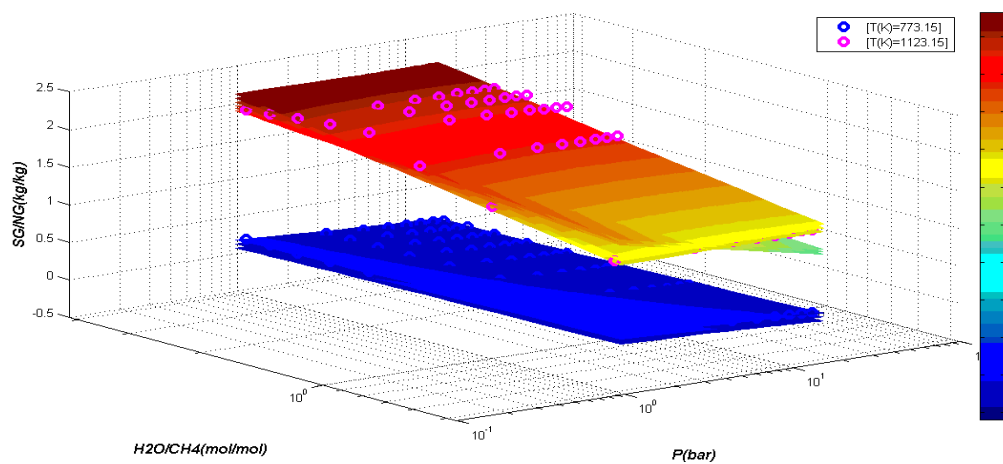


Figura E.12 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos $F2$ e $F3$) – Resposta $Y2$

E.2 Resposta Y3: Conversão CH₄ + CO₂

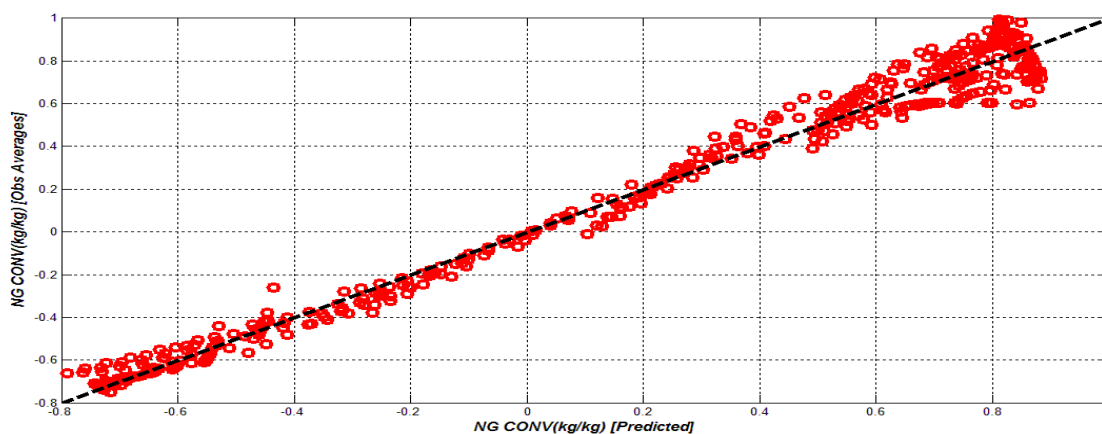


Figura E.13 – Respostas estimadas *versus* Respostas observadas – Resposta Y3

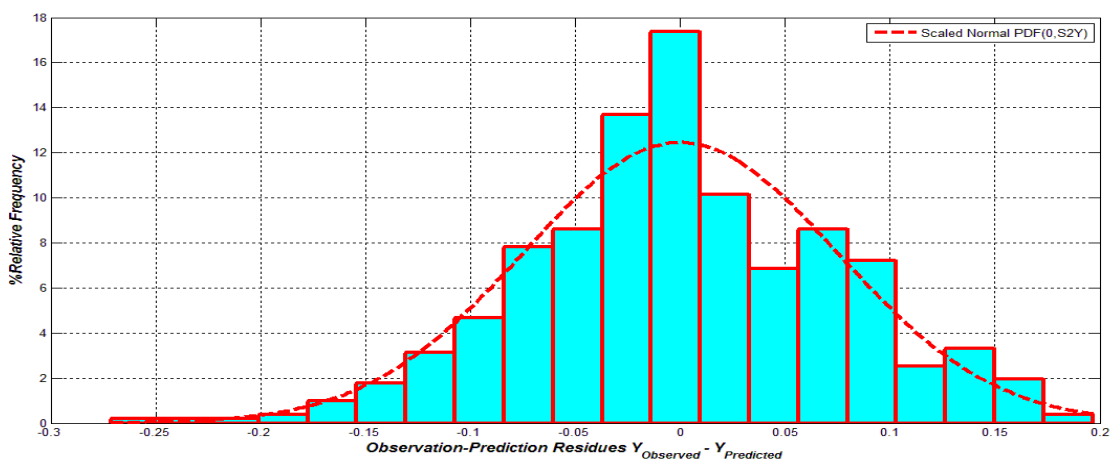


Figura E.14 – Histograma de Resíduos – Resposta Y3

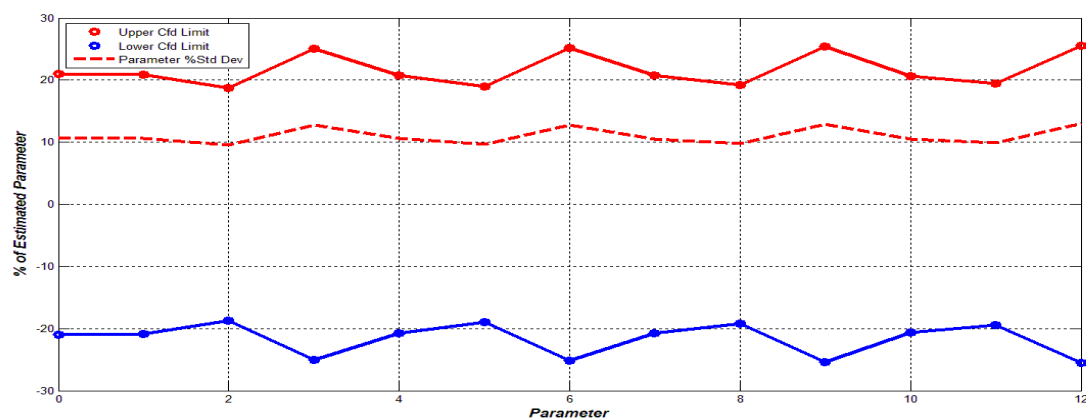


Figura E.15 – Limite relativo de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y3

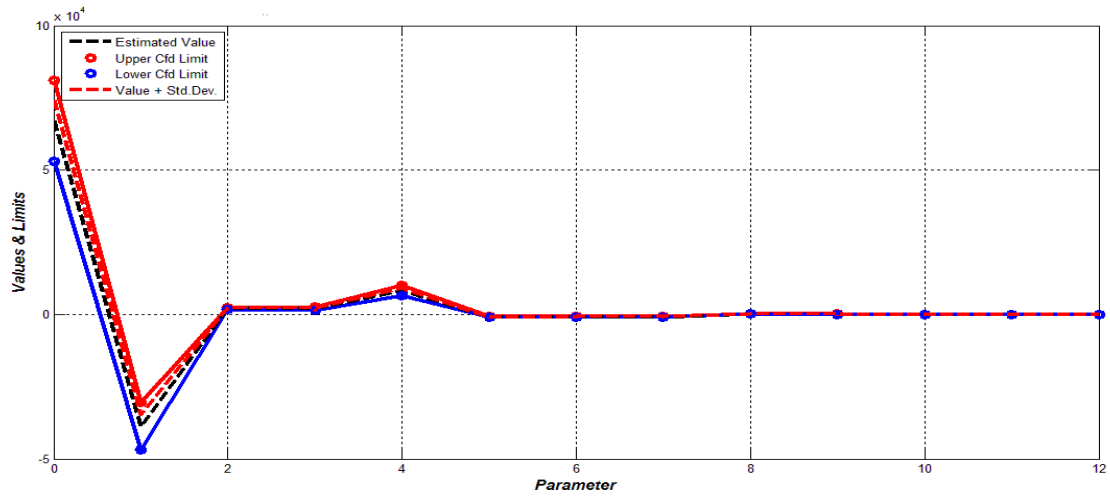


Figura E.16 – Limite absoluto de confiança 95% de parâmetros corretos – Resposta Y3

