



M 2023

GESTÃO INTEGRADA DA REDE DE HIDROGÉNIO

SOFIA ALÇADA FERNANDINHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Gestão Integrada da Rede de Hidrogénio

Dissertação de Mestrado

de

Sofia Alçada Fernandinho

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Bondalti Chemicals

BONDALTI

Orientador na FEUP: Prof. Fernando Martins

Coordenador na Bondalti: Doutora Dulce Silva



julho de 2023

Agradecimentos

A realização desta dissertação só foi possível graças ao contributo de várias pessoas a quem gostaria de deixar o meu agradecimento.

Ao Professor Fernando Martins pela sua incansável disponibilidade e ajuda que fizeram toda a diferença para este trabalho. Quero agradecer por todo o tempo despendido comigo, pelo interesse partilhado no tema e pelo apoio prestado quando tudo parecia impossível. A sua motivação foi fundamental para a evolução deste trabalho.

À Doutora Dulce Silva pela partilha de conhecimentos e pela disponibilidade para prontamente me auxiliar sempre que surgia um problema. Obrigada também pela calma e confiança transmitidas nos momentos de maior stress.

Ao Eng. Marco Prior pela oportunidade da realização desta dissertação e pelos meios proporcionados.

Aos meus amigos pela motivação e ajuda para o que necessitasse. Obrigada pelos momentos proporcionados que me permitiram desligar das preocupações por algumas horas.

À minha família e ao João obrigada por todo o apoio e por me dizerem sempre que sou capaz de tudo. A força que me deram foi essencial.

O Prof. Fernando Martins, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Este trabalho consiste no desenvolvimento de um modelo de gestão otimizada de uma rede de distribuição de hidrogénio, nomeadamente da Bondalti Chemicals, S.A., empresa de elevada importância na indústria química em Portugal. Esta necessidade surge da crescente relevância que o hidrogénio tem vindo a ganhar no âmbito da descarbonização e daí o objetivo principal deste modelo é gerir a proveniência do hidrogénio evitando o seu subaproveitamento.

Como metodologia, para além da formulação do problema matemático que tem como objetivo minimizar os custos totais de hidrogénio consumido na fábrica de anilina, foi feita uma recolha de diferentes dados operacionais, com o objetivo de criar cenários distintos que permitissem testar a eficácia do modelo de distribuição otimizada do hidrogénio.

Para caracterizar os perfis de produção e consumo de hidrogénio no sistema, realizou-se a recolha e análise de dados processuais das unidades da rede ao longo de um ano, permitindo assim obter valores de operação limite para integrar no modelo de gestão.

O modelo de otimização foi programado em Excel tendo em conta uma série de restrições criadas com base nas especificidades de operação das diferentes unidades, resultando em 120 variáveis de decisão e 315 restrições.

Com o intuito de avaliar o desempenho do modelo criado foi analisada uma variedade de casos com diferentes condições, desde a quantidade de anilina diária requerida total e a fração de verde, os custos do hidrogénio, a disponibilidade de energia renovável, entre outras.

Concluiu-se que algumas variáveis têm maior impacto que outras nos custos totais, como por exemplo a variação da anilina verde requerida e o perfil de energia renovável.

O modelo permite assim determinar de forma ótima a fonte de hidrogénio mais indicada para cada hora do dia e os respetivos caudais, consoante os custos de cada fonte e a quantidade de energia renovável disponível ao longo do dia, cumprindo com as restrições impostas e minimizando os custos totais.

Palavras-Chave:

Redes de hidrogénio, produção de anilina, otimização

Abstract

This work consists in the development of an optimized management model of a hydrogen distribution network, namely in Bondalti Chemicals, S.A., a company of high importance in the chemical industry in Portugal. This need arises from the growing relevance that hydrogen has been gaining in the context of decarbonization and hence the main objective of this model is to manage the provenance of hydrogen avoiding its underuse.

As a methodology, in addition to the formulation of the mathematical problem that aims to minimize the total costs of hydrogen consumed in the aniline plant, a collection of different operational data was made with the objective of creating distinct scenarios that would allow the effectiveness of the optimized hydrogen distribution model to be tested.

In order to perform the characterization of the hydrogen production and consumption profiles in the system, the collection and analysis of process data of the network units over one year was also performed, thus allowing obtaining limit operation values to integrate in the management model.

The optimization model was programmed in Excel taking into account a series of restrictions created based on the operation specificities of the different units, resulting in 120 decision variables and 315 restrictions.

In order to evaluate the performance of the model created, a variety of cases with different conditions were analyzed, including the amount of daily total and green aniline required, the hydrogen costs, the availability of renewable energy, among others.

It was concluded that some variables have a greater impact than others on the total costs, such as the variation of the green aniline required and the renewable energy profile.

The model thus allows the most suitable hydrogen source to be determined for each hour of the day and the respective flow rates, depending on the costs of each source and the amount of renewable energy used throughout the day, complying with all the imposed restrictions and minimizing the total costs.

Keywords:

Hydrogen networks, aniline production, optimization

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Sofia Alçada fernandinho

3 de julho de 2023

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos da autora para o Trabalho	3
1.4	Organização da Dissertação	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Hidrogénio.....	5
2.1.1	Uso atual do hidrogénio e o seu potencial	5
2.1.2	Tipos de hidrogénio	6
2.1.3	Produção	6
2.2	Redes de hidrogénio.....	7
2.3	Hidrogénio na Bondalti.....	8
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Apresentação do problema.....	11
3.2	Formulação do problema de otimização.....	13
3.2.1	Função objetivo	13
3.2.2	Restrições	13
3.3	Informação necessária para a criação de cenários	16
3.3.1	Energia renovável.....	16
3.3.2	Custos.....	17
4	Resultados e Discussão.....	21
4.1	Inventário	21
4.1.1	Produção de hidrogénio	21
4.1.2	Consumo de hidrogénio	26
4.2	Casos de Estudo	27
4.2.1	Caso I: Caso base.....	28
4.2.2	Caso II: Variação da produção de anilina	30
4.2.3	Caso III: Variação da anilina verde	33

4.2.4	Caso IV: Variação da energia renovável	36
4.2.5	Caso V: Variação dos custos	39
4.2.6	Caso VI: Capacidade do gasómetro no início do dia.....	41
4.2.7	Caso VII: Sem produção de hidrogénio em PCA	43
5	Conclusões	45
6	Avaliação do trabalho realizado.....	47
6.1	Objetivos Realizados	47
6.2	Limitações e Trabalhos Futuros.....	47
6.3	Apreciação Final	47
7	Referências	49

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Esquema da cadeia de valor dos produtos químicos na Bondalti [5].</i>	3
<i>Figura 2: Distribuição global do consumo anual de hidrogénio por setores, adaptado de [4].</i>	5
<i>Figura 3: Representação esquemática dos fornecedores de hidrogénio no sistema.</i>	12
<i>Figura 4: Esquema de representação do balanço mássico ao gasómetro.</i>	15
<i>Figura 5: Percentagem de energia renovável usada para produção de energia elétrica em Portugal num dia típico de verão a) e de inverno b).</i>	17
<i>Figura 6: Perfil de custos ao longo de um dia - Cenário B.</i>	19
<i>Figura 7: Perfil de custos ao longo de um dia - Cenário C.</i>	19
<i>Figura 8: Perfil anual do fornecimento de hidrogénio da fonte F1.</i>	22
<i>Figura 9: Perfil mensal típico do fornecimento de hidrogénio da fonte F1.</i>	22
<i>Figura 10: Perfil anual do fornecimento de hidrogénio da fonte F2.</i>	23
<i>Figura 11: Perfil mensal típico do fornecimento de hidrogénio da fonte F2.</i>	23
<i>Figura 12: Perfil anual da produção de hidrogénio em PCA.</i>	24
<i>Figura 13: Perfil mensal típico da produção de hidrogénio em PCA.</i>	24
<i>Figura 14: Perfil anual do fornecimento de hidrogénio da fonte F3.</i>	25
<i>Figura 15: Perfil mensal típico do fornecimento de hidrogénio da fonte F3.</i>	25
<i>Figura 16: Perfil anual do consumo de hidrogénio nos reatores de anilina.</i>	26
<i>Figura 17: Perfil mensal típico do consumo de hidrogénio nos reatores de anilina.</i>	26
<i>Figura 18: Perfil anual do consumo de hidrogénio na unidade de síntese de HCl.</i>	27
<i>Figura 19: Perfil mensal típico do consumo de hidrogénio na unidade de síntese de HCl.</i>	27
<i>Figura 20: Perfil típico de produção de hidrogénio nas eletrólises em PCA.</i>	28
<i>Figura 21: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso I.</i>	29
<i>Figura 22: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso I.</i>	30
<i>Figura 23: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso II.1.</i>	30
<i>Figura 24: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso II.1.</i>	31
<i>Figura 25: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso II.2.</i>	32

<i>Figura 26: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso II.2.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 27: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso III.1.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 28: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso III.2.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 29: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso III.1 e III.2.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 30: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso IV.1.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 31: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso IV.2.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 32: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso IV.1 e IV.2.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 33: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso V.3.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 34: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso V.1, V.2 e V.3.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 35: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VI.1.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 36: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VI.2.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 37: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VI.3.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 38: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso VI.1, VI.2 e VI.3.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 39: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VII.</i>	<i>44</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Diferentes cenários de custos do hidrogénio proveniente das diferentes fontes.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 2: Limites de operação de cada fornecedor de hidrogénio.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 3: Variáveis especificadas do problema para o Caso I.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4: Resultados do modelo matemático - Caso I.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 5: Resultados do modelo matemático - Caso II.1.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 6: Resultados do modelo matemático - Caso II.2.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 7: Resultados do modelo matemático - Caso III.1.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 8: Resultados do modelo matemático - Caso III.2.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 9: Resultados do modelo matemático - Caso IV.1.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 10: Resultados do modelo matemático - Caso IV.2.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 11: Resultados do modelo matemático - Caso V.1, V.2 e V.3.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 12: Resultados do modelo matemático - Caso VI.1, VI.2, VI.3. e I.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 13: Resultados do modelo matemático - Caso VII.</i>	<i>44</i>

