

MÉTODOS MATEMÁTICOS PARA A SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO DE REDES DE ÁGUA EM REFINARIAS

N. C. de SÁ¹, F..L.P PESSOA¹ e E.M. QUEIROZ¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: nathacsa@gmail.com

RESUMO – A necessidade de preservar os recursos naturais do planeta juntamente com o aumento da demanda de combustíveis faz com que se difundam práticas de reuso e reciclo de água em refinarias de petróleo. Para aliar a sustentabilidade à redução de custos, deve ser feita a otimização da rede de águas, o que levará à estrutura de rede que proporciona menores consumo e custo. Esse problema de otimização é em geral não linear e possui região viável limitada, bem como mínimos locais, o que pode ser contornado com uma boa estimativa do ponto inicial da busca numérica. O presente trabalho faz um estudo dos métodos matemáticos para otimização das redes de água, comparando modelos e algoritmos de programação matemática, além de empregar algoritmos heurísticos para estimar pontos iniciais e analisar os resultados obtidos.

1. INTRODUÇÃO

Após décadas de industrialização, foi apenas a partir da segunda metade do século XX que começaram a surgir as primeiras tentativas de minimizar os efeitos do descarte de efluentes industriais não tratados no ambiente e do consumo inconsequente dos recursos naturais. Hoje, a questão do consumo de água e da geração de efluentes precisa ser levada em consideração nos projetos industriais, não apenas para atender às legislações ambientais cada vez mais rigorosas, mas também para preservar um dos recursos mais importantes para a vida no planeta.

Em refinarias de petróleo, os esforços têm sido concentrados no reuso e reciclo de água para aliar os cuidados com o meio ambiente à redução de custos, já que alterações de equipamentos e insumos são dificilmente possíveis em refinarias e o tratamento end-of-pipe não reduz o consumo e aumenta os custos. O reuso deve ser feito de forma a obedecer a restrições de concentração de determinados contaminantes em cada operação, seja para evitar problemas de corrosão e erosão em equipamentos ou mesmo a contaminação das correntes de petróleo e suas frações. Os trabalhos sobre síntese e otimização de redes de água em refinarias podem ser normalmente divididos em duas categorias: aqueles que fazem uso de programação matemática e aqueles que usam algoritmos heurísticos.

Os trabalhos de Takama et al. (1980), Huang et al. (1999), Bagajewicz (2000), Ullmer et al. (2005) e Castro et al. (2008), entre outros, usaram modelos matemáticos não-lineares que foram resolvidos por Programação Não-Linear (PNL), Programação Linear Inteira Mista (PLIM) ou Programação Não-Linear Inteira Mista (PNLIM) para um ou mais contaminantes nas correntes de água. Contudo, exemplos práticos de refinarias normalmente resultam em modelos não-convexos

devido à complexidade das superestruturas. Isto implica na existência de mínimos locais e regiões viáveis limitadas, dificultando tanto a convergência de algoritmos de otimização quanto a estimativa do ponto inicial da busca numérica. A inclusão de sistemas de regeneração nos modelos matemáticos é um dos fatores que aumentam a não-convexidade.

Outra vertente para a síntese de redes de água baseia-se em métodos desenvolvidos a partir de regras heurísticas. Wang e Smith (1994) introduziram o *Water Pinch Analysis* (WPA), o primeiro método heurístico para a síntese de redes de água, que é similar à Tecnologia Pinch energética. Gomes (2002) introduziu o método Diagrama de Fontes de Água (DFA), que divide o problema em intervalos de concentração e faz com que as fontes de água com maior concentração do contaminante de referência sejam usadas com prioridade em relação às fontes de menor concentração, em cada intervalo. O trabalho de Karthick et al. (2010) já empregou o método DFA para gerar estimativas iniciais para problemas não-lineares (PNL e PNLIM) com um único contaminante, sem abordar questões como perdas, múltiplas fontes ou múltiplos contaminantes, que causam não-convexidade.