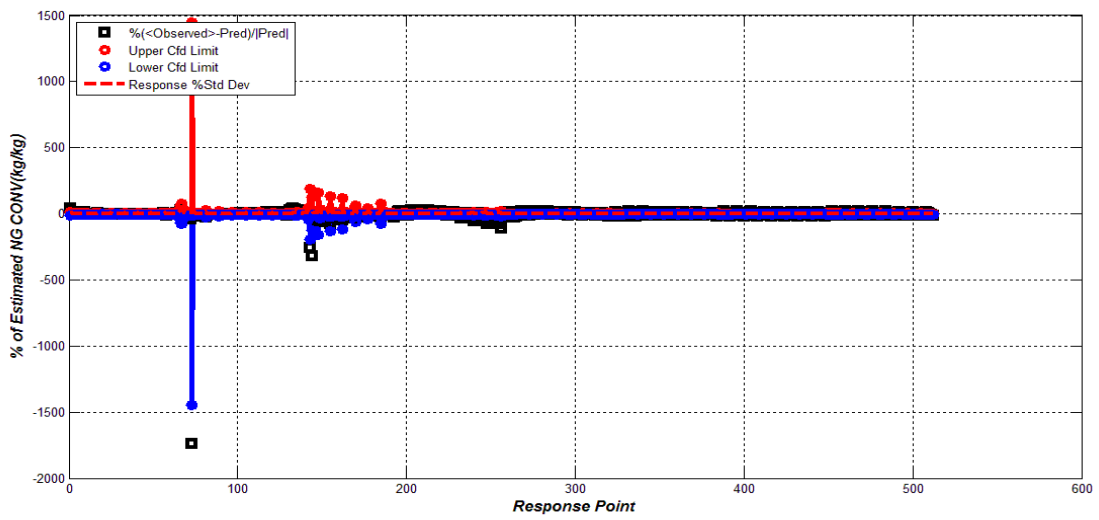


Figura E.17 - Limite relativo de confiança 95% de respostas corretas – Resposta Y3

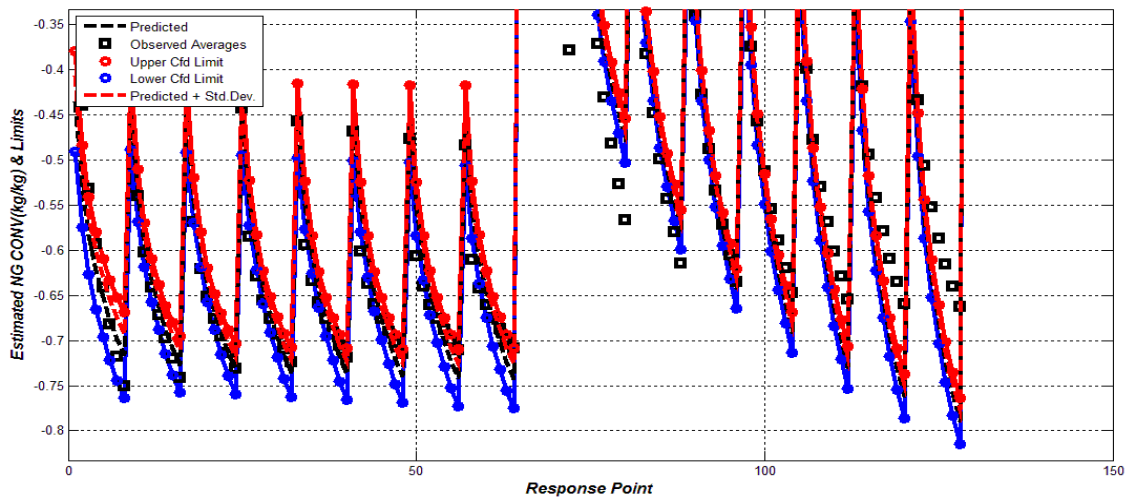


Figura E.18 - Limite absoluto de confiança 95% de respostas corretas com zoom – Resposta Y3

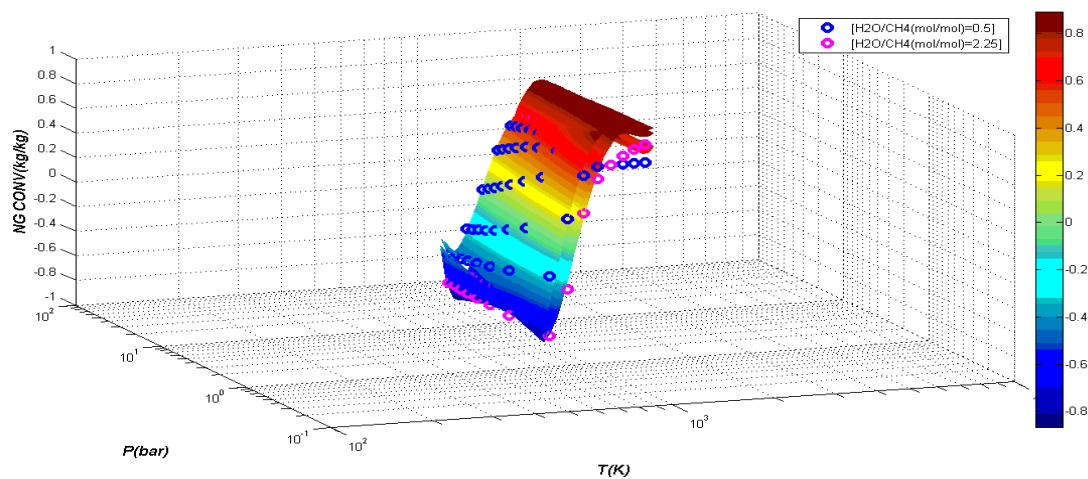


Figura E.19 – Superfície de resposta multinível versus valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) --
Resposta Y_3

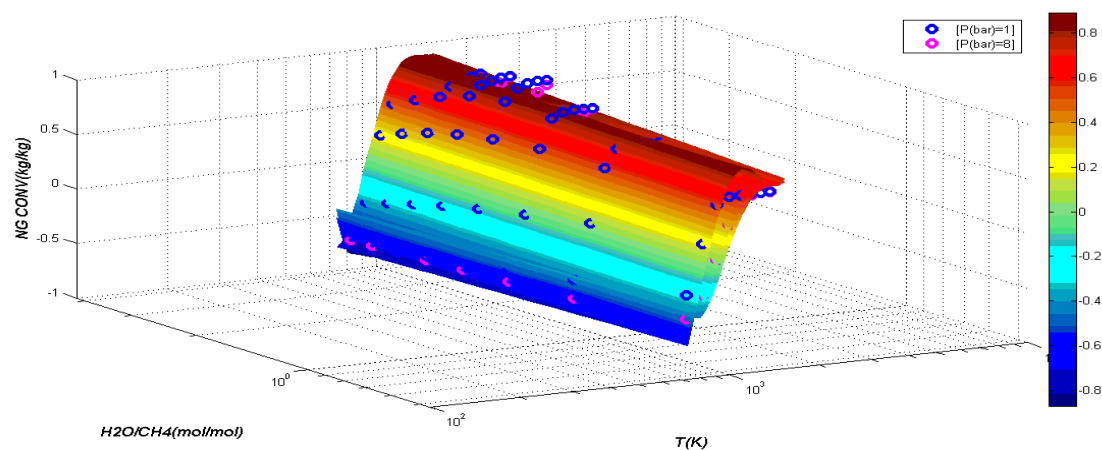


Figura E.20 – Superfície de resposta multinível versus valores experimentais (Eixos F_1 e F_3) --
Resposta Y_3

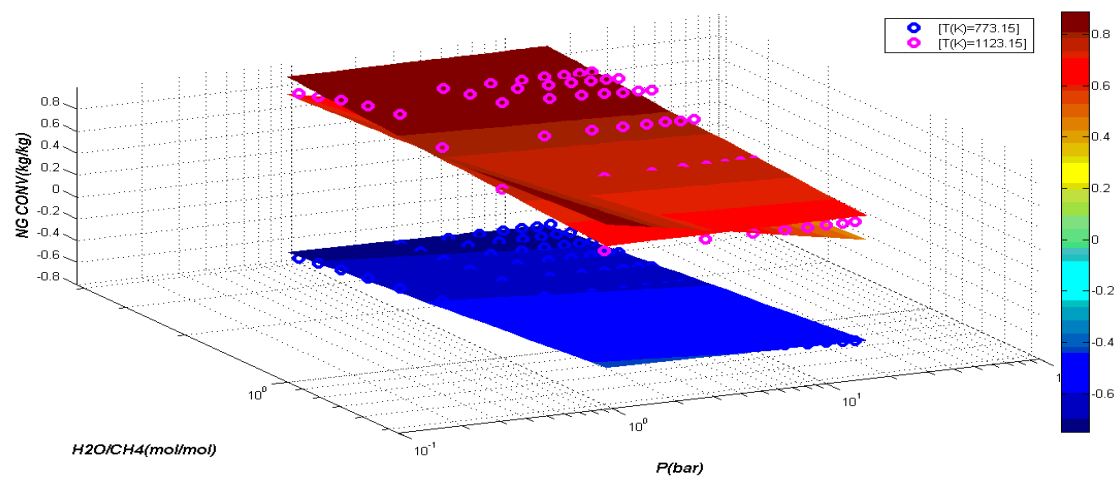


Figura E.21 – Superfície de resposta multinível versus valores experimentais (Eixos F_2 e F_3) --
Resposta Y_3