Notação e Glossário

$C_{h,i}$	Caudal horário de hidrogénio consumido proveniente do fornecedor i , no instante h
$Cu_{h,i}$	Custo horário de hidrogénio proveniente do fornecedor i , no instante h
D_d^A	Caudal diário de anilina produzida para o cliente A
D_h^A	Caudal horário de anilina produzida para o cliente A, no instante h
D_d^T	Caudal diário de anilina total produzida
D_h^T	Caudal horário de anilina total produzida, no instante h
D_d^V	Caudal diário de anilina produzida a partir de hidrogénio verde
D_h^V	Caudal horário de anilina produzida a partir de hidrogénio verde, no instante h
F_{obj}	Função objetivo
k	Fator de conversão de hidrogénio em anilina
S_h	Capacidade horária do gasómetro, no instante h

Letras gregas

α_h	Fração de energia renovável horária usada nas eletrólises em PCA, no instante h
γ_d	Fração de anilina diária produzida a partir de hidrogénio verde

Índices

d	Dia
e	Entrada
h	Hora
i	Fornecedor de hidrogénio
max	Máximo
min	Mínimo
s	Saída

Lista de Siglas

ANL	Anilina
CQE	Complexo Químico de Estarreja
EN-H2	Estratégia Nacional para o Hidrogénio
GRG	<i>Generalized Reduced Gradient</i>
MDI	Metil difenil dissociato
MILP	<i>Mixed-Integer Linear Programming</i>
NLP	<i>Non-linear Programming</i>
PAD	Produção de Anilina e Derivados
PCA	Produção de Cloro-Álcalis
SMR	<i>Steam Methane Reforming</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Ao longo das últimas décadas, a neutralidade carbónica tem vindo a tornar-se uma preocupação cada vez mais notória, sendo várias as estratégias aplicadas em diversas áreas por vários países pelo mundo no sentido de atingir as metas estabelecidas no Acordo de Paris, que data de dezembro de 2015. Para minimizar os efeitos das alterações climáticas, as emissões de dióxido de carbono devem ser reduzidas para metade até 2030 e neutralizadas por completo até 2050 [1].

O hidrogénio destaca-se com um elevado potencial enquanto vetor energético neste desafio global de descarbonização. Prevê-se que o hidrogénio e combustíveis derivados de hidrogénio sejam responsáveis por evitar a emissão de 60 Gt de CO₂ entre 2021 e 2050, representando assim um papel relevante na estratégia europeia de neutralidade carbónica até 2050 [2].

Nos últimos anos foram diversos os projetos apresentados por vários países que se focam na produção de hidrogénio com baixas emissões com vista a reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Portugal já marcou a sua posição apresentando em agosto de 2020 a Estratégia Nacional para o Hidrogénio (EN-H2), que visa promover o desenvolvimento de uma economia nacional e europeia do hidrogénio verde, ou seja, obtido a partir de fontes renováveis. Esta estratégia tem como principal objetivo gerar incentivos e estabilidade no setor energético ao introduzir progressivamente o hidrogénio de modo sustentável e integrado numa estratégia mais ampla de transição para uma economia descarbonizada. As metas propostas para 2030 passam por atingir o valor de 5 % de hidrogénio verde no consumo final de energia, no transporte rodoviário e indústria, 15 % de hidrogénio verde injetado nas redes de gás natural, existência de 50 a 100 estações de abastecimento de hidrogénio e capacidade de produção por eletrolisadores entre 1,5 e 2,5 GW [3].

Atualmente, o consumo global de hidrogénio (puro e misturado com outros gases) tem vindo a aumentar ao longo dos anos, tendo atingindo o valor de cerca de 94 Mt em 2021, em que grande parte deste consumo se destina aos processos de refinação e à produção de amoníaco. Apesar das contínuas melhorias na adoção de tecnologias mais sustentáveis para a produção de hidrogénio, estima-se que esta ainda tenha sido responsável pela emissão de cerca de 900 Mt de dióxido de carbono em 2021 [4].

É um facto que deve haver uma aceleração no desenvolvimento de novas tecnologias que progridam para a redução das emissões associadas à produção de hidrogénio. No entanto, estas soluções não serão suficientes para sozinhas atingirem a escala de mudança necessária. Os

combustíveis fósseis continuarão a ser necessários para cumprir as necessidades mundiais nos próximos anos. Assim, é importante que para além de englobar as novas tecnologias de produção que trazem maiores benefícios ambientais, haja uma otimização da utilização atual do hidrogénio nos diversos setores.

A Bondalti Chemicals, S.A., empresa de produção de produtos químicos portuguesa, é atualmente o segundo maior produtor ibérico de H_2 sem recurso a gás natural. Adicionalmente, está planeada a introdução de uma nova unidade de produção de hidrogénio por eletrólise da água, aumentando assim a complexidade da rede, sendo que atualmente o hidrogénio apenas é consumido em grande parte na fábrica de produção de anilina e futuramente poderia ser alimentado à rede de gás natural. O desenvolvimento de uma ferramenta interna que otimize a gestão deste sistema tendo em conta as diferentes exigências dos produtores e consumidores de hidrogénio permite uma distribuição mais adequada deste gás, de modo a minimizar os custos de produção e maximizar a produção de hidrogénio verde, evitando também o desperdício deste gás.

O objetivo deste projeto é assim providenciar um modelo integrado e efetivo de apoio à decisão de operação otimizada, dando indicações das fontes de hidrogénio a usar ao longo do tempo e os respetivos caudais.

De modo a incluir no modelo o modo de funcionamento das unidades, é necessário elaborar uma caracterização dos perfis de operação das unidades que utilizam hidrogénio na empresa, através do levantamento e tratamento de dados históricos.

O modelo de otimização tem como objetivo criar uma resposta em tempo real de distribuição de hidrogénio, baseando-se na minimização dos custos de hidrogénio para produzir anilina que variam conforme o fornecedor e energia renovável disponível.

1.2 Apresentação da Empresa

A Bondalti Chemicals, S.A. é uma empresa que opera na indústria química há mais de 150 anos, originalmente chamada CUF - Companhia União Fabril, com localização em Estarreja, Portugal.

Começou por produzir sabões, estearina e óleos vegetais e em 1898, presidida por Alfredo da Silva, expandiu-se para a produção em larga escala de adubos. Tornou-se um dos 5 maiores grupos económicos da Europa na década de 1970, atuando em diversos setores e representando 5 % do PIB português. Após a sua nacionalização, em 1975, foi renomeada Quimigal, mas após a sua aquisição pelo grupo José de Mello em 1997 é novamente renomeada como CUF após uma reestruturação. Desde então, a CUF expandiu-se e direcionou-se para a indústria química com o objetivo de se tornar um dos maiores grupos químicos da Península Ibérica. A designação

atual da empresa ocorreu em 2018 e o ano seguinte ficou marcado pelo arranque de uma unidade fabril em Espanha.

Atualmente, a Bondalti Chemicals, S.A. dedica-se essencialmente a duas áreas de síntese química: i) os compostos orgânicos, nomeadamente a produção de Anilina e Derivados (PAD) e, ii) os inorgânicos, representando a produção de Cloro-Álcali (PCA). No que diz respeito à capacidade de produção de cloro e hipoclorito, a empresa é líder na Península Ibérica e ocupa ainda o primeiro lugar na Europa de vendas de anilina e mononitrobenzeno.

As unidades industriais de Estarreja e Torrelavega dependem de uma rede de matérias-primas e utilidades, representada esquematicamente na Figura 1.



Figura 1: Esquema da cadeia de valor dos produtos químicos na Bondalti [5].

Para além da indústria química, a Bondalti adquiriu em 2020 uma participação maioritária da Enkrott e em 2021 adquiriu a totalidade do Grupo AEMA, reforçando a sua posição enquanto empresa inovadora e líder em gestão de tratamento de águas em Portugal. Surge ainda outra área de negócios no âmbito da descarbonização, nomeadamente o desenvolvimento de projetos para a produção de hidrogénio e de lítio a partir de fontes renováveis [5].

1.3 Contributos da autora para o Trabalho

O principal objetivo deste trabalho foi criar um modelo de otimização da gestão integrada do hidrogénio da rede da Bondalti, atendendo à variação dos custos do hidrogénio com a variação da energia renovável disponível ao longo do dia, de forma a minimizar os custos do hidrogénio utilizado na produção de anilina.

Foram recolhidos e analisados dados processuais através de um software da empresa, que serviram para a construção de perfis de operação de cada fornecedor e consumidor de hidrogénio ao longo de um ano. Este trabalho foi essencial para conhecer o modo de operação da rede e assim construir o modelo de otimização tendo em conta as restrições existentes.

Foi criado o modelo matemático que inclui a função objetivo, restrições e cálculos auxiliares e aplicado em Excel onde se obtiveram os resultados para este trabalho.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos.

- Capítulo 1: O presente capítulo inclui uma introdução ao tema do trabalho, enquadrando a importância do hidrogénio no panorama atual de necessidade de mudança ambiental. É feita uma breve apresentação da empresa, enumerados os contributos do autor para o trabalho, apresentação dos objetivos gerais e descrição da organização da estrutura da dissertação.
- Capítulo 2: Neste capítulo apresenta-se o Contexto e Estado da Arte, sendo feita uma abordagem aos conceitos básicos necessários para o desenvolvimento do trabalho, desde a importância do hidrogénio, a sua utilização a nível mundial e na Bondalti Chemicals, S.A., até aos trabalhos desenvolvidos na modelação e otimização de redes de hidrogénio.
- Capítulo 3: Este capítulo engloba a descrição da situação atual na empresa e a formulação do problema matemático em que são especificadas as equações que constituem o modelo.
- Capítulo 4: Este capítulo inclui os resultados do trabalho elaborado que se divide essencialmente em duas partes. Na primeira parte são apresentados os perfis de operação de cada unidade e na segunda parte são estudados vários cenários de operação e apresentados os resultados obtidos a partir do modelo de otimização.
- Capítulo 5: Este capítulo apresenta as conclusões do trabalho realizado.
- Capítulo 6: Neste capítulo são referidos os objetivos cumpridos, trabalhos futuros no tema e considerações finais.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Hidrogénio

O hidrogénio é o elemento químico mais simples e também o mais abundante no Universo. O hidrogénio surge como H_2 na forma molecular, uma ligação covalente de dois átomos que partilham entre si os seus dois eletrões. Apesar do hidrogénio estar presente em diversos compostos extremamente abundantes na Terra, como é o caso da água ou compostos orgânicos, a sua ocorrência como um único elemento (H_2) é rara. Desta forma, há uma necessidade de produzir esta molécula através da dissociação do hidrogénio dos restantes átomos aos quais se encontra ligado [6].