O presente trabalho compara diferentes modelos matemáticos e funções objetivo para a solução do problema de otimização não-linear da síntese de redes de água em refinarias, considerando sistemas de regeneração e perdas de vazão e discutindo a influência do equacionamento dos modelos na viabilidade da solução. Dois algoritmos de otimização implementados no software comercial GAMS (*General Algebraic Modeling System*) são também analisados quanto à eficiência e número de iterações necessários para chegar à solução final.

2. MODELAGEM MATEMÁTICA

2.1. O problema de otimização

A declaração de problemas de otimização contém a função objetivo, cujo valor ótimo deve ser encontrado, e as restrições, que limitam os possíveis valores que a função objetivo pode assumir. Neste trabalho, busca-se minimizar uma função objetivo, seja esta o consumo total de água ou o custo total da rede. As restrições podem ser representadas por igualdades ou desigualdades. Nesse último caso, são adicionadas variáveis de folga pelos algoritmos de otimização para transformar restrições de desigualdade em igualdades. O problema geral é, portanto, da forma:

$$\begin{aligned} \min f(\underline{x}) \\ \text{sujeito a } g_n(\underline{x}) = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ h_m(\underline{x}) \leq 0 \quad m = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (1)$$

2.2. A função objetivo

As funções objetivo em estudos de sistemas/redes de água representam normalmente o consumo total de água ou o custo total da rede. O consumo total (FOT) é simplesmente a soma das vazões de água limpa de fontes externas alimentadas em cada operação k da refinaria, como mostra a equação 2:

$$FOT = \sum_{k=1}^n (F01_k + F02_k + \dots F0n_k) \quad (2)$$

O custo total (CT) é obtido da soma dos custos de investimento e operacionais. Custos de investimento dependem de FT, que é representado pela soma das vazões regeneradas ($FRR_{i,k}$) empregadas em cada operação k. Os custos operacionais dependem das vazões de água limpa. O CT é normalmente representado na literatura pela correlação proposta por Takama et al. (1980), indicada na equação 3:

$$CT = 34,2 * FT^{0,7} + [1,0067 * \sum_{k=1}^n F_{S_k} + (F01 * c(F01) + \dots + F0n * c(F0n))] * 8600 \quad (3)$$

onde o primeiro termo se relaciona ao investimento em equipamentos de tratamento, F_{S_k} são as vazões de saída das operações e $c(F0n)$ é o custo da fonte externa n, por unidade de vazão. Para sistemas com regeneração, esta é uma função não linear que pode tornar muito difícil a estimativa de um ponto inicial que esteja dentro da limitada região viável. Porém, mesmo que a função objetivo consumo total seja mais simples, ela pode falhar em gerar o menor custo por não considerar os diferentes custos de utilidades para cada fonte externa. O emprego de fontes mais purificadas reduz o consumo total, mas estas são mais caras de se obter.

2.3. Modelo de vazões fixas

As restrições do problema de otimização são dadas pelos balanços de massa nas operações e misturadores e pelos valores máximos e mínimos das vazões e concentrações de entrada e saída. O balanço de massa em uma operação k é dado pela equação 4:

$$dm_k/dt = Fe_k * Ce_{j,k} - Fs_k * Cs_{j,k} - P_k * Cs_{j,k} \quad (\text{entrada} - \text{saída} - \text{perdas}) \quad (4)$$

$$Fe_k = F01_k + \dots + F0n_k + \sum_{i=1}^n (FR_{i,k}) + \sum_{i=1}^n (FRR_{i,k}) \quad (\text{vazão de entrada total}) \quad (5)$$

$$Fs_k = Fe_k - P_k \quad (\text{vazão de saída total}) \quad (6)$$

A taxa de transferência de massa, dm/dt , é dada pela troca de massa entre as correntes de entrada e saída das operações, igualando o termo de acúmulo do balanço de massa pelo produto das vazões máximas e pelas concentrações máximas de entrada e saída (equação 7):