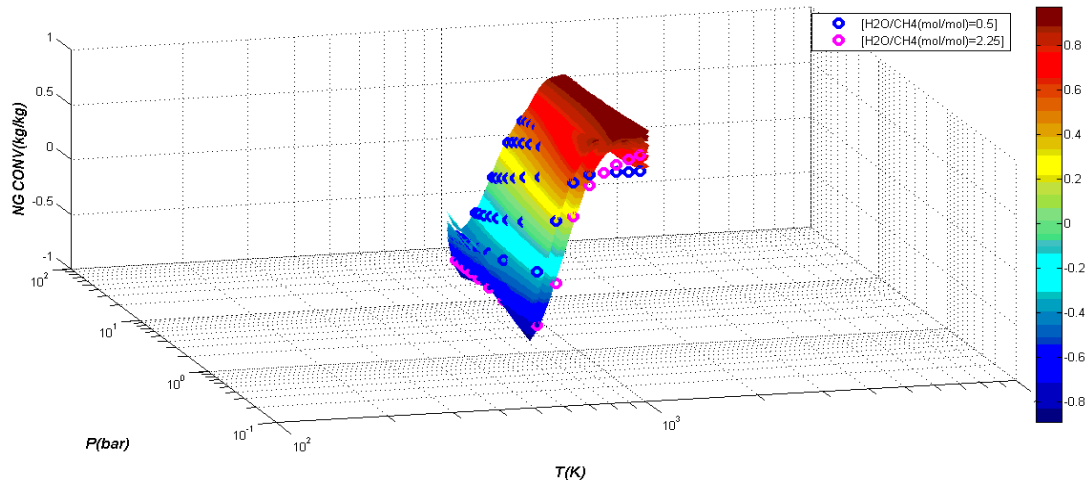


Figura E.22 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_2) — Resposta Y_3

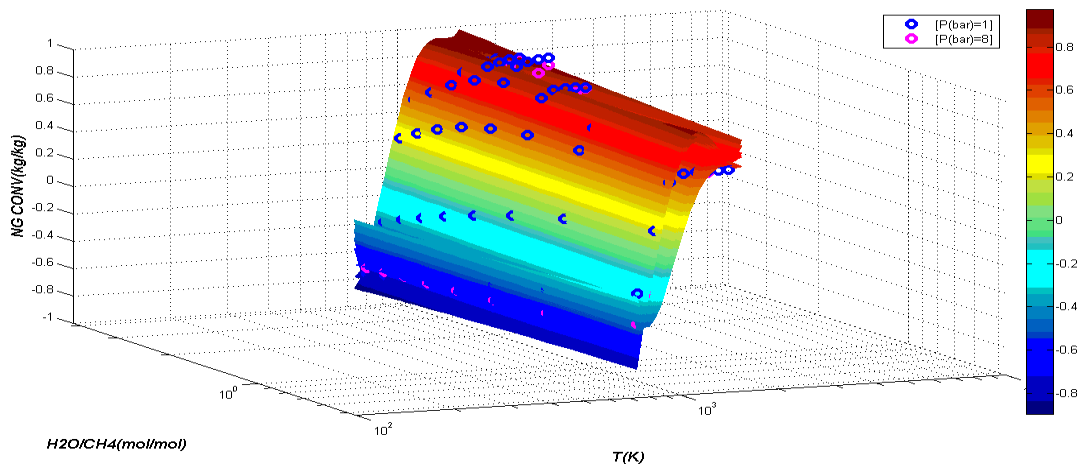


Figura E.23 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos F_1 e F_3) — Resposta Y_3

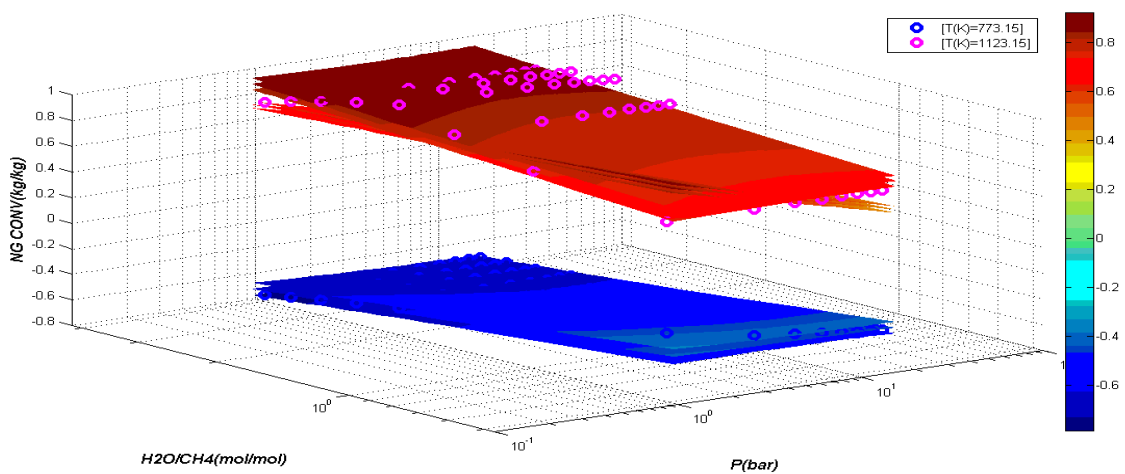


Figura E.24 – Superfície de resposta multinível e de confiança 95% *versus* valores experimentais (Eixos F_2 e F_3) — Resposta Y_3

APÊNDICE F – Rotinas de Resolução dos Problemas de Otimização Monobjetivo

- **funobj1**

```
% definição da função objetivo 1 (funobj1) >>> GS/GN
% entrar com os fatores em log

function f = funobj1(x)
B0=67823;
B1=-39140.9;
B2=2474.19;
B3=2086.17;
B4=8459.84;
B5=-1051.27;
B6=-897.862;
B7=-811.664;
B8=148.739;
B9=128.635;
B10=29.1684;
B11=-7.00799;
B12=-6.13431;

x1=log(x(1));
x2=log(x(2));
x3=log(x(3));

f = -
(B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+B7*x1^3+B8*x1^2*x2+B9*
x1^2*x3+B10*x1^4+B11*x1^3*x2+B12*x1^3*x3);
```

- **restricoes**

```
% Restrições -----> H2/CO=2
% Entrar com os fatores sem log

function [c,ceq] = restricoes(x)
c=[]; % -----> nenhuma restrição de
desigualdade não linear

B0=8980.5773;
B1=6.223518;
B2=2.1307344;
B3=54.857763;
B4=-0.003850221;
B5=-0.0052001733;
B6=-0.13437739;
B7=1.3578069e-06;
B8=4.1368891e-06;
B9=0.00010912493;
B10=-1.9404187e-10;
B11=-1.0860842e-09;
B12=-2.9309966e-08;
B13=-1811.9986;
B14=0.13335234;
B15=0.33003929;

x1=x(1);
x2=x(2);
```

```
x3=x(3);
```

```
ceq=B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+...
    B7*x1^3+B8*(x1^2)*x2+B9*(x1^2)*x3+B10*x1^4+B11*(x1^3)*x2+...
    B12*(x1^3)*x3+B13*log(x1)+B14*log(x2)+B15*log(x3)-2;
```