O hidrogénio, de entre os combustíveis convencionais, é o que apresenta maior conteúdo energético específico [7]. A quantidade de energia por unidade de massa do hidrogénio, 122 kJ/g, é 2,75 vezes maior que combustíveis de hidrocarbonetos, criando um grande potencial neste gás [8].

2.1.1 Uso atual do hidrogénio e o seu potencial

O hidrogénio tem a sua maior aplicação na indústria, nomeadamente no setor da refinação do petróleo, seguido da produção de amoníaco e uma parte mais reduzida para a produção de metanol e o fabrico de ferro e aço. As refinarias são responsáveis por um consumo anual de cerca de 40 Mt de hidrogénio, como se pode observar na Figura 2 [4].

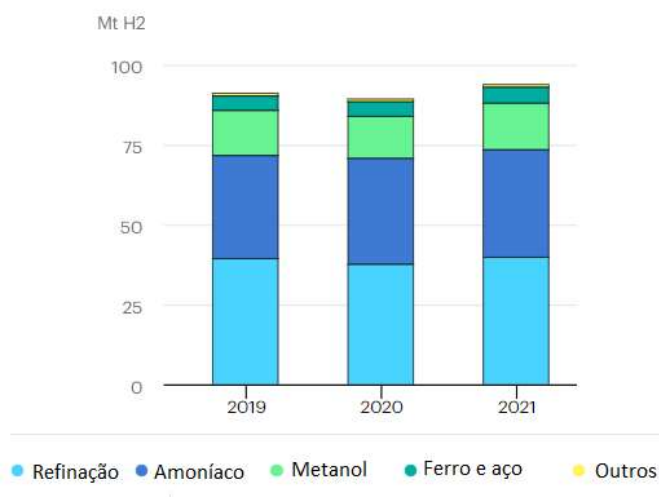


Figura 2: Distribuição global do consumo anual de hidrogénio por setores, adaptado de [4].

Atualmente, o uso de hidrogénio noutros setores, como transportes, edifícios e produção de energia é muito escasso. No entanto, dada a sua versatilidade, este gás tem potencial para contribuir significativamente para uma transição energética limpa.

O desenvolvimento de tecnologias para produzir, armazenar, transportar e usar energia através do hidrogénio é cada vez maior. O problema da intermitência das fontes de energia renováveis pode ser atenuado através da flexibilidade de produção e capacidade de armazenamento do hidrogénio.

No setor dos transportes, a aplicação do hidrogénio tem evoluído devido ao desenvolvimento da tecnologia das células de combustível e ainda de motores de combustão que usam hidrogénio como combustível [9].

2.1.2 Tipos de hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido de inúmeras formas, às quais pode estar associada a emissão de CO_2 , o que levou à criação de uma designação dos diferentes tipos de hidrogénio consoante o seu método de produção. Apesar do hidrogénio ser um vetor energético livre de carbono, uma vez que não há emissão de CO_2 quando o hidrogénio é queimado ou convertido, como referido anteriormente, a sua produção pode ter emissões.

O hidrogénio verde, também conhecido como hidrogénio limpo, é aquele que é produzido recorrendo apenas a fontes de energia renováveis. A produção deste tipo de hidrogénio consiste na separação da molécula de água em hidrogénio e oxigénio, através do uso de eletricidade produzida a partir de energias renováveis. Este processo denominado eletrólise da água tem uma pegada carbónica nula uma vez que dele não resultam emissões de CO_2 .

Quando a produção é feita a partir de combustíveis fósseis, este pode designar-se por hidrogénio azul, caso haja captura e reutilização de dióxido de carbono emitido durante o processo. O hidrogénio cinzento aparece da sua produção a partir de combustíveis fósseis, tendo como subproduto dióxido de carbono que é libertado para a atmosfera.

Existem ainda outras designações menos comuns, como o hidrogénio turquesa que resulta de um processo designado pirólise do metano, em que o carbono é assim removido sob a forma sólida em vez da forma gasosa. O hidrogénio preto e castanho é obtido a partir de carvão betuminoso ou lignite, respetivamente. Este é o processo mais poluente, pois, para além das emissões de dióxido de carbono, há emissão de monóxido de carbono [10].

2.1.3 Produção

Em 2020, 79 % do hidrogénio mundial produzido teve origem em unidades de produção dedicadas exclusivamente ao hidrogénio, enquanto os restantes 21 % resultam de hidrogénio como subproduto. Estas unidades incluem essencialmente refinarias e a indústria cloro-álcalis [2].

Atualmente, cerca de 95 % do hidrogénio é produzido com recurso a combustíveis fósseis [11]. A tecnologia dominante de produção de hidrogénio é a reformação do metano com vapor (SMR,

steam methane reforming em Inglês). Este processo consiste na reação de gás natural ou outra corrente de metano com vapor, na presença de um catalisador, resultando na produção de hidrogénio e dióxido de carbono [12]. Para além deste método, a produção de hidrogénio a partir de gás natural pode ocorrer por oxidação parcial ou reformação auto-térmica.

A produção de hidrogénio com recurso a fontes de energia renováveis inclui a conversão de biomassa e a eletrólise, sendo este último processo mais comum. Apesar de atualmente a produção de hidrogénio por eletrólise representar uma percentagem reduzida na produção total, sendo maioritariamente representada na indústria de cloro-álcalis em que o hidrogénio é um subproduto, é considerada uma das formas mais eficientes de gerar hidrogénio e a investigação nesta área tem vindo a crescer exponencialmente nos últimos anos.

A eletrólise consiste numa técnica eficiente de separação da molécula de água, que, sendo uma reação muito endotérmica, necessita de aplicação de energia fornecida por eletricidade. Numa unidade típica de eletrólise existe um ânodo e um cátodo que se encontram submersos num eletrólito. Quando a corrente elétrica é aplicada ocorre a dissociação da molécula de água, sendo produzido hidrogénio no cátodo e oxigénio no ânodo [13].

A produção industrial de soda cáustica e de cloro consiste em processos eletroquímicos dos quais resulta hidrogénio como subproduto. Neste caso, é aplicada uma corrente elétrica a uma solução de sal (salmoura) resultando na sua dissociação e recombinação em cloro gasoso, soda cáustica e hidrogénio através da troca de eletrões [14].

2.2 Redes de hidrogénio

A procura continuamente crescente do hidrogénio e a dificuldade de produção que satisfaça estas necessidades é uma preocupação para a indústria química e petroquímica que têm vindo a desenvolver técnicas de otimização da utilização do hidrogénio para melhorar o seu aproveitamento.

Nas refinarias têm vindo a ser desenvolvidos estudos que visam a otimização do uso de hidrogénio, dado o seu consumo intensivo e custos de produção. O objetivo passa pelo balanceamento do hidrogénio produzido e consumido em refinarias e a distribuição do mesmo na rede de tal forma que reduzam os custos sem comprometer as restrições operacionais. Os estudos incluem estratégias de produção e purificação de hidrogénio, elaboração de redes [15] e otimização de distribuição das mesmas [16].

Uma das técnicas mais importantes na área de Engenharia Química no que diz respeito à otimização energética é a tecnologia do estrangulamento (*Pinch Technology* em Inglês) e Alves e Towler [17] recorreram à tecnologia de estrangulamento aplicada ao hidrogénio para estimar a distribuição mínima de hidrogénio fresco por uma rede de uma refinaria. Esta tecnologia

permite incorporar a análise económica do fornecimento de hidrogénio, a eficiência do processo e o investimento de capital, preocupando-se com a redução das emissões de dióxido de carbono.

Hallale e Liu [18] desenvolveram um novo método também de otimização da alocação de hidrogénio mas tendo em conta as restrições de pressão e dos compressores existentes. Existem ainda trabalhos que propõem modelos de otimização do tipo *Nonlinear Programming* (NLP) com o objetivo de criar uma gestão ótima da rede de hidrogénio nas refinarias, reduzindo os custos de operação [19].

Para além desta área da refinação, uma quantidade significativa de estudos em modelação e otimização de redes integradas de consumo de hidrogénio e ainda o planeamento de estações de abastecimento do mesmo têm também vindo a ser desenvolvida.

Almansoori e Shah [20] desenvolveram um modelo em estado estacionário que integra vários componentes da rede de hidrogénio (produção, armazenamento e distribuição) com o objetivo de o aplicar a uma rede de consumo de hidrogénio, tendo-o aplicado a um caso da Grã-Bretanha. Mais tarde enriqueceram o estudo tendo em conta a disponibilidade de matéria-prima e a variação da procura de hidrogénio ao longo de um período de tempo longo [21]. Este modelo tem como objetivo minimizar os custos de investimento e operacionais da rede de hidrogénio. O trabalho de Almansoori e Shah foi considerado uma fonte de inspiração para os estudos que se seguiram.

Li et al. [22] desenvolveram um modelo matemático de otimização através de um problema MILP (*mixed-integer linear programming*, programação linear com variáveis contínuas e discretas), que integra toda a rede de consumo de hidrogénio desde a matéria-prima para a sua produção até estações de abastecimento.

Tanto quanto se sabe, não existem estudos relacionados com a distribuição ótima de fontes de hidrogénio para uma dada instalação, sendo este o principal objetivo deste trabalho.

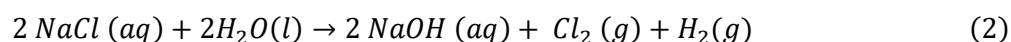
2.3 Hidrogénio na Bondalti

Na Bondalti, o hidrogénio produz-se enquanto subproduto pelos processos de eletrólise de ácido clorídrico e de salmoura, unidades que estão incorporadas na fábrica de PCA.

A eletrólise do ácido clorídrico tem como objetivo final a produção de cloro:



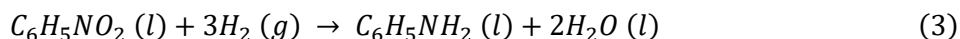
Da eletrólise de salmoura obtém-se cloro gasoso, hidrogénio e soda cáustica:



Este hidrogénio pode ser considerado hidrogénio verde caso a sua produção seja feita com recurso a eletricidade produzida com fontes de energia renovável.