$$dm_{j,k}/dt = F_{max\ k} * (Ce_{maxj,k} - Cs_{maxj,k}) \quad (7)$$

O modelo de vazões fixas faz com que a vazão de entrada seja constante e igual à vazão máxima permitida para a operação, fixando também os gradientes de concentração para garantir a máxima transferência de massa (equações 8 e 9):

$$Fe_k = F_{max\ k} \quad (8)$$

$$Ce_{j,k} - Cs_{j,k} = Ce_{maxj,k} - Cs_{maxj,k} \quad (9)$$

As demais restrições englobam as desigualdades para os valores das vazões de reuso que

deixam a operação (que não devem ser maiores que as vazões de saída) e para as concentrações de entrada e saída individualmente, mantendo-as abaixo de seus valores limites. Também se inclui o balanço de massa nos misturadores de corrente (equações 10, 11, 12 e 13):

$$\sum_{k=1}^n (FR_{i,k}) \leq F_{S_k} \quad (10)$$

$$C_{e_{j,k}} \leq C_{e_{maxj,k}} \quad (11)$$

$$C_{s_{j,k}} \leq C_{s_{maxj,k}} \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^n (FR_{i,k} * C_{S_{j,i}}) + \sum_{i=1}^n (FRR_{i,k} * Cr_{j,i}) + \sum_{n=1}^N (F0_{n,k} * C0_{nj,k}) = F_{e_k} * C_{e_{j,k}} \quad (13)$$

Por manter constantes as variações de concentração e a soma das vazões nas operações, o modelo de vazões fixas deixa menos graus de liberdade no sistema, facilitando a convergência. No entanto, consumos de água limpa e custos menores podem ser obtidos se as vazões de entrada de cada operação puderem ser menores que as vazões máximas permitidas.

2.4. Algoritmos de otimização – solvers do software GAMS e sua Inicialização

Para Programação Não-Linear, dois algoritmos estão entre os mais amplamente utilizados: o algoritmo do gradiente reduzido (GRG) e o algoritmo lagrangeano MINOS. O método de gradiente reduzido começa pela divisão das variáveis nos grupos de variáveis dependentes (z_D) e variáveis independentes (z_I), e usa-se uma expressão de derivadas restritas em termos das variáveis independentes em um espaço reduzido para determinar a direção.

$$\min f(z), \quad z^T = [z_I^T \quad z_D^T] \quad \rightarrow \quad df/dz_I = \partial f/\partial z_I - \nabla_{z_I} h [\nabla_{z_D} h]^{-1} \partial f/\partial z_D$$

$$\text{sujeito a } h(z) = 0 \quad (14)$$

O solver CONOPT do software GAMS emprega o algoritmo GRG em conjunto com etapas de Programação Linear Sucessiva (SLP) ou Programação Quadrática Sucessiva (SQP). É um solver eficiente e normalmente indicado para problemas nos quais a região viável é de difícil localização.

O solver MINOS usa o lagrangeano aumentado da função objetivo quando há restrições não-lineares, linearizando essas restrições através de uma série de Taylor truncada no termo de primeira ordem (\hat{h}).

$$\min L(x, x^*, \lambda^*, \rho) = \min f(x) - \lambda^{*T} (h - \hat{h}) + 0,5\rho (h - \hat{h})^T (h - \hat{h})$$

$$\text{sujeito a } \hat{h}(x) = h^* + J^*(x-x^*) = 0 \quad (15)$$

É um algoritmo mais indicado para problemas com muitas variáveis (mais de cem, aproximadamente) e com poucas equações não-lineares. Contudo, é consideravelmente mais lento que CONOPT e pode apresentar pior desempenho se o número de variáveis for muito maior que o de equações.