- **maxfunobj1**

```
function []=maxfunobj1
```

```
% maximiza função objetivo 1 considerando como restrição
T(K),P(bar),R(mol/mol)>0 & H2/CO=2
```

```
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ RH2CODAVEZ
global EXITFLAG FVAL
global TT RR EF SN PP
```

```
x0=[1000;5;0.75]; % ----> ponto de partida
```

```
% Bounds
```

```
lb=[773.15; 3; 0.5]; % ----> limite inferior
ub=[1773.15; 15; 4]; % ----> limite superior
```

```
% options =
optimoptions('fmincon','Algorithm','sqp','MaxFunEvals',10000);
```

```
options=optimset('fmincon');
options=optimset(options,'Algorithm','sqp','LargeScale','off','MaxFunE
vals',100000,'MaxIter',1000,'TolFun',1E-8,'TolX',1E-8,'TolCon',1E-
8,'HessPattern',[],'MaxSQPIter',1000);
```

```
[x,fval,exitflag]=fmincon('funobj1',x0,[],[],[],[],lb,ub,'restricoes',
options);
```

```
disp(['exitflag= ' int2str(exitflag) ', SG/NG(kg/kg)= ' num2str(-fval)
', T(K)= ' num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ',
H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);
```

```
[c,ceq] = restricoes(x);
```

```
disp(['Razão H2/CO(mol/mol)= ' num2str(ceq+2) ', T(K)= ' num2str(x(1))
', P(bar)= ' num2str(x(2)) ', H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);
```

```
% Optimization terminated: first-order optimality measure less than
options.TolFun
```

```
% and maximum constraint violation is less than options.TolCon.
```

```
% Active inequalities (to within options.TolCon = 1e-008):
```

```
% lower upper ineqlin ineqnonlin
```

```
% 2 3
```

```
% exitflag= 1, SG/NG(kg/kg)= 1.8704, T(K)= 1459.7941, P(bar)= 3,
```

```
H2O/CH4(mol/mol)= 4
```

```
% Razão H2/CO(mol/mol)= 2, T(K)= 1459.7941, P(bar)= 3,
```

```
H2O/CH4(mol/mol)= 4
```

```
TOTM=x(1); H2OSCH4OTM=x(3); POTM=x(2); SGSNGOTM=-fval;
```

```
% Gerando a superfície SG/NG x T x H2O/CH4 sob H2/CO = 2
```

```

%function [P] = RH2COTOP(T,H2OSCH4,RH2CO)

N=60;

TVEC=linspace(1000,1500,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,5,N);
TVEC=linspace(1300,1600,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,6,N);

[TT,RR]=meshgrid(TVEC,H2OSCH4VEC);
PP=zeros(size(TT));
EF=zeros(size(TT));
SN=zeros(size(TT));
HAL=waitbar(0,['Rendering Images 0%']);
for i=1:N
    for j=1:N
        FRAC=((i-1)*N+j)/(N*N);
waitbar(FRAC,HAL,['Rendering Images ' int2str(round(FRAC*100)) '%']);
        TDAVEZ=TT(i,j);
        H2OSCH4DAVEZ=RR(i,j);
        RH2CODAVEZ=2;
        [PDAVEZ]=RH2COTOP(TDAVEZ,H2OSCH4DAVEZ,RH2CODAVEZ);
        PP(i,j)=PDAVEZ;
        x=[TDAVEZ;PDAVEZ;H2OSCH4DAVEZ];
        if EXITFLAG==1, SN(i,j)=-
funobj1(x);
        else SN(i,j)=0;
        end;
        EF(i,j)=EXITFLAG;
    end;
end;
close(HAL);

UNS=ones(size(jet));

figure(1);
surf(TT,RR,SN);
shading interp; rotate3d
on;
grid on;
colormap(cool);
xlabel('T(K)', 'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweig
ht','bold');
zlabel('SYNGAS/NG(kg/kg)', 'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweig
ht','bold');
title(strvcat('SYNGAS/NG(kg/kg) vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2',...
'Unfeasible Region with SYNGAS/NG(kg/kg) =
0'),'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO,'Title');
set(HANCOT,'fontsize',12,'fontweight','bold','fontangle','italic','str
ing','SYNGAS/NG(kg/kg)');
drawnow;

hold on;
HAN=plot3(TOTM,H2OSCH4OTM,SGSNGOTM,'or',[TOTM],[H2OSCH4OTM],[0],'or','
linewidth',3,'markersize',12);

```

```

legend(HAN, strvcat(['Optimum SG/NG Yield ' num2str(SGSNGOTM)
'kg/kg'],...
                ['Optimum SG/NG T=' num2str(TOTM,5) 'K,
H_2O/CH_4=' num2str(H2OSCH4OTM) 'mol/mol']), 'location', 'NorthWest');
hold off;
drawnow;

figure(2);
surf(TT,RR,EF);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('EXITFLAG', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
title(strvcat('Search Status for P (1=Found, 0=Fail) for
H2/CO(mol/mol)=2 vs T(K),H2O/CH4(mol/mol)', ...
            'ExitFlag=1 Represents the Feasible Region on Plane T(K)
vs
H2O/CH4(mol/mol)'), 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bo
ld');
drawnow;

figure(3);
surf(TT,RR,PP);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('Pressure(bar)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight'
, 'bold');
title('Equilibrium Pressure vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize',12, 'fontweight', 'bold', 'fontangle', 'italic', 'str
ing', 'P(bar)');
drawnow;

```

- **funobj2**

```

% definição da função objetivo 2 (funobj2) >>> CONVGN
% entrar com os fatores em log

```

```
function f = funobj2(x)
```

```

B0=67065.8364;
B1=-38688.5608;
B2=2080.93739;
B3=1997.02717;
B4=8359.32297;
B5=-884.518324;
B6=-854.243455;
B7=-801.817018;

```

```

B8=125.203061;
B9=121.654932;
B10=28.8093678;
B11=-5.90211373;
B12=-5.76825996;

x1=log(x(1));
x2=log(x(2));
x3=log(x(3));

f = -
(B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+B7*x1^3+B8*x1^2*x2+B9*
x1^2*x3+B10*x1^4+B11*x1^3*x2+B12*x1^3*x3);

```

- **maxfunobj2**

```

function []=maxfunobj2

% maximiza função objetivo 2 considerando como restrição
T(K),P(bar),R(mol/mol)>0 & H2/CO=2

global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ RH2CODAVEZ
global EXITFLAG FVAL
global TT RR EF CONV PP

x0=[1000;5;0.75]; % ----> ponto de partida

% Bounds

lb=[773.15; 3; 0.5]; % ----> limite inferior
ub=[1573.15; 15; 4]; % ----> limite superior

options=optimset('fmincon');
options=optimset(options,'Algorithm','sqp','LargeScale','off','MaxFunE
vals',100000,'MaxIter',1000,'TolFun',1E-8,'TolX',1E-8,'TolCon',1E-
8,'HessPattern',[],'MaxSQPIter',1000);

[x,fval,exitflag]=fmincon('funobj2',x0,[],[],[],[],lb,ub,'restricoes',
options);

disp(['exitflag= ' int2str(exitflag) ', CONVG(kg/kg)= ' num2str(-
fval) ', T(K)= ' num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ',
H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);

[c,ceq] = restricoes(x);

disp(['Razão H2/CO(mol/mol)= ' num2str(ceq+2) ', T(K)= ' num2str(x(1))
', P(bar)= ' num2str(x(2)) ', H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);

% Local minimum possible. Constraints satisfied.
%
% fmincon stopped because the size of the current step is less than
% the selected value of the step size tolerance and constraints are
% satisfied to within the selected value of the constraint tolerance.
% exitflag= 2, CONVG(%)= 0.8835, T(K)= 1448.9465, P(bar)= 14.9553,
H2O/CH4(mol/mol)= 3.9999
% Razão H2/CO(mol/mol)= 2, T(K)= 1448.9465, P(bar)= 14.9553,
H2O/CH4(mol/mol)= 3.9999

```

```

TOTM=x(1); H2OSCH4OTM=x(3); POTM=x(2); CONVNGOTM=-fval;

% Gerando a superfície CONVNG vs T vs H2O/CH4 sob H2/CO = 2

%function [P] = RH2COTOP(T,H2OSCH4,RH2CO)

N=60;

TVEC=linspace(1000,1500,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,5,N);
TVEC=linspace(1300,1600,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,6,N);

[TT,RR]=meshgrid(TVEC,H2OSCH4VEC);
PP=zeros(size(TT));
EF=zeros(size(TT));
CONV=zeros(size(TT));
HAL=waitbar(0,['Rendering Images 0%']);
for i=1:N
    for j=1:N
        FRAC=((i-1)*N+j)/(N*N);
waitbar(FRAC,HAL,['Rendering Images ' int2str(round(FRAC*100)) '%']);
        TDAVEZ=TT(i,j);
        H2OSCH4DAVEZ=RR(i,j);
        RH2CODAVEZ=2;
        [PDAVEZ]=RH2COTOP(TDAVEZ,H2OSCH4DAVEZ,RH2CODAVEZ);
        PP(i,j)=PDAVEZ;
        x=[TDAVEZ;PDAVEZ;H2OSCH4DAVEZ];
        if EXITFLAG==1,
            CONV(i,j)=-funobj2(x);
        else
            CONV(i,j)=0;
        end;
        EF(i,j)=EXITFLAG;
    end;
end;
close(HAL);

UNS=ones(size(jet));

figure(1);
surf(TT,RR,CONV);
shading interp; rotate3d
on;
grid on;
colormap(cool);
xlabel('T(K)', 'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweig
ht','bold');
zlabel('CONVNG(kg/kg)', 'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight'
,'bold');
title(strvcat('CONVNG(kg/kg) vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2',...
'Unfeasible Region with CONVNG(kg/kg) =
0'),'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO,'Title');
set(HANCOT,'fontsize',12,'fontweight','bold','fontangle','italic','str
ing','CONVNG(kg/kg)');