O hidrogénio é consumido tanto na fábrica de PCA, para a síntese de ácido clorídrico, como na fábrica de produção de anilina.

A anilina é um componente que abrange diversas áreas de mercado e que resulta da hidrogenação catalítica do mononitrobenzeno (MNB) [23], reação descrita pela Equação 3. A sua principal aplicação, no entanto, é a produção de metil difenil diisocianato (MDI).



A síntese de ácido clorídrico é um processo que utiliza também hidrogénio conjuntamente com o cloro (Equação 4). O ácido clorídrico produzido é absorvido em água resultando no produto final de solução de ácido clorídrico.



Para além da produção e consumo internos de hidrogénio na Bondalti, há também trocas deste gás com o exterior, nomeadamente com o Complexo Químico de Estarreja (CQE). Este complexo é constituído por cinco empresas - Air Liquide, AQP, Bondalti, Cires-Shin Etsu e Dow Portugal - em que os clientes e fornecedores funcionam de forma integrada, estabelecendo entre si relações económicas e processuais cruciais.

O projeto H2Enable reflete a visão da Bondalti para o hidrogénio verde, produzindo o mesmo a partir da eletrólise da água, com recurso exclusivo a fontes de energia renováveis.

3 Materiais e Métodos

Como referido anteriormente, o modelo desenvolvido neste trabalho foca-se na otimização de uma rede de distribuição de hidrogénio para consumo na fábrica de produção de anilina da Bondalti.

3.1 Apresentação do problema

Atualmente, a rede de hidrogénio na Bondalti engloba a produção deste composto nas unidades de eletrólise de HCl e de NaCl e o mesmo é consumido como matéria-prima maioritariamente na fábrica de produção de anilina, criando uma ligação entre as fábricas de PCA e de PAD. Adicionalmente, é ainda fornecido hidrogénio de fontes externas e uma pequena parte consumida na fábrica de produção de ácido clorídrico.

Esta rede de hidrogénio irá sofrer alterações devido à instalação de uma nova unidade de produção de hidrogénio verde, por eletrólise da água, que se insere no projeto denominado H2Enable. Deste modo, a rede irá tornar-se mais complexa, com diferentes fornecedores e consumidores de hidrogénio, todos com níveis de exigência de operação distintos, sendo necessária a otimização da gestão da mesma.

O consumo de hidrogénio na fábrica de anilina realiza-se por um conjunto de reatores que operam em regimes diferentes. Futuramente, parte do hidrogénio produzido pela nova eletrólise da água para além de contribuir para a produção de anilina, poderá integrar a rede de gás natural, bem como ser usado no setor de mobilidade de pesados, representando assim dois novos potenciais consumidores neste sistema. No entanto, para este problema, dada a prematuridade do projeto da nova eletrólise, não se irá considerar o consumo do hidrogénio na rede de gás natural e no setor de mobilidade de pesados. Assim, considera-se neste trabalho que o hidrogénio produzido nesta unidade estará disponível para a unidade produtiva de anilina apenas.

Tendo em conta a existência de várias fontes de hidrogénio para responder às necessidades de produção de anilina, gera-se a necessidade de gestão desta rede de forma a otimizar a distribuição do hidrogénio, minimizando os custos e evitando desperdícios. Na Figura 3 encontra-se representada esquematicamente a rede de fornecimento de hidrogénio na Bondalti Chemicals, S.A. considerada para este problema.

É de notar que para este modelo não foi tido em conta o consumo de hidrogénio na síntese de HCl, nem a saída de hidrogénio para a atmosfera, uma vez que corresponde a quantidades muito reduzidas, de ocorrência esporádica, mantendo-se assim apenas um consumidor de hidrogénio no sistema.

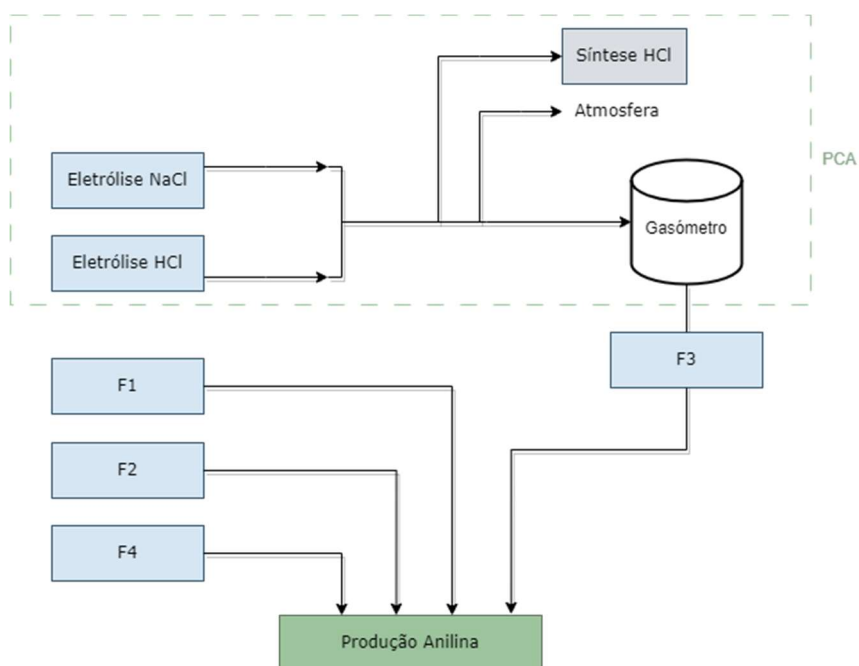


Figura 3: Representação esquemática dos fornecedores de hidrogénio no sistema.

Os fornecedores desta rede resumem-se a 4 fornecedores principais, em que o hidrogénio proveniente de PCA se designa pela fonte F3, o hidrogénio proveniente da eletrólise de H2Enable pela fonte F4 e o hidrogénio proveniente de fontes externas à empresa por F1 e F2. Estas duas últimas fontes fornecem hidrogénio com diferentes escalões de custos e por isso são divididas para este estudo em F11, F12, F21 e F22. A explicação desta divisão é feita na Secção 4.1.

A existência do gasómetro tem influência na gestão do caudal de hidrogénio proveniente de PCA e cria complexidade ao problema, tendo também uma capacidade de armazenamento mínima e máxima.

Com a crescente relevância do hidrogénio no panorama ambiental torna-se também necessário quantificar a parte de hidrogénio que é verde a circular no sistema. Como referido anteriormente, o hidrogénio verde é produzido com recurso a fontes de energia renováveis e por isso esta quantidade irá variar consoante a proveniência da energia elétrica usada nas unidades de eletrólise, criando assim uma variabilidade horária de quantidades e custos.

Nesta rede, o hidrogénio verde provém de duas fontes, F3 e F4. O hidrogénio fornecido por F3 tem origem nas eletrólises de PCA que, atualmente, utilizam apenas uma parte da energia elétrica com origem renovável. O hidrogénio verde aqui produzido deve assim ser contabilizado tendo em conta a energia renovável usada. Para o caso do fornecedor F4, que corresponde ao H2Enable, todo o hidrogénio produzido é considerado verde.

O hidrogénio é produzido por processos diferentes e a partir de matérias-primas diferentes, que distinguem a capacidade de produção de cada fornecedor. Assim, os fornecedores

apresentam caudais mínimos e máximos de fornecimento de hidrogénio que criam restrições de operação.

Tendo em conta que a produção de anilina é o único consumidor nesta rede, vai ser a quantidade de anilina que se pretende produzir a definir a necessidade de hidrogénio. É importante referir que parte da anilina total produzida tem como destino um cliente (A) em específico, em que essa anilina é produzida a partir da quantidade de hidrogénio fornecido pela fonte F21.

3.2 Formulação do problema de otimização

O sistema de consumo ótimo de hidrogénio foi modelado usando um modelo de otimização matemático. O modelo estima a distribuição ótima do consumo de hidrogénio proveniente das diferentes fontes necessárias para a produção total de anilina diária, a partir de consumos e produções horárias.

3.2.1 Função objetivo

O objetivo é maximizar o uso de hidrogénio com menor custo cumprindo um conjunto de restrições, para uma quantidade desejada diária de anilina a produzir. A função objetivo traduz-se assim pela Equação 5:

$$\min Fobj = \sum_{h=0}^{23} \sum_{i=1}^6 (C_{h,i} \cdot Cu_{h,i}) \quad (5)$$

em que $C_{h,i}$ representa o caudal horário de hidrogénio consumido proveniente do fornecedor i na hora h , e $Cu_{h,i}$ representa o custo horário do hidrogénio proveniente do respetivo fornecedor i na hora h .

3.2.2 Restrições

A função objetivo é resolvida tendo em conta as restrições seguintes:

1. Produção horária de anilina: os reatores de anilina estão limitados a uma capacidade máxima de produção horária, $D_h^{T,max}$, e valores não negativos, ou seja:

$$0 \leq D_h^T \leq D_h^{T,max} \quad (6)$$

2. Necessidade de anilina total diária: a quantidade total diária de anilina produzida, deve igualar a quantidade de anilina requerida para esse dia, D_d^T , (Equação 7).

$$\sum_{h=0}^{23} D_h^T = D_d^T \quad (7)$$

3. Necessidade de anilina para o cliente A: a quantidade de anilina diária produzida para o cliente A deve igualar a quantidade de anilina para o cliente A requerida para esse dia, D_d^A , (Equação 8).

$$\sum_{h=0}^{23} D_h^A = D_d^A \quad (8)$$

4. Necessidade de anilina verde: a quantidade de anilina produzida a partir do consumo de hidrogénio verde diário (com origem no fornecedor F4 e uma parte de F3) deve ser igual ou superior à quantidade de anilina verde requerida para esse dia, D_d^V , (Equação 9).

$$\sum_{h=0}^{23} D_h^V \geq D_d^V \quad (9)$$

5. Limite de fornecimento de hidrogénio: os fornecedores estão limitados por capacidades máximas de fornecimento de hidrogénio horário, $C_{h,i}^{max}$, (Equação 10).

$$C_{h,i} \leq C_{h,i}^{max} \quad (10)$$

em que i representa os fornecedores F12, F3 e F4.