No que diz respeito à inicialização, o default do software GAMS é zerar todas as variáveis. No presente trabalho, os algoritmos de otimização são inicializados com os resultados do método DFA (Gomes (2002)) deixando as variáveis próximas aos valores do ponto ótimo e aumentando as chances de se chegar a uma solução viável com poucas iterações.

3. ESTUDO DE CASO

Para avaliar a aplicabilidade e desempenho dos métodos descritos no item 2 para a síntese de redes de água em refinarias, um estudo de caso com dados típicos envolvendo três contaminantes em sete operações, das quais duas possuem perdas de vazão, é aqui apresentado. Trata-se de um problema com difícil determinação de uma solução viável devido à complexidade da superestrutura. Ele foi originalmente proposto por Huang et al. (1999) e modificado nos trabalhos de Ullmer et al. (2005), Mirre (2007) e Sá (2014). As restrições de vazão e concentrações são dadas na Tabela 1, onde os contaminantes analisados são representados por A (sais), B (matéria orgânica) e C (H_2S), com duas fontes externas.

Aplicando o método DFA neste exemplo, podem-se obter diferentes resultados de acordo com o contaminante escolhido como referência. Com objetivo de explorar diversas possibilidades, são usados nesse trabalho dois resultados de Mirre (2007) adotando como contaminante de referência o C (H_2S) e o B (matéria orgânica).

Para a função objetivo de consumo total, duas abordagens são possíveis: minimizar as vazões das duas fontes ou apenas a vazão da fonte mais cara (ou seja, a mais purificada). As possibilidades de Funções Objetivo e os dois *solvers* CONOPT ou MINOS (nas versões CONOPT3 e MINOS55), permitem os seguintes testes:

- 1 – Modelo de vazões fixas, função objetivo consumo total, CONOPT;
- 2 – Modelo de vazões fixas, função objetivo consumo de água purificada, CONOPT;
- 3 – Modelo de vazões fixas, função objetivo consumo total, MINOS;
- 4 – Modelo de vazões fixas, função objetivo consumo de água purificada, MINOS;
- 5 – Modelo de vazões fixas, função objetivo custo total, CONOPT;
- 6 – Modelo de vazões fixas, função objetivo custo total, MINOS;

Além do default GAMS (identificado por I) com todas as variáveis zeradas, foram testados três tipos de inicialização para cada um dos seis modelos anteriores: (II) concentrações de entrada inicializadas a partir do DFA e as demais variáveis por default GAMS; (III) apenas as vazões das fontes externas inicializadas por DFA com demais por default GAMS; e (IV) todas as variáveis independentes inicializadas a partir dos resultados do DFA. Como pode ser visto na Tabela 2, foram realizados testes a partir de resultados do DFA adotando o contaminante C como referência e depois o contaminante B como referência.

Tabela 1 – Dados de Processo para o Problema

Operação	Vazão máxima (t/h)	C _{IN} máx (ppm)	C _{OUT} máx (ppm)
1 - Dessalgadora	75	200 (A)	1800 (A)
		100 (B)	6500 (B)
		20 (C)	45 (C)
2 - Lavagem de NH ₃	12,67	10 (A)	601 (A)
		50 (B)	6500 (B)
		50 (C)	303 (C)
3 - Destilação	19	10 (A)	200 (A)
		1 (B)	5500 (B)
		0 (C)	132 (C)
4 - Caldeiras	3	10 (A)	150 (A)
		1 (B)	50 (B)
		0 (C)	45 (C)
4' - Perdas das caldeiras	18	10 (A)	-
		1 (B)	-
		0 (C)	-
5 - Lavagem de H ₂ S	2,67	300 (A)	375 (A)
		50 (B)	500 (B)
		5000 (C)	5655 (C)
6 - Usos Gerais	7,5	300 (A)	1250 (A)
		50 (B)	7050 (B)
		0 (C)	29,5 (C)
7 - Torres de resfriamento	220	2500 (A)	3115 (A)
		220 (B)	220 (B)
		45 (C)	45 (C)
7' - Perdas das torres	405	2500 (A)	-
		220 (B)	-
		45 (C)	-
Fonte 1-Água purificada	∞	-	10 (A)
		-	1 (B)
		-	0 (C)
Fonte 2-Água fresca	∞	-	50 (A)
		-	15 (B)
		-	0 (C)