```



```

drawnow;

hold on;
HAN=plot3(TOTM,H2OSCH4OTM,CONVNGOTM,'or',[TOTM],[H2OSCH4OTM],[0],'or',
'linewidth',3,'markersize',12);
legend(HAN, strcat(['Optimum CONVNG ' num2str(CONVNGOTM) 'kg/kg'],...
['Optimum CONVNG T=' num2str(TOTM,5) 'K,
H_2O/CH_4=' num2str(H2OSCH4OTM) 'mol/mol']), 'location', 'NorthWest');
hold off;
drawnow;

figure(2);
surf(TT,RR,EF);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('EXITFLAG', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
title(strcat('Search Status for P (1=Found, 0=Fail) for
H2/CO(mol/mol)=2 vs T(K),H2O/CH4(mol/mol)', ...
'ExitFlag=1 Represents the Feasible Region on Plane T(K)
vs
H2O/CH4(mol/mol)'), 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bo
ld');
drawnow;

figure(3);
surf(TT,RR,PP);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('Pressure(bar)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight'
, 'bold');
title('Equilibrium Pressure vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize',12, 'fontweight', 'bold', 'fontangle', 'italic', 'str
ing', 'P(bar)');
drawnow;

```

- **SGSNGTOP**

```

function [P] = SGSNGTOP(T,H2OSCH4,SGSNG)
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ SGSNGDAVEZ
global EXITFLAG FVAL

% Recebe T(K), H2O/CH4(mol/mol) e SG/NG(kg/kg)
% Devolve P(bar)

% B0=67823;
% B1=-39140.9;

```

```

% B2=2474.19;
% B3=2086.17;
% B4=8459.84;
% B5=-1051.27;
% B6=-897.862;
% B7=-811.664;
% B8=148.739;
% B9=128.635;
% B10=29.1684;
% B11=-7.00799;
% B12=-6.13431;

if isempty(PLAST) || (PLAST<3) || (PLAST>15), PLAST=5;
end;

TDAVEZ=T; H2OSCH4DAVEZ=H2OSCH4;
SGSNGDAVEZ=SGSNG;

% F=B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+...
%     B7*x1^3+B8*(x1^2)*x2+B9*(x1^2)*x3+B10*x1^4+B11*(x1^3)*x2+...
%     B12*(x1^3)*x3);

PMIN=0.1; PMAX=20;
NTESTE=20;
PTESTE=linspace(PMIN,PMAX,NTESTE);
PTESTE=PTESTE(:);
VAL=[];
for k=1:NTESTE,
VAL=[VAL; RESPSGSNG(PTESTE(k))];
end;
i1=(1:NTESTE-1)';
i2=(2:NTESTE)';
ix=find(VAL(i1).*VAL(i2)<=0);
if ~isempty(ix),
ix=min(ix);
PPMIN=PTESTE(i1(ix));
PPMAX=PTESTE(i2(ix));
else
PPMIN=PMIN;
PPMAX=PMAX;
end

try,
[P,FVAL,EXITFLAG] = fzero('RESPSGSNG',[PPMIN PPMAX]);
catch,
EXITFLAG=0; P=0;
end;

PLAST=P;

```

- **RH2COTOP**

```

function [P] = RH2COTOP(T,H2OSCH4,RH2CO)
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ RH2CODAVEZ
global EXITFLAG FVAL

% Recebe T(K), H2O/CH4(mol/mol) e H2/CO(mol/mol)
% Devolve P(bar)

% B0=8980.5773;

```

```

% B1=6.223518;
% B2=2.1307344;
% B3=54.857763;
% B4=-0.003850221;
% B5=-0.0052001733;
% B6=-0.13437739;
% B7=1.3578069e-06;
% B8=4.1368891e-06;
% B9=0.00010912493;
% B10=-1.9404187e-10;
% B11=-1.0860842e-09;
% B12=-2.9309966e-08;
% B13=-1811.9986;
% B14=0.13335234;
% B15=0.33003929;

if isempty(PLAST) || (PLAST<3) || (PLAST>15), PLAST=5;
end;

TDAVEZ=T; H2OSCH4DAVEZ=H2OSCH4;
RH2CODAVEZ=RH2CO;

% F=B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+...
%      B7*x1^3+B8*(x1^2)*x2+B9*(x1^2)*x3+B10*x1^4+B11*(x1^3)*x2+...
%      B12*(x1^3)*x3+B13*log(x1)+B14*log(x2)+B15*log(x3);

PMIN=0.1; PMAX=20;
NTESTE=20;
PTESTE=linspace(PMIN,PMAX,NTESTE);
PTESTE=PTESTE(:);
VAL=[];
for k=1:NTESTE,
VAL=[VAL; RESRH2CO(PTESTE(k))];
end;
i1=(1:NTESTE-1)';
i2=(2:NTESTE)';
ix=find(VAL(i1).*VAL(i2)<=0);
if ~isempty(ix),
ix=min(ix);
PPMIN=PTESTE(i1(ix));
PPMAX=PTESTE(i2(ix));
else
PPMIN=PMIN;
PPMAX=PMAX;
end

try,
[P,FVAL,EXITFLAG] = fzero('RESRH2CO',[PPMIN PPMAX]);
catch,
EXITFLAG=0; P=0;
end;

PLAST=P;

```

APÊNDICE G – Rotinas de Resolução dos Problemas de Otimização Multi-Objetivo

G.1 Método *Goal Attainment*

- **fgoalattainobj**

```
% Definição das funções que são minimizadas pelo método Goal
Attainment
%(funções 1 e 2 ----> GSGN & CONVGN)

function f = fgoalattainobj(x)

global MATRIZRESULTADOS

B01=67823;
B11=-39140.9;
B21=2474.19;
B31=2086.17;
B41=8459.84;
B51=-1051.27;
B61=-897.862;
B71=-811.664;
B81=148.739;
B91=128.635;
B101=29.1684;
B111=-7.00799;
B121=-6.13431;

B02=67065.8364;
B12=-38688.5608;
B22=2080.93739;
B32=1997.02717;
B42=8359.32297;
B52=-884.518324;
B62=-854.243455;
B72=-801.817018;
B82=125.203061;
B92=121.654932;
B102=28.8093678;
B112=-5.90211373;
B122=-5.76825996;

x1=log(x(1));
x2=log(x(2));
x3=log(x(3));

f(1) = -
(B01+B11*x1+B21*x2+B31*x3+B41*x1^2+B51*x1*x2+B61*x1*x3+B71*x1^3+B81*x1
^2*x2+B91*x1^2*x3+B101*x1^4+B111*x1^3*x2+B121*x1^3*x3);
f(2) = -
(B02+B12*x1+B22*x2+B32*x3+B42*x1^2+B52*x1*x2+B62*x1*x3+B72*x1^3+B82*x1
^2*x2+B92*x1^2*x3+B102*x1^4+B112*x1^3*x2+B122*x1^3*x3);

MATRIZRESULTADOS=[f(1) f(2)];
```

- **maxgoalattain**

```
function []=maxfgoalattain

% maximiza função objetivo 1 considerando como restrição
T(K),P(bar),R(mol/mol)>0 & H2/CO=2

global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ RH2CODAVEZ
global EXITFLAG FVAL
global TT RR EF SN PP CONV
global MATRIZRESULTADOS

%Maximiza as funções 1 e 2 pelo método Goal Attainment, considerando
como
%restrição T,P,R>0 & H2/CO=2
%Inicialmente, obtem-se os valores de "objetivo" resolvendo a
otimização
%singular de cada uma das funções.
%São dados pesos para importância que cada função objetivo tem em
relação a
%outra para atingir a meta (o valor de "objetivo")

x0=[1000;5;0.75]; % -----> ponto de partida

% Bounds

lb=[773.15; 3; 0.5]; % ----> limite inferior
ub=[1473.15; 15; 4]; % ----> limite superior

peso=[0.5 0.5]; % -----> peso de importância de
cada função
objetivo=[-1.8704 -0.8835]; % -----> entrar com os valores
obtidos na maximização de cada função

options=optimset('fgoalattain');
options=optimset(options,'LargeScale','off','MaxFunEvals',100000,'MaxI
ter',1000,'TolFun',1E-8,'TolX',1E-8,'TolCon',1E-
8,'HessPattern',[],'MaxSQPIter',1000);

[x,fval,attainfactor,exitflag]=fgoalattain('fgoalattainobj',x0,objetiv
o,peso,[],[],[],lb,ub,'restricoes',options);

disp(['exitflag= ' int2str(exitflag) ', attainfactor= '
num2str(attainfactor) ', [SG/NG(kg/kg) CONVNG(kg/kg)]= ' num2str(-
fval) ', T(K)= ' num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ',
H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);

[c,ceq] = restricoes(x);

disp(['Razão H2/CO(mol/mol)= ' num2str(ceq+2) ', T(K)= ' num2str(x(1))
', P(bar)= ' num2str(x(2)) ', H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);

TOTM=x(1); H2OSCH4OTM=x(3); POTM=x(2); SGSNGOTM=-fval(1,1);
CONVNGOTM=-fval(1,2);

% Gerando a superfície SG/NG vs T vs H2O/CH4 sob H2/CO = 2

%function [P] = RH2COTOP(T,H2OSCH4,RH2CO)
```

```

N=60;

TVEC=linspace(1000,1500,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,5,N);
TVEC=linspace(1300,1600,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,6,N);

[TT,RR]=meshgrid(TVEC,H2OSCH4VEC);
PP=zeros(size(TT));
EF=zeros(size(TT));
SN=zeros(size(TT));
CONV=zeros(size(TT));
HAL=waitbar(0,['Rendering Images 0%']);
for i=1:N
    for j=1:N
        FRAC=((i-1)*N+j)/(N*N);
waitbar(FRAC,HAL,['Rendering Images ' int2str(round(FRAC*100)) '%']);
        TDAVEZ=TT(i,j);
        H2OSCH4DAVEZ=RR(i,j);
        RH2CODAVEZ=2;
        [PDAVEZ]=RH2COTOP(TDAVEZ,H2OSCH4DAVEZ,RH2CODAVEZ);
        PP(i,j)=PDAVEZ;
        x=[TDAVEZ;PDAVEZ;H2OSCH4DAVEZ];
        if EXITFLAG==1, SN(i,j)=-
MATRIZRESULTADOS(:,1);
        else SN(i,j)=0;
        end;
        if EXITFLAG==1,
CONV(i,j)=-MATRIZRESULTADOS(:,2);
        else
CONV(i,j)=0;
        end;
        EF(i,j)=EXITFLAG;
    end;
end;
close(HAL);

UNS=ones(size(jet));

figure(1);
surf(TT,RR,SN);
shading interp; rotate3d
on;
grid on;
colormap(cool);
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('SYNGAS/NG(kg/kg)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
title(strvcat('SYNGAS/NG(kg/kg) vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2',...
'Unfeasible Region with SYNGAS/NG(kg/kg) =
0'), 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize',12, 'fontweight', 'bold', 'fontangle', 'italic', 'str
ing', 'SYNGAS/NG(kg/kg)');
drawnow;