6. Valores não negativos: a quantidade de hidrogénio produzido pelos fornecedores i deve ser igual ou superior a zero:

$$0 \leq C_{h,i} \quad (11)$$

em que i representa os fornecedores F12, F21, F22, F3 e F4.

7. Limite de fornecimento de hidrogénio de F2: a soma do fornecimento de hidrogénio pelas duas fontes de F2, está limitado por uma capacidade máxima de hidrogénio horário (Equação 12).

$$C_{h,F21} + C_{h,F22} \leq C_{h,F2}^{max} \quad (12)$$

8. Limite de armazenamento do gasómetro: o gasómetro apresenta uma capacidade mínima e máxima de armazenamento horário (Equação 13).

$$S_h^{min} \leq S_h \leq S_h^{max} \quad (13)$$

em que S_h representa a capacidade de armazenamento horária do gasómetro.

A razão entre o consumo de hidrogénio e a produção de anilina é representada por k , permitindo assim a conversão da quantidade de hidrogénio em anilina. O caudal horário de anilina total produzida, D_h^T , é assim calculado por:

$$D_h^T = \frac{\sum_{i=1}^6 C_{h,i}}{k} \quad (14)$$

Da mesma forma, o caudal horário de anilina produzida para o cliente A, D_h^A , é calculado pela equação seguinte:

$$D_h^A = \frac{C_{h,F21}}{k} \quad (15)$$

Considerando acumulação de hidrogénio no gasómetro, a equação de balanço material global em estado transiente é dada por:

$$\frac{dS}{dt} = C_{F3e} - C_{F3s} \quad (16)$$

em que S representa a capacidade de armazenamento genérica do gasómetro, C_{F3e} , o caudal de entrada de hidrogénio no gasómetro e C_{F3s} o caudal de saída de hidrogénio do gasómetro.

O balanço material parcial ao hidrogénio verde no gasómetro é:

$$\frac{d(\alpha S)}{dt} = \alpha^e \cdot C_{F3e} - \alpha \cdot C_{F3s} \quad (17)$$

em que α^e representa a fração de energia renovável usada na produção de hidrogénio nas eletrólises e α a fração de energia renovável no gasómetro.

Manipulando as Equações 16 e 17 e aplicando o método de integração de Euler para um intervalo Δt (neste caso 1 hora) obtém-se as equações seguintes:

$$S_h = S_{h-1} + \Delta t \cdot (C_{h,F3e} - C_{h,F3s}) \quad (18)$$

$$\alpha_h = \alpha_{h-1} + \frac{C_{h,F3e} \cdot (\alpha_h^e - \alpha_{h-1}) \cdot \Delta t}{S_{h-1}} \quad (19)$$

Na Figura 4 apresenta-se esquematizado este balanço ao hidrogénio verde no gasómetro. O caudal horário de entrada no gasómetro $C_{h,F3e}$ é uma variável especificada e o caudal horário de saída $C_{h,F3s}$ é variável de decisão, sendo ambos considerados constantes para cada período de uma hora. Para além disso, tendo em conta que o conteúdo no gasómetro é um gás, a fração de energia renovável usada na produção de hidrogénio à saída do gasómetro (α_h^s) corresponde à fração de energia renovável usada na produção de hidrogénio no interior do gasómetro nesse instante (α_h).

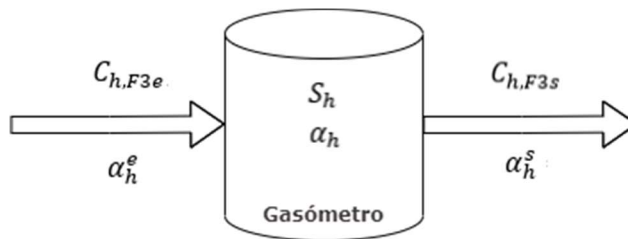


Figura 4: Esquema de representação do balanço mássico ao gasómetro.

A quantidade de anilina verde requerida para um dia, D_d^V é calculada pela equação seguinte:

$$D_d^V = \gamma_d \cdot D_d^T \quad (20)$$

O caudal horário de anilina verde produzida, D_h^V , é calculado a partir da quantidade horária de hidrogénio produzido na unidade H2Enable, $C_{h,F4}$, e a quantidade horária de hidrogénio produzido em PCA, $C_{h,F3s}$, que usa eletricidade produzida por fontes de energia renováveis. A Equação 21 representa este cálculo.

$$D_h^V = \frac{C_{h,F4} + C_{h,F3s} \cdot \alpha_h^S}{k} \quad (21)$$

Tendo em conta que a eletrólise de salmoura e de ácido clorídrico tem como objetivo final a produção de outros componentes e não de hidrogénio, considerou-se que o caudal de hidrogénio que sai do gasómetro é uma variável de decisão. A quantidade de hidrogénio que entra no gasómetro é definida pelo regime de produção das eletrólises de PCA e por isso foram usados valores de histórico para o caudal de entrada do gasómetro, $C_{h,F3e}$.

O modelo matemático consiste assim na função objetivo, 315 restrições e 120 variáveis de decisão, cujos valores são determinados durante o processo de otimização e que correspondem aos caudais horários de distribuição de hidrogénio dos 5 fornecedores (F12, F21, F22, F3, F4). As variáveis especificadas são os caudais diários de anilina requeridos (D_d^T , D_d^A), a fração de anilina que é produzida a partir de hidrogénio verde (γ_d), os custos horários do hidrogénio de cada fornecedor i ($Cu_{h,i}$), a fração horária de energia renovável usada nas eletrólises em PCA (α_h^e), o caudal horário de hidrogénio produzido nas eletrólises em PCA antes do gasómetro ($C_{h,F3e}$), a capacidade do gasómetro no instante inicial (S_0) e a fração de energia renovável usada nas eletrólises no interior do gasómetro no instante inicial (α_0).

Este é um problema de otimização não linear (NLP) que foi programado em Microsoft Excel e resolvido recorrendo ao Solver com o algoritmo GRG (*Generalized Reduced Gradient*). Tendo em conta que o problema é não linear, não é garantido que o mínimo global seja sempre atingido e por isso foram realizados vários testes com estimativas iniciais diferentes de modo a atingir o melhor resultado.

3.3 Informação necessária para a criação de cenários

3.3.1 Energia renovável

Para quantificar a parte do hidrogénio produzido como subproduto da eletrólise de salmoura e de ácido clorídrico que é verde, é necessário ter informação sobre a energia renovável usada para produzir a eletricidade usada, α_h^e . A energia proveniente das diversas fontes (renováveis

ou não) é variável ao longo do dia, uma vez que as condições ambientais são também variáveis ao longo do dia.

Assim, foi necessário fazer uma análise e aquisição de dados de produção de energia renovável horária. Estes dados foram retirados do website da REN (Redes Energéticas Nacionais) [24] para intervalos de 15 minutos e foram convertidos para intervalos de 1 hora com recurso ao Excel Microsoft. As fontes de energia renovável usadas incluem energia solar, energia eólica, energia hídrica e biomassa.

Foi estudado um perfil de produção de eletricidade de um dia típico de verão (26 de julho de 2022) e de um dia típico de inverno (25 de janeiro de 2023). Obtiveram-se assim dois perfis distintos de variação de energia renovável ao longo do dia, como se pode observar nas Figuras 5a) e 5b).

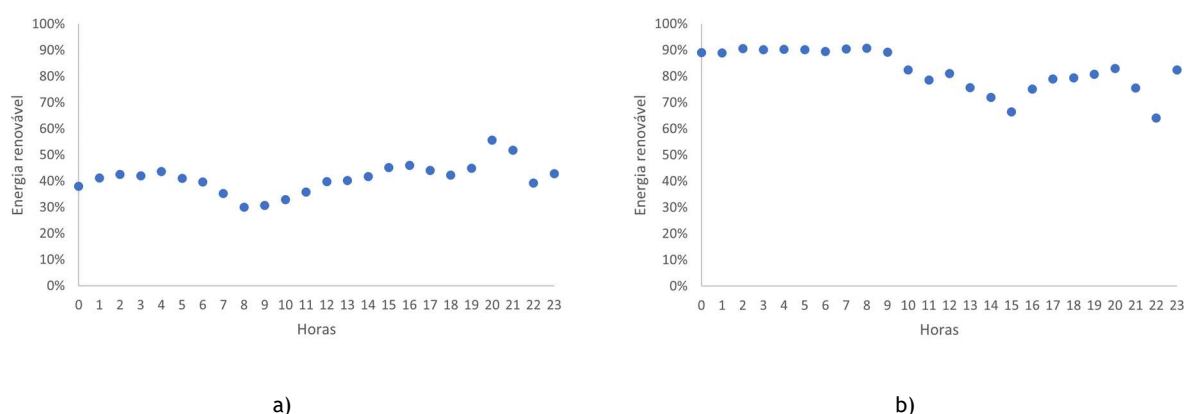


Figura 5: Percentagem de energia renovável usada para produção de energia elétrica em Portugal num dia típico de verão a) e de inverno b).

Para o perfil de inverno verifica-se que a percentagem de energia renovável produzida foi elevada, devido essencialmente à produção de energia hídrica que nesse dia representou 55 % da produção por fonte primária. Por outro lado, para o perfil do dia de verão a energia renovável produzida foi relativamente menor, destacando-se a energia eólica que constituiu 25 % da produção diária de energia.

3.3.2 Custos

Os custos de aquisição do hidrogénio variam conforme o método de produção. O hidrogénio cinzento, neste caso o hidrogénio proveniente de fontes externas à Bondalti depende essencialmente do custo do gás natural usado na sua produção. O gás natural pode ter uma variação de custos bastante acentuada face a situações extremas de instabilidade mundial,

como foi o caso recente da Guerra na Ucrânia que provocou um elevado aumento no preço do gás natural.

Por outro lado, o custo do hidrogénio verde depende maioritariamente do custo da eletricidade que é necessária para a eletrólise. A produção de hidrogénio a partir da eletrólise da água, como é o caso do H2Enable, apresenta ainda um custo elevado dada a tecnologia recente dos eletrolisadores. A produção de hidrogénio como subproduto das eletrólises de PCA apresenta um custo menor.