Para cada modelo (1 a 6) e cada tipo de inicialização (I a IV) com os contaminantes de referência C e B (indicados por “refC” e “refB”), a tabela 2 traz os resultados obtidos para número de iterações, consumo total da fonte externa mais cara (FPT) em t/h, consumo total de água limpa (FOT) em t/h e custo total da rede (CT) em US\$/ano determinado pela equação 3.

Observa-se que a inicialização por DFA ajuda a evitar mínimos locais, assim como a importância da escolha do modelo matemático mais adequado. O solver MINOS precisa de mais

iterações para chegar ao resultado final, porém é mais capaz de evitar pontos inviáveis do que o solver CONOPT quando o número de variáveis é maior, como no caso da função objetivo custo (CT). Mesmo usando a função objetivo de minimização do consumo da fonte externa mais cara (FPT) para reduzir problemas de inviabilidade com o solver CONOPT, que é o mais rápido, não se chega à solução com menor custo possível.

Tabela 2 – Resultados obtidos (FPT = consumo total de água purificada em t/h, FOT = consumo total em t/h, CT = custo total da rede em US\$/ano, base 1980).

Modelo	I	II(refC)	III(refC)	IV(refC)	II(refB)	III(refB)	IV(refB)
1	Iterações = 9	Iterações = 12	Iterações = 11	Iterações = 19	Iterações= 11	Iterações= 11	Iterações = 14
	FPT=730,963	FPT=702,309	FPT=709,809	FPT=702,309	FPT=702,309	FPT=709,809	FPT=730,963
	FOT= 730,963	FOT= 709,809	FOT= 730,963				
	CT =4552111,17	CT =4302350,55	CT =4314390,55	CT =4302350,55	CT =4302350,55	CT =4314390,55	CT =4552111,17
2	Iterações =8	Iterações = 12	Iterações = 6	Iterações = 14	Iterações= 10	Iterações = 6	Iterações = 12
	FPT=52,67	FPT=52,67	FPT=52,67	FPT=52,67	FPT=52,67	FPT=52,67	FPT=52,67
	FOT= 736,946	FOT=716,47	FOT=760,049	FOT=744,547	FOT=738,565	FOT=736,584	FOT=738,552
	CT =3442391,13	CT=3247508,34	CT=3662276,70	CT=3514734,56	CT=3457800,16	CT=3438945,75	CT=3457676,43
3	inviável	Iterações = 389	Iterações = 326	Iterações = 498	Iterações = 481	Iterações = 259	Iterações = 214
		FPT=730,963	FPT=348,304	FPT=702,309	FPT=730,963	FPT=730,963	FPT=730,963
		FOT= 730,963	FOT= 753,304	FOT= 709,809	FOT= 730,963	FOT= 730,963	FOT= 730,963
		CT =4552111,17	CT =4106570,84	CT =4302350,55	CT =4552111,17	CT =4552111,17	CT =4552111,17
4	inviável	Iterações =563	inviável	Iterações =79	Iterações = 179	Iterações = 198	Iterações = 55
		FPT=52,67		FPT=52,67	FPT=52,67	FPT=52,67	
		FOT= 719,54		FOT=739,454	FOT=736,42	FOT=738,51	FOT=736,42
		CT =3276727,43		CT =3466261,32	CT=3437384,86	CT=3457276,69	CT=3437384,86
5	inviável	inviável	inviável	Iterações = 19	inviável	inviável	Iterações = 14
				FPT=52,67			FPT=52,67
				FOT=715,89			FOT=736,238
				CT=3241988,12			CT=3435652,65
6	It =348 N-OPT	It =341 N-OPT	inviável	inviável	It =341 N-OPT	Iterações =371	Iterações = 146
	FPT=52,67	FPT=52,857			FPT=52,857	FPT=52,67	
	FOT= 719,513	FOT= 720,037			FOT= 720,037	FOT= 736,238	
	CT =3276470,46	CT =3281457,69			CT =3281457,69	CT=3435652,65	