```

```

hold on;
HAN=plot3(TOTM,H2OSCH4OTM,SGSNGOTM,'or',[TOTM],[H2OSCH4OTM],[0],'or','
linewidth',3,'markersize',12);
legend(HAN, strvcat(['Optimum SG/NG Yield ' num2str(SGSNGOTM)
'kg/kg'],...
                ['Optimum SG/NG T=' num2str(TOTM,5) 'K,
H_2O/CH_4=' num2str(H2OSCH4OTM) 'mol/mol']), 'location', 'NorthWest');
hold off;

figure(2);
surf(TT,RR,EF);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4 (mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('EXITFLAG', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
title(strvcat('Search Status for P (1=Found, 0=Fail) for
H2/CO(mol/mol)=2 vs T(K),H2O/CH4(mol/mol)', ...
            'ExitFlag=1 Represents the Feasible Region on Plane T(K)
vs
H2O/CH4 (mol/mol)'), 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bo
ld');
drawnow;

figure(3);
surf(TT,RR,PP);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4 (mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('Pressure (bar)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight'
, 'bold');
title('Equilibrium Pressure vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize',12, 'fontweight', 'bold', 'fontangle', 'italic', 'str
ing', 'P(bar)');
drawnow;

figure(4);
hold on;
surf(TT,RR,CONV);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(summer);
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4 (mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('CONVNG(kg/kg)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight'
, 'bold');

```

```

title(strvcat('CONVNG(kg/kg) vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2',...
            'Unfeasible Region with CONVNG(kg/kg) =
0'), 'fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO,'Title');
set(HANCOT,'fontsize',12,'fontweight','bold','fontangle','italic','str
ing','CONVNG(kg/kg)');
drawnow;

hold on;
HAN=plot3(TOTM,H2OSCH4OTM,CONVNGOTM,'or',[TOTM],[H2OSCH4OTM],[0],'or',
'linewidth',3,'markersize',12);
legend(HAN,strvcat(['Optimum CONVNG ' num2str(CONVNGOTM) 'kg/kg'],...
                  ['Optimum CONVNG T=' num2str(TOTM,5) 'K,
H_2O/CH_4=' num2str(H2OSCH4OTM) 'mol/mol']),'location','NorthWest');
hold off;
drawnow;

```

G.2 Método Lexicográfico – Caso 1

- restrilex1

```

% Restrições -----> H2/CO=2 e SG/GN=1.8704
% Entrar com os fatores sem log para H2/CO
% Entrar com os fatores com log para SG/GN

function [c,ceq] = restrilex1(x)
c=[]; % -----> nenhuma restrição de
desigualdade não linear

B0=8980.5773;
B1=6.223518;
B2=2.1307344;
B3=54.857763;
B4=-0.003850221;
B5=-0.0052001733;
B6=-0.13437739;
B7=1.3578069e-06;
B8=4.1368891e-06;
B9=0.00010912493;
B10=-1.9404187e-10;
B11=-1.0860842e-09;
B12=-2.9309966e-08;
B13=-1811.9986;
B14=0.13335234;
B15=0.33003929;

B0_1=67823;
B1_1=-39140.9;
B2_1=2474.19;
B3_1=2086.17;
B4_1=8459.84;
B5_1=-1051.27;
B6_1=-897.862;
B7_1=-811.664;
B8_1=148.739;
B9_1=128.635;
B10_1=29.1684;
B11_1=-7.00799;

```



```

B12_1=-6.13431;

X1=x(1);
X2=x(2);
X3=x(3);

x1=log(x(1));
x2=log(x(2));
x3=log(x(3));

ceq=[B0+B1*X1+B2*X2+B3*X3+B4*X1^2+B5*X1*X2+B6*X1*X3+B7*X1^3+B8*(X1^2)*
X2+B9*(X1^2)*X3+B10*X1^4+B11*(X1^3)*X2+B12*(X1^3)*X3+B13*log(X1)+B14*log(X2)+B15*log(X3)-2;

B0_1+B1_1*x1+B2_1*x2+B3_1*x3+B4_1*x1^2+B5_1*x1*x2+B6_1*x1*x3+B7_1*x1^3
+B8_1*(x1^2)*x2+B9_1*(x1^2)*x3+B10_1*x1^4+B11_1*(x1^3)*x2+B12_1*(x1^3)
*x3-1.8704];

```

- **SGSNGTOP**

```

function [P] = SGSNGTOP(T,H2OSCH4,SGSNG)
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ SGSNGDAVEZ
global EXITFLAG FVAL

% Recebe T(K), H2O/CH4(mol/mol) e SG/NG(kg/kg)
% Devolve P(bar)

% B0=67823;
% B1=-39140.9;
% B2=2474.19;
% B3=2086.17;
% B4=8459.84;
% B5=-1051.27;
% B6=-897.862;
% B7=-811.664;
% B8=148.739;
% B9=128.635;
% B10=29.1684;
% B11=-7.00799;
% B12=-6.13431;

if isempty(PLAST) || (PLAST<3) || (PLAST>15), PLAST=5;
end;

TDAVEZ=T; H2OSCH4DAVEZ=H2OSCH4;
SGSNGDAVEZ=SGSNG;

% F=B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+...
%      B7*x1^3+B8*(x1^2)*x2+B9*(x1^2)*x3+B10*x1^4+B11*(x1^3)*x2+...
%      B12*(x1^3)*x3);

PMIN=0.1; PMAX=20;
NTESTE=20;
PTESTE=linspace(PMIN,PMAX,NTESTE);
PTESTE=PTESTE(:);
VAL=[];
for k=1:NTESTE,
VAL=[VAL; RESPSGSNG(PTESTE(k))];
end;

```

```

i1=(1:NTESTE-1)';
i2=(2:NTESTE)';
ix=find(VAL(i1).*VAL(i2)<=0);
if ~isempty(ix),
ix=min(ix);
    PPMIN=PTESTE(i1(ix));
PPMAX=PTESTE(i2(ix));
else
    PPMIN=PMIN;
PPMAX=PMAX;
end

try,
[P,FVAL,EXITFLAG] = fzero('RESPSGSNG',[PPMIN PPMAX]);
catch,
EXITFLAG=0; P=0;
end;

PLAST=P;

```

- **RESPSGSNG**

```

function [RESP] = RESPSGSNG(P)
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ SGSNGDAVEZ

% Recebe T(K), H2O/CH4(mol/mol) e P(bar)
% Devolve SGSNG(kg/kg)

B0=67823;
B1=-39140.9;
B2=2474.19;
B3=2086.17;
B4=8459.84;
B5=-1051.27;
B6=-897.862;
B7=-811.664;
B8=148.739;
B9=128.635;
B10=29.1684;
B11=-7.00799;
B12=-6.13431;

x1=log(TDAVEZ); x2=log(P); x3=log(H2OSCH4DAVEZ);

Y=B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+...
  B7*x1^3+B8*(x1^2)*x2+B9*(x1^2)*x3+B10*x1^4+B11*(x1^3)*x2+...
  B12*(x1^3)*x3;

RESP=Y-SGSNGDAVEZ;

```

- **maxlexi_funobj1**

```

function []=maxlexi_funobj1

%maximiza a função 2 pelo método lexicográfico, onde a função 1 é
%considerada a mais importante.
%1o passo >>> otimizar funobj1
%2o passo >>> incluir funobj1 e o resultado de sua otimização como
%restrição de igualdade não linear.