Foram estudados 3 cenários com diferentes perfis de custos horários do hidrogénio. No Cenário A, os custos mantêm-se constantes ao longo do dia e correspondem aos valores apresentados na Tabela 1 (linha Cenário A).

No cenário B, os mesmos valores são usados, no entanto, os custos do hidrogénio produzido por eletrólise (H2Enable e PCA) são modelados de acordo com um possível perfil de custos de eletricidade. Os valores correspondentes ao Cenário B encontram-se na Tabela 1 (2ª linha) e na Figura 6, incluindo também o perfil do custo de eletricidade ao longo do dia.

Por fim, num último cenário, os custos do hidrogénio cinzento são superiores ao do Cenário A e B, representando uma situação de elevados custos do gás natural. Os valores correspondentes ao Cenário C encontram-se na Tabela 1 e na Figura 7.

Tabela 1: Diferentes cenários de custos do hidrogénio proveniente das diferentes fontes.

	F11	F12	F21	F22	F3	F4
Cenário A	0,135	0,090	-	0,090	0,070	0,225
Cenário B	0,135	0,090	-	0,090	(Figura 6)	(Figura 6)
Cenário C	0,360	0,240	- [1]	0,240	(Figura 7)	(Figura 7)

[1] O custo do hidrogénio F21 está indexado à produção de anilina para o cliente A.

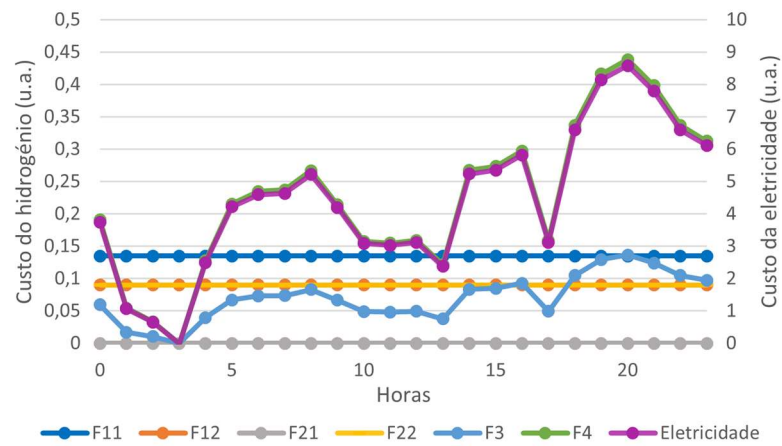


Figura 6: Perfil de custos ao longo de um dia - Cenário B.

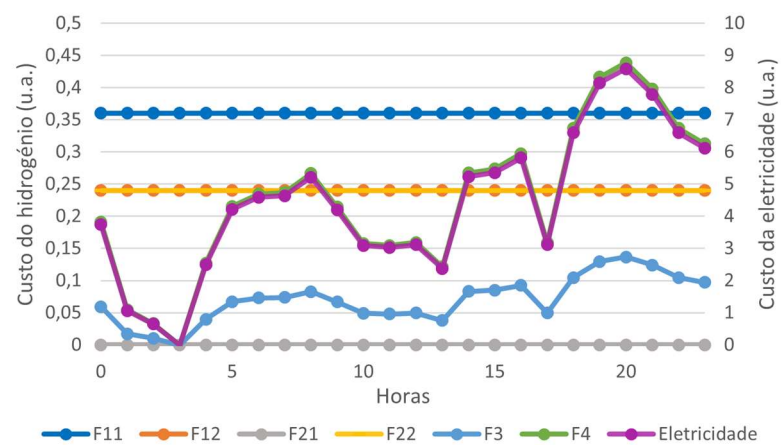


Figura 7: Perfil de custos ao longo de um dia - Cenário C.

4 Resultados e Discussão

4.1 Inventário

De forma a averiguar os regimes típicos de produção de hidrogénio por cada fornecedor, bem como os regimes de consumo de hidrogénio pelos reatores de anilina, fez-se uma análise dos seus perfis ao longo de um ano, especificamente do ano de 2022. Os dados recolhidos consistem em valores médios horários, obtidos com recurso a um software denominado SIAP (Sistema Integrado de Apoio à Produção) que contém o registo histórico de dados operatórios das unidades da Bondalti. Esta recolha resultou numa quantidade elevada de dados que requereram tratamento e análise cuidadosos.

É de notar que no período de meio de janeiro a meio de fevereiro do ano em análise houve uma paragem geral da fábrica, correspondendo a valores nulos nesse período.

Os valores apresentados encontram-se normalizados com unidades arbitrárias (u.a.) por motivos de confidencialidade.

4.1.1 Produção de hidrogénio

Para os diversos fornecedores de hidrogénio, para além de uma análise do perfil ao longo de um ano, fez-se uma análise focada num mês, de modo a perceber melhor os limites mínimos e máximos de cada caudal. Os valores registados correspondem a medições de campo, que podem apresentar erros de calibração.

- Perfil do caudal de hidrogénio proveniente da fonte F1

No problema de otimização, o hidrogénio proveniente da fonte F1 foi separado em dois fornecedores distintos. Assim, considerou-se neste exercício que existe sempre um consumo mínimo obrigatório de F1 devido a questões técnicas, designado por F11. O primeiro fornecimento, F11, é assim limitado por um caudal igual a 3 u.a., enquanto que o segundo fornecimento de F1, F12, apresenta caudais que variam entre 0 e 3 u.a.. Este último valor resulta da diferença entre o limite máximo 6 u.a. e o limite especificado de 3 u.a., que se verifica a partir do mês de setembro. Na Figura 9 faz-se uma análise mais pormenorizada ao perfil no mês de novembro e confirma-se que este caudal apresenta dois patamares distintos de valores.

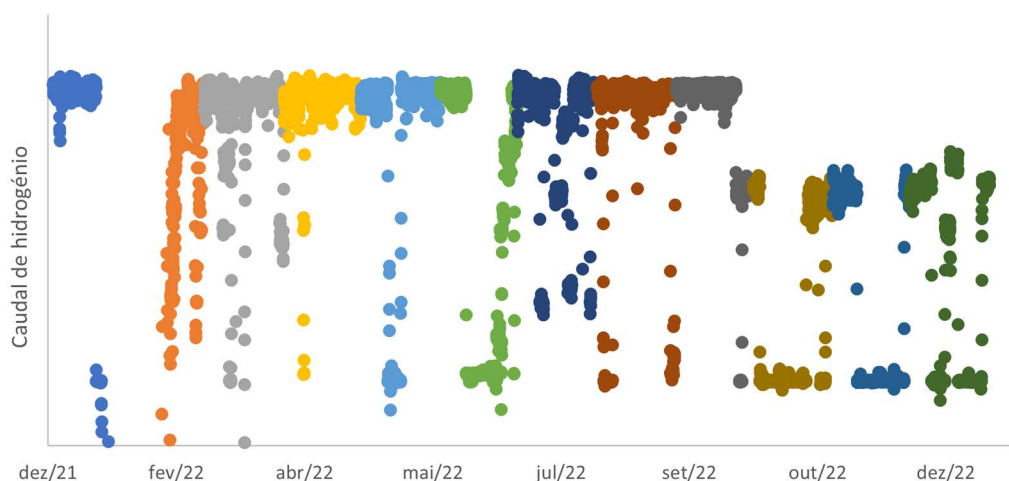


Figura 8: Perfil anual do fornecimento de hidrogénio da fonte F1.

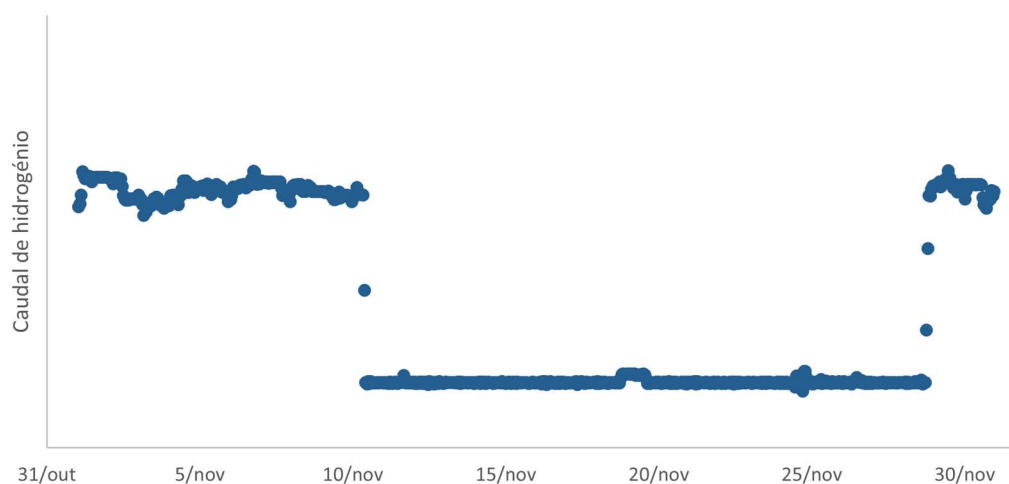


Figura 9: Perfil mensal típico do fornecimento de hidrogénio da fonte F1.

- Perfil do caudal de hidrogénio proveniente da fonte F2

Como se pode observar nas Figuras 10 e 11, para o fornecedor F2 verifica-se que o caudal horário está limitado a um máximo. Nesta situação, há também uma divisão deste fornecedor em dois (F21 e F22), com custos de hidrogénio diferentes. Como explicado anteriormente, considera-se que a fonte F21 está indexada à produção de anilina para o cliente A.