OBS: “N-OPT” = Ponto não-ótimo (solver incapaz de avançar)

4. CONCLUSÕES

A inicialização dos algoritmos de Programação Não-Linear com os resultados do método DFA se mostrou muito útil para problemas não-convexos. No entanto, a escolha do modelo matemático mais adequado é também importante para a síntese da rede ótima. De forma geral, o solver CONOPT necessita de menos iterações do que o MINOS, pois o algoritmo GRG é mais rápido para gerar uma primeira solução viável. Essa vantagem é, contudo, limitada a casos onde há poucos graus de liberdade, isso é, quando o número de variáveis é próximo do número de equações. Para um grande número de graus de liberdade, o MINOS tem melhores chances de chegar a um ótimo global, principalmente se houver poucas restrições não-lineares.

A escolha do contaminante de referência para o DFA também possui grande influência no resultado e, por isso, trabalhos têm sido realizados no intuito de embasar melhor a escolha deste contaminante.

Para a otimização de redes de água em refinarias de petróleo, que são problemas não-lineares e frequentemente não-convexos, recomenda-se o uso como ponto inicial de resultados do DFA e sempre uma análise preliminar dos melhores modelos matemáticos para o caso estudado, de modo a garantir a obtenção de resultados em função da formulação adotada para o problema.

5. REFERÊNCIAS

BAGAJEWICZ, M.J.; SALVESKI, M.J. On the optimality conditions of water utilization systems in process plants with single contaminants. *Chem. Eng. Science*, v. 55, p. 5035-5048, 2000.

CASTRO, P.M.; TELES, J.P.; NOVAIS, A.Q. LP-based solution strategies for the optimal design of industrial water networks with multiple contaminants. *Chem. Eng. Science*, v. 63, p. 376-394, 2008.

GALAN, B.; GROSSMANN, I.E. Optimal design of distributed wastewater treatment networks. *Ind. and Eng. Chemistry Research*, v. 37, p. 4063- 4048, 1998.

GARRARD, A.; FRAGA, E.S. Mass exchange network synthesis using genetic algorithms. *Comp. and Chem. Eng.*, v. 12, p. 1837-1850, 1998.

GOMES, J.F.S. Procedimento para a minimização de efluentes aquosos. 2002. 230 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

HUANG, C.H.; CHANG, C.T.; LING, H.C.; CHANG, C.C. A mathematical programming model for Water Usage and Treatment Network design. *Ind. and Eng. Chemistry Research*, v. 38, p. 2666-2679, 1999.

KARTHICK, R.; KUMARAPRASAD, G.; SRUTI, B. Hybrid optimization approach for water allocation and mass exchange network. *Res., Conserv. and Recyc.*, v. 54, p. 783-792, 2010.

MIRRE, R.C. Recuperação e reuso de água na indústria de petróleo: síntese de redes de transferência de massa. 2007. 197 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

TAKAMA, N.; KURIYAMA, T.; SHIROKO, K.; UMEDA, T. Optimal allocation in a petroleum refinery. *Comp. and Chem. Eng.*, v. 4, p. 251-258, 1980.

ULLMER, C.; KUNDE, N.; LASSAHN, A.; GRUHN, G.; SCHULZ, K. WADO: water design optimization – methodology and software for the synthesis of process water systems. *J. of Cleaner Prod.*, v. 13, p. 485-494, 2005.

WANG, Y.P.; SMITH, R. Wastewater Minimization. *Chem. Eng. Science*, v. 49, (7), p. 981-1006, 1994.