```

```

%3o passo >>> maximizar função 2
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ RH2CODAVEZ SGSNGDAVEZ
global EXITFLAG FVAL
global TT RR EF CONV PP

x0=[1000;5;0.75]; % ----> ponto de partida

% Bounds

lb=[773.15; 3; 0.5]; % ----> limite inferior
ub=[1573.15; 15; 4]; % ----> limite superior

options=optimset('fmincon');
options=optimset(options,'Algorithm','sqp','LargeScale','off','MaxFunE
vals',100000,'MaxIter',1000,'TolFun',1E-8,'TolX',1E-8,'TolCon',1E-
8,'HessPattern',[],'MaxSQPIter',1000);

[x,fval,exitflag]=fmincon('funobj2',x0,[],[],[],[],lb,ub,'restrilex1',
options);

disp(['exitflag= ' int2str(exitflag) ', CONVGN(kg/kg)= ' num2str(-
fval) ', T(K)= ' num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ',
H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);

[c,ceq] = restrilex1(x);

disp(['Razão H2/CO(mol/mol)= ' num2str(ceq(1)+2) ', T(K)= '
num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ', H2O/CH4(mol/mol)= '
num2str(x(3))]);
disp(['SG/NG (kg/kg)= ' num2str(ceq(2)+1.8704) ', T(K)= '
num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ', H2O/CH4(mol/mol)= '
num2str(x(3))]);

% Local minimum found that satisfies the constraints.
%
% Optimization completed because the objective function is non-
decreasing in
% feasible directions, to within the selected value of the function
tolerance,
% and constraints are satisfied to within the selected value of the
constraint tolerance.
%
% <stopping criteria details>
%
% exitflag= 1, CONVGN(kg/kg)= 0.87814, T(K)= 1459.8147, P(bar)=
3.0056, H2O/CH4(mol/mol)= 4
% Razão H2/CO(mol/mol)= 2, T(K)= 1459.8147, P(bar)= 3.0056,
H2O/CH4(mol/mol)= 4
% SG/NG (kg/kg)= 1.8704, T(K)= 1459.8147, P(bar)= 3.0056,
H2O/CH4(mol/mol)= 4

TOTM=x(1); H2OSCH4OTM=x(3); POTM=x(2); CONVNGOTM=-fval;

% Gerando a superfície CONVNG vs T vs H2O/CH4 sob H2/CO = 2 e
SG/NG=1.8704

N=60;

```

```

TVEC=linspace(1000,1500,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,5,N);
TVEC=linspace(1300,1600,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,6,N);

[TT,RR]=meshgrid(TVEC,H2OSCH4VEC);
PP=zeros(size(TT));
EF=zeros(size(TT));
CONV=zeros(size(TT));
HAL=waitbar(0,['Rendering Images 0%']);
for i=1:N
    for j=1:N
        FRAC=((i-1)*N+j)/(N*N);
waitbar(FRAC,HAL,['Rendering Images ' int2str(round(FRAC*100)) '%']);
        TDAVEZ=TT(i,j);
        H2OSCH4DAVEZ=RR(i,j);
        RH2CODAVEZ=2;
        SGSNGDAVEZ=1.8704;
        [PDAVEZ]=RH2COTOP(TDAVEZ,H2OSCH4DAVEZ,RH2CODAVEZ);
        PP(i,j)=PDAVEZ;
        x=[TDAVEZ;PDAVEZ;H2OSCH4DAVEZ];
        if EXITFLAG==1,
            [PDAVEZ]=SGSNGTOP(TDAVEZ,H2OSCH4DAVEZ,SGSNGDAVEZ);
        PP(i,j)=PDAVEZ;
        x=[TDAVEZ;PDAVEZ;H2OSCH4DAVEZ];
        if EXITFLAG==1,
            CONV(i,j)=-funobj2(x);
        else
            CONV(i,j)=0;
        end;
        end;
        EF(i,j)=EXITFLAG;
    end;
end;
close(HAL);

UNS=ones(size(jet));

figure(1);
surf(TT,RR,CONV);
shading interp;
rotate3d;
on;
grid on;
colormap(cool);
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle','italic', 'fontweight','bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle','italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('CONVNG(kg/kg)', 'fontsize',12, 'fontangle','italic', 'fontweight'
, 'bold');
title(strvcat('CONVNG(kg/kg) vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2 and SG/NG(kg/kg)=1.8704',...
'Unfeasible Region with CONVNG(kg/kg) =
0'), 'fontsize',12, 'fontangle','italic', 'fontweight','bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize',12, 'fontweight','bold', 'fontangle','italic', 'str
ing', 'CONVNG(kg/kg)');
drawnow;

hold on;

```

```

HAN=plot3(TOTM,H2OSCH4OTM,CONVNGOTM,'or',[TOTM],[H2OSCH4OTM],[0],'or',
'linewidth',3,'markersize',12);
legend(HAN, strvcat(['Optimum CONVNG ' num2str(CONVNGOTM) 'kg/kg'],...
['Optimum CONVNG T=' num2str(TOTM,5) 'K,
H_2O/CH_4=' num2str(H2OSCH4OTM) 'mol/mol']), 'location', 'NorthWest');
hold off;
drawnow;

figure(2);
surf(TT,RR,EF);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('EXITFLAG', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
title(strvcat('Search Status for P (1=Found, 0=Fail) for
H2/CO(mol/mol)=2 and SG/NG(kg/kg)=1.8704 vs T(K),H2O/CH4(mol/mol)',
...
'ExitFlag=1 Represents the Feasible Region on Plane T(K)
vs
H2O/CH4(mol/mol)'), 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bo
ld');
drawnow;

figure(3);
surf(TT,RR,PP);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('Pressure(bar)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight'
, 'bold');
title('Equilibrium Pressure vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2 and
SG/NG(kg/kg)=1.8704', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', '
bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize',12, 'fontweight', 'bold', 'fontangle', 'italic', 'str
ing', 'P(bar)');
drawnow;

```

G.3 Método Lexicográfico – Caso 2

- **restrilex2**

```

% Restrições -----> H2/CO=2 e CONVNG=0.8835
% Entrar com os fatores sem log para H2/CO
% Entrar com os fatores com log para CONVNG

function [c,ceq] = restrilex2(x)
c=[];
desigualdade não linear % -----> nenhuma restrição de

```

```

B0=8980.5773;
B1=6.223518;
B2=2.1307344;
B3=54.857763;
B4=-0.003850221;
B5=-0.0052001733;
B6=-0.13437739;
B7=1.3578069e-06;
B8=4.1368891e-06;
B9=0.00010912493;
B10=-1.9404187e-10;
B11=-1.0860842e-09;
B12=-2.9309966e-08;
B13=-1811.9986;
B14=0.13335234;
B15=0.33003929;

```

```

B0_2=67065.8364;
B1_2=-38688.5608;
B2_2=2080.93739;
B3_2=1997.02717;
B4_2=8359.32297;
B5_2=-884.518324;
B6_2=-854.243455;
B7_2=-801.817018;
B8_2=125.203061;
B9_2=121.654932;
B10_2=28.8093678;
B11_2=-5.90211373;
B12_2=-5.76825996;

```

```

X1=x(1);
X2=x(2);
X3=x(3);

```

```

x1=log(x(1));
x2=log(x(2));
x3=log(x(3));

```

```

ceq=[B0+B1*X1+B2*X2+B3*X3+B4*X1^2+B5*X1*X2+B6*X1*X3+B7*X1^3+B8*(X1^2)*
X2+B9*(X1^2)*X3+B10*X1^4+B11*(X1^3)*X2+B12*(X1^3)*X3+B13*log(X1)+B14*log
(X2)+B15*log(X3)-2;

```

```

B0_2+B1_2*x1+B2_2*x2+B3_2*x3+B4_2*x1^2+B5_2*x1*x2+B6_2*x1*x3+B7_2*x1^3
+B8_2*(x1^2)*x2+B9_2*(x1^2)*x3+B10_2*x1^4+B11_2*(x1^3)*x2+B12_2*(x1^3)
*x3-0.8835];

```

• CONVNGTOP

```

function [P] = CONVNGTOP(T,H2OSCH4,CONVNG)
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ CONVNGDAVEZ
global EXITFLAG FVAL

% Recebe T(K), H2O/CH4(mol/mol) e CONVNG(kg/kg)
% Devolve P(bar)

% B0=67823;
% B1=-39140.9;
% B2=2474.19;
% B3=2086.17;