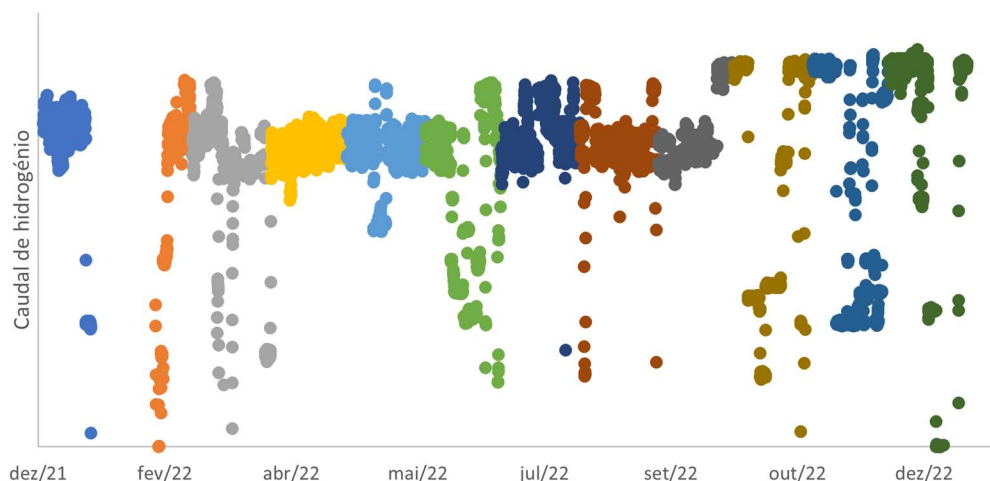


Figura 10: Perfil anual do fornecimento de hidrogénio da fonte F2.

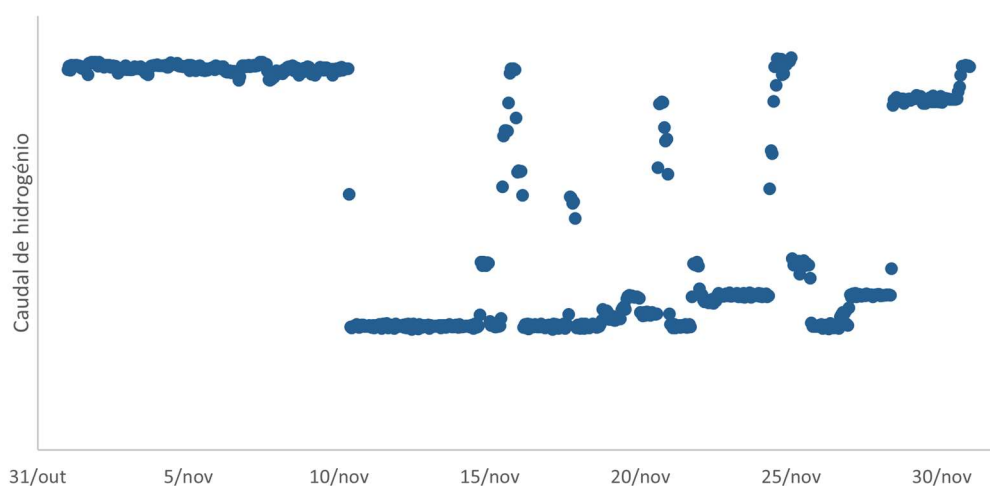


Figura 11: Perfil mensal típico do fornecimento de hidrogénio da fonte F2.

- Perfil do caudal de hidrogénio à entrada do gasómetro proveniente de PCA

O caudal de hidrogénio produzido nas eletrólises de salmoura e de ácido clorídrico em PCA é medido à entrada do gasómetro e está representado nas Figuras 12 e 13. Esta medição é feita após a saída de hidrogénio para a síntese de HCl e algumas purgas. O caudal horário de hidrogénio produzido pelas eletrólises ronda maioritariamente valores entre 4 e 5 u.a..

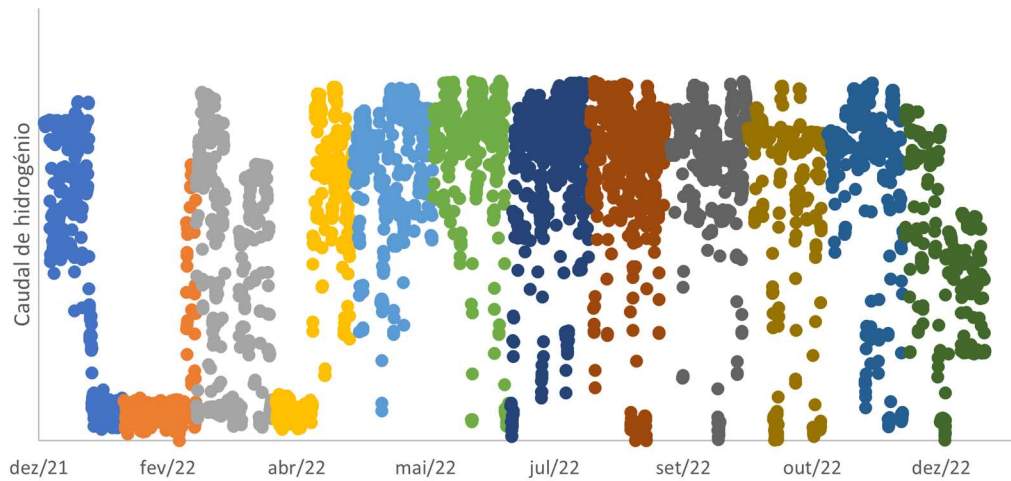


Figura 12: Perfil anual da produção de hidrogénio em PCA.

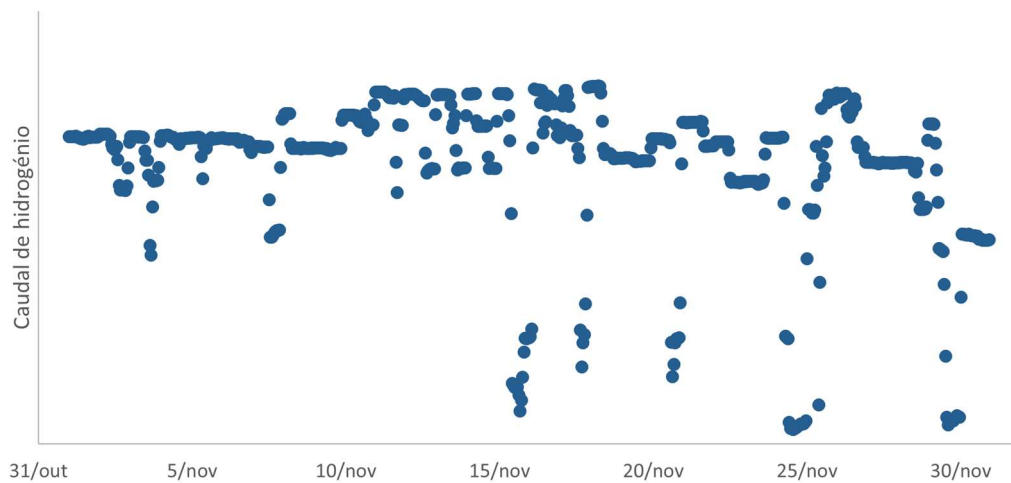


Figura 13: Perfil mensal típico da produção de hidrogénio em PCA.

É possível constatar que neste perfil existe uma maior variabilidade de valores ao longo do ano quando comparado com os outros perfis de consumo de hidrogénio.

- Perfil do caudal de hidrogénio à saída do compressor, fonte F3

À saída do gasómetro existe um sistema de compressão constituído por um compressor e um *blower*, cujo perfil do caudal horário está representado nas Figuras 14 e 15. A medida deste caudal de hidrogénio após a sua compressão corresponde à fonte F3 e apresenta uma capacidade máxima de 5 u.a.

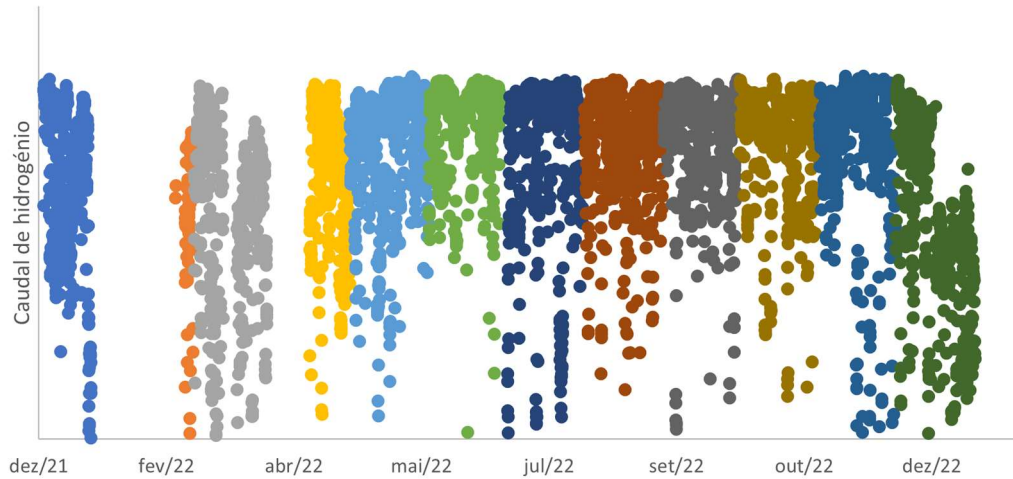


Figura 14: Perfil anual do fornecimento de hidrogénio da fonte F3.

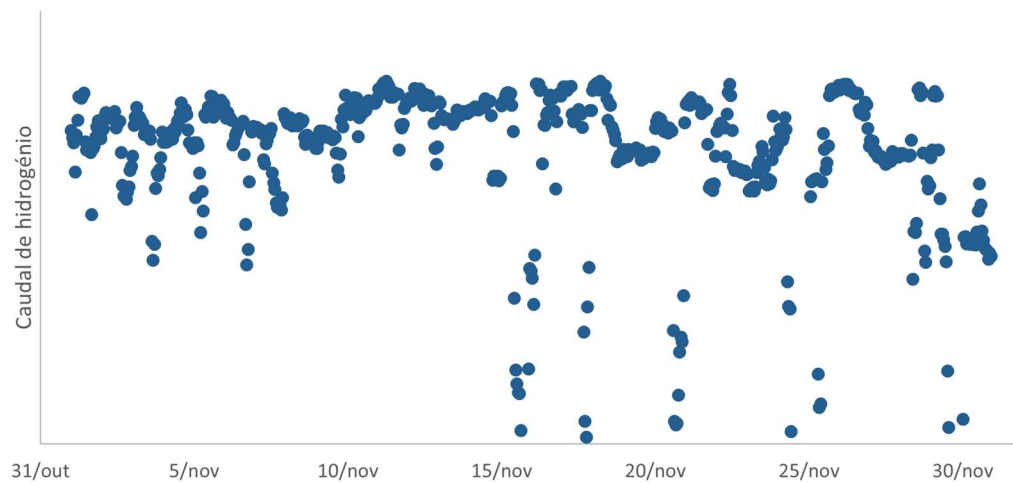


Figura 15: Perfil mensal típico do fornecimento de hidrogénio da fonte F3.