```

```

% B4=8459.84;
% B5=-1051.27;
% B6=-897.862;
% B7=-811.664;
% B8=148.739;
% B9=128.635;
% B10=29.1684;
% B11=-7.00799;
% B12=-6.13431;

if isempty(PLAST) || (PLAST<3) || (PLAST>15), PLAST=5;
end;

TDAVEZ=T; H2OSCH4DAVEZ=H2OSCH4;
CONVNGDAVEZ=CONVNG;

% F=B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+...
%      B7*x1^3+B8*(x1^2)*x2+B9*(x1^2)*x3+B10*x1^4+B11*(x1^3)*x2+...
%      B12*(x1^3)*x3);

PMIN=0.1; PMAX=20;
NTESTE=20;
PTESTE=linspace(PMIN,PMAX,NTESTE);
PTESTE=PTESTE(:);
VAL=[];
for k=1:NTESTE,
VAL=[VAL; RECONVNG(PTESTE(k))];
end;
i1=(1:NTESTE-1)';
i2=(2:NTESTE)';
ix=find(VAL(i1).*VAL(i2)<=0);
if ~isempty(ix),
ix=min(ix);
PPMIN=PTESTE(i1(ix));
PPMAX=PTESTE(i2(ix));
else
PPMIN=PMIN;
PPMAX=PMAX;
end

try,
[P,FVAL,EXITFLAG] = fzero('RECONVNG',[PPMIN PPMAX]);
catch,
EXITFLAG=0; P=0;
end;

PLAST=P;

```

• RECONVNG

```

function [RE] = RECONVNG(P)
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ CONVNGDAVEZ

% Recebe T(K), H2O/CH4(mol/mol) e P(bar)
% Devolve CONVNG(kg/kg)

B0=67065.8364;
B1=-38688.5608;
B2=2080.93739;
B3=1997.02717;

```

```

B4=8359.32297;
B5=-884.518324;
B6=-854.243455;
B7=-801.817018;
B8=125.203061;
B9=121.654932;
B10=28.8093678;
B11=-5.90211373;
B12=-5.76825996;

```

```
x1=log(TDAVEZ); x2=log(P); x3=log(H2OSCH4DAVEZ);
```

```

Y=B0+B1*x1+B2*x2+B3*x3+B4*x1^2+B5*x1*x2+B6*x1*x3+...
  B7*x1^3+B8*(x1^2)*x2+B9*(x1^2)*x3+B10*x1^4+B11*(x1^3)*x2+...
  B12*(x1^3)*x3;

```

```
RE=Y-CONVNGDAVEZ;
```

- **maxlexi_funobj2**

```
function []=maxlexi_funobj2
```

```

%maximiza a função 1 pelo método lexicográfico, onde a função 2 é
%considerada a mais importante
%1o passo >>> otimizar funobj2
%2o passo >>> incluir funobj2 e o resultado de sua otimização como
%restrição de igualdade não linear.
%3o passo >>> maximizar função 1
global PLAST TDAVEZ H2OSCH4DAVEZ RH2CODAVEZ CONVNGDAVEZ
global EXITFLAG FVAL
global TT RR EF SN PP

x0=[1000;5;0.75]; % ----> ponto de partida

% Bounds

lb=[773.15; 3; 0.5]; % ----> limite inferior
ub=[1573.15; 15; 4]; % ----> limite superior

options=optimset('fmincon');
options=optimset(options,'Algorithm','sqp','LargeScale','off','MaxFunE
vals',100000,'MaxIter',1000,'TolFun',1E-8,'TolX',1E-8,'TolCon',1E-
8,'HessPattern',[],'MaxSQPIter',1000);

[x,fval,exitflag]=fmincon('funobj1',x0,[],[],[],[],lb,ub,'restrilex2',
options);

disp(['exitflag= ' int2str(exitflag) ', SN/NG(kg/kg)= ' num2str(-fval)
', T(K)= ' num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ',
H2O/CH4(mol/mol)= ' num2str(x(3))]);

[c,ceq] = restrilex2(x);

disp(['Razão H2/CO(mol/mol)= ' num2str(ceq(1)+2) ', T(K)= '
num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ', H2O/CH4(mol/mol)= '
num2str(x(3))]);
disp(['CONVNG (kg/kg)= ' num2str(ceq(2)+0.8835) ', T(K)= '
num2str(x(1)) ', P(bar)= ' num2str(x(2)) ', H2O/CH4(mol/mol)= '
num2str(x(3))]);

```



```

TOTM=x(1); H2OSCH4OTM=x(3); POTM=x(2); SGSNGOTM=-fval;

% Gerando a superfície SG/NG x T x H2O/CH4 sob H2/CO = 2 e CONV=0.8835

%function [P] = RH2COTOP(T,H2OSCH4,RH2CO)

N=60;

TVEC=linspace(1000,1500,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,5,N);
TVEC=linspace(1300,1600,N);
H2OSCH4VEC=linspace(2,6,N);

[TT,RR]=meshgrid(TVEC,H2OSCH4VEC);
PP=zeros(size(TT));
EF=zeros(size(TT));
SN=zeros(size(TT));
HAL=waitbar(0,['Rendering Images 0%']);
for i=1:N
    for j=1:N
        FRAC=((i-1)*N+j)/(N*N);
        waitbar(FRAC,HAL,['Rendering Images ' int2str(round(FRAC*100)) '%']);
        TDAVEZ=TT(i,j);
        H2OSCH4DAVEZ=RR(i,j);
        RH2CODAVEZ=2;
        CONVNGDAVEZ=0.8835;
        [PDAVEZ]=RH2COTOP(TDAVEZ,H2OSCH4DAVEZ,RH2CODAVEZ);
        PP(i,j)=PDAVEZ;
        x=[TDAVEZ;PDAVEZ;H2OSCH4DAVEZ];
        if EXITFLAG==1,
            [PDAVEZ]=CONVNGTOP(TDAVEZ,H2OSCH4DAVEZ,CONVNGDAVEZ);
        PP(i,j)=PDAVEZ;
        x=[TDAVEZ;PDAVEZ;H2OSCH4DAVEZ];
        if EXITFLAG==1,
            SN(i,j)=-
funobj1(x);
        else
            SN(i,j)=0;
        end;
        EF(i,j)=EXITFLAG;
    end;
end;
close(HAL);

UNS=ones(size(jet));

figure(1);
surf(TT,RR,SN);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(cool);
xlabel('T(K)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
zlabel('SYNGAS/NG(kg/kg)', 'fontsize',12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
title(strvcat('SYNGAS/NG(kg/kg) vs T(K),H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2 and CONVNG(kg/kg)=0.8835',...

```

```

        'Unfeasible Region with SYNGAS/NG(kg/kg) =
0'), 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize', 12, 'fontweight', 'bold', 'fontangle', 'italic', 'str
ing', 'SYNGAS/NG(kg/kg)');
drawnow;

hold on;
HAN=plot3(TOTM, H2OSCH4OTM, SGSNGOTM, 'or', [TOTM], [H2OSCH4OTM], [0], 'or', '
linewidth', 3, 'markersize', 12);
legend(HAN, strvcats(['Optimum SG/NG Yield ' num2str(SGSNGOTM)
'kg/kg'], ...
                    ['Optimum SG/NG T=' num2str(TOTM, 5) 'K,
H_2O/CH_4=' num2str(H2OSCH4OTM) 'mol/mol']), 'location', 'NorthWest');
hold off;
drawnow;

figure(2);
surf(TT, RR, EF);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('EXITFLAG', 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bol
d');
title(strvcats('Search Status for P (1=Found, 0=Fail) for
H2/CO(mol/mol)=2 and CONVNG(kg/kg)=0.8835 vs T(K), H2O/CH4(mol/mol)',
...
              'ExitFlag=1 Represents the Feasible Region on Plane T(K)
vs
H2O/CH4(mol/mol)'), 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bo
ld');
drawnow;

figure(3);
surf(TT, RR, PP);
shading interp;
rotate3d
on;
grid on;
colormap(flipud(jet));
xlabel('T(K)', 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight', 'bold');
ylabel('H2O/CH4(mol/mol)', 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweig
ht', 'bold');
zlabel('Pressure(bar)', 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight'
, 'bold');
title('Equilibrium Pressure vs T(K), H2O/CH4(mol/mol) for
H2/CO(mol/mol)=2 and
CONVNG(kg/kg)=0.8835', 'fontsize', 12, 'fontangle', 'italic', 'fontweight',
'bold');
HANCO=colorbar;
HANCOT=get(HANCO, 'Title');
set(HANCOT, 'fontsize', 12, 'fontweight', 'bold', 'fontangle', 'italic', 'str
ing', 'P(bar)');
drawnow;

```