Os valores mínimos e máximos considerados no exercício de otimização que definem os regimes típicos de cada fornecedor de hidrogénio neste sistema encontram-se resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: Limites de operação de cada fornecedor de hidrogénio.

	Mínimo (u.a.)	Máximo (u.a.)
F12	0	3
F21 + F22	0	8
F3	0	5
F4	0	8

A distribuição horária do caudal F11 não foi considerada variável de decisão, uma vez que em operação este toma o valor fixo de 3 u.a..

4.1.2 Consumo de hidrogénio

- Perfil do caudal de hidrogénio consumido nos reatores de anilina

O consumo de hidrogénio para a produção de anilina nos reatores encontra-se representado nas Figuras 16 e 17, verificando-se que até ao mês de setembro o seu perfil manteve-se com valores elevados, indicando que estes são os valores de caudal máximo. A partir desse mês, a variação do caudal de hidrogénio consumido é maior indicando que a produção de anilina apresenta diferentes regimes.

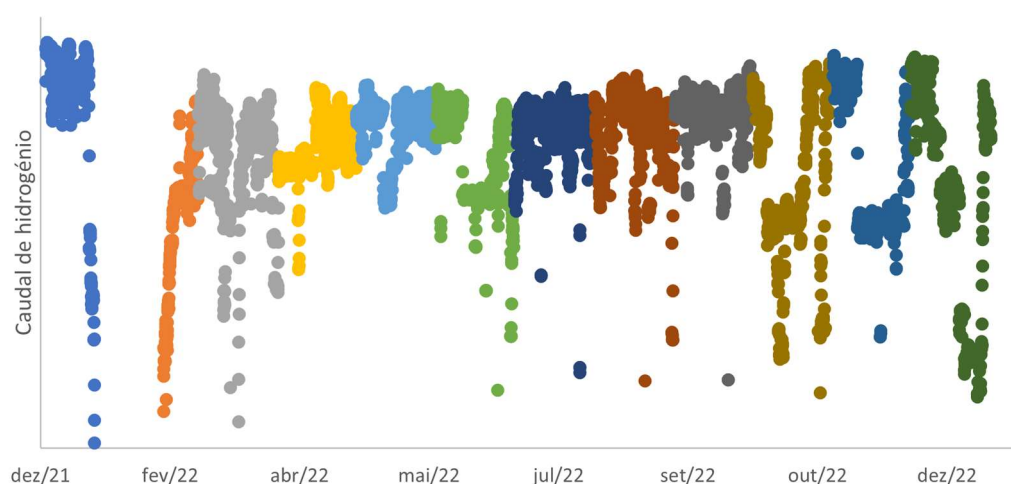


Figura 16: Perfil anual do consumo de hidrogénio nos reatores de anilina.

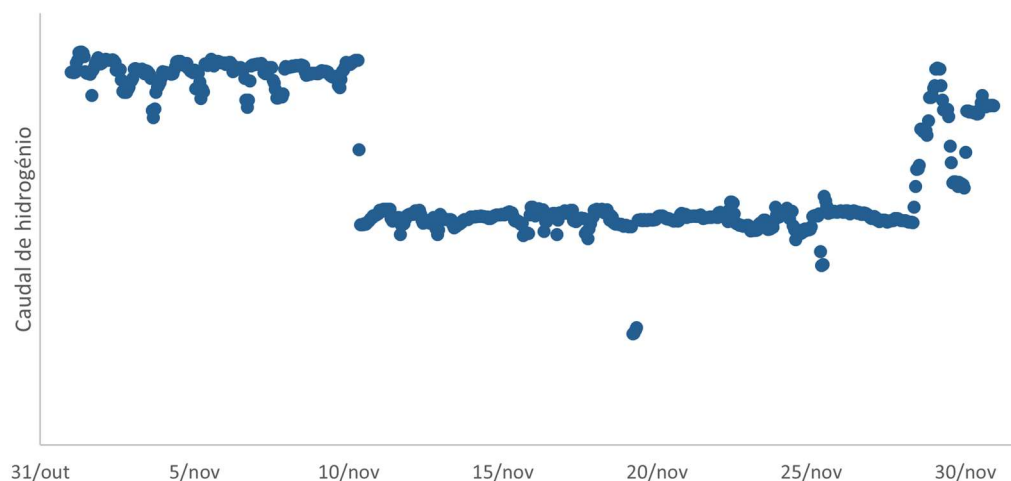


Figura 17: Perfil mensal típico do consumo de hidrogénio nos reatores de anilina.

- Perfil do caudal de hidrogénio enviado para a fábrica de síntese de HCl

Para a síntese de HCl, como se pode observar nas Figuras 18 e 19, verifica-se que apresenta apenas um patamar distinto de valores, correspondendo ao caudal máximo de alimentação de

hidrogénio a esta unidade produtiva. Este processo ocorre com uma frequência muito reduzida e por isso não foi considerado como uma unidade consumidora no modelo desenvolvido.

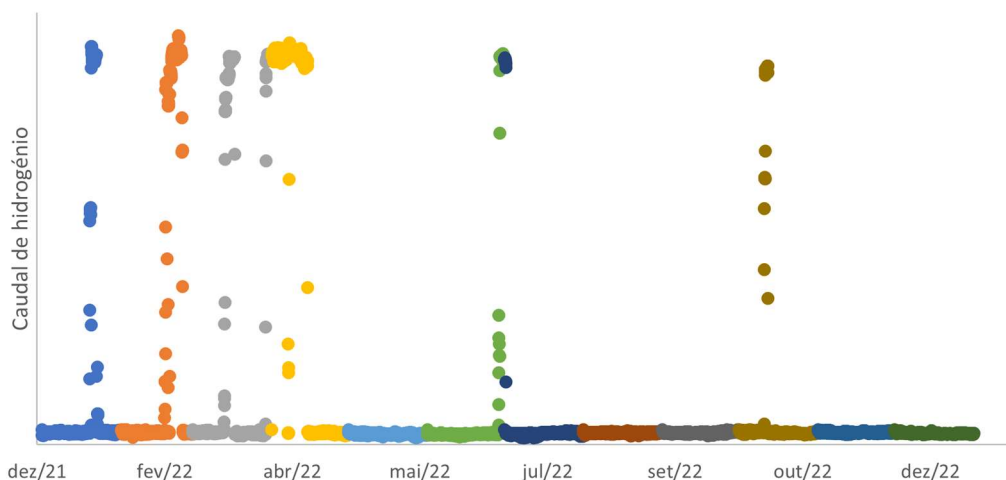


Figura 18: Perfil anual do consumo de hidrogénio na unidade de síntese de HCl.

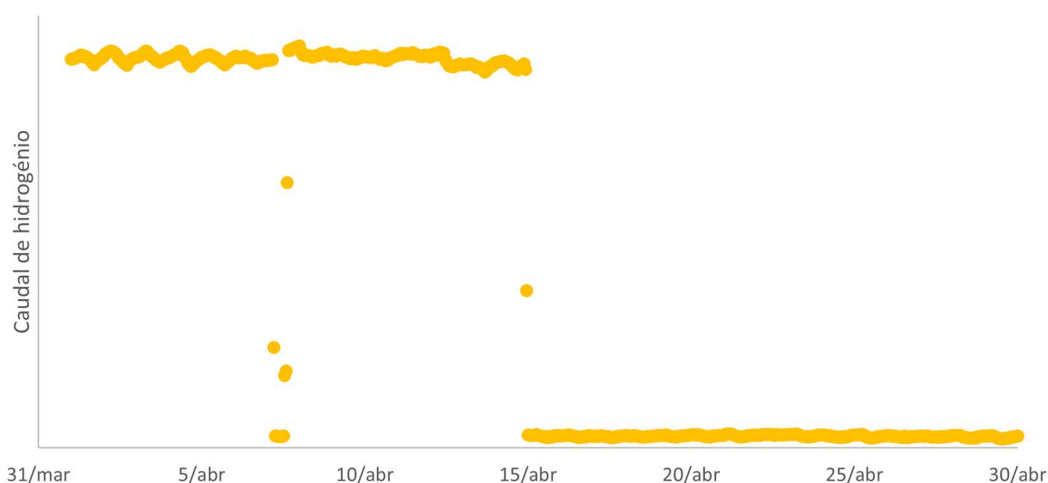


Figura 19: Perfil mensal típico do consumo de hidrogénio na unidade de síntese de HCl.

4.2 Casos de Estudo

De forma a testar o comportamento do modelo desenvolvido, foram considerados vários casos de estudo, variando desde a produção de anilina, quantidade de anilina verde, custos do hidrogénio, até quantidade de energia renovável, entre outros. Em cada caso apresentam-se as variáveis de entrada, bem como o valor da função objetivo e os respetivos resultados de distribuição do consumo de hidrogénio pelos vários fornecedores obtidos pelo modelo.

4.2.1 Caso I: Caso base

Inicialmente construiu-se um caso que servirá de base para comparação com os outros casos. No caso base, a produção diária de anilina está no seu máximo, correspondendo a um valor de 0,6 u.a.. Desta quantidade, considerou-se que 0,2 u.a. são destinadas ao cliente A e que 15 % da anilina total deve ser produzida a partir de hidrogénio verde. Para os custos foi aplicado o Cenário B e para a quantidade de energia renovável usada nas eletrólises em PCA foi usado o perfil de dia de verão. O gasómetro encontra-se inicialmente na sua capacidade mínima (3 u.a). As especificações de algumas das variáveis de entrada estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3: Variáveis especificadas do problema para o Caso I.

D_d^T (u.a.)	D_d^D (u.a.)	γ_d	Cenário de custos de hidrogénio	Cenário de energia renovável	S_0 (u.a.)
0,6	0,2	0,15	B	Verão	3

Para o regime de produção das eletrólises de PCA foram usados valores de histórico que correspondem ao caudal horário medido antes da entrada no gasómetro, $C_{h,F3e}$. A variação típica da produção de hidrogénio ao longo do dia está representada na Figura 20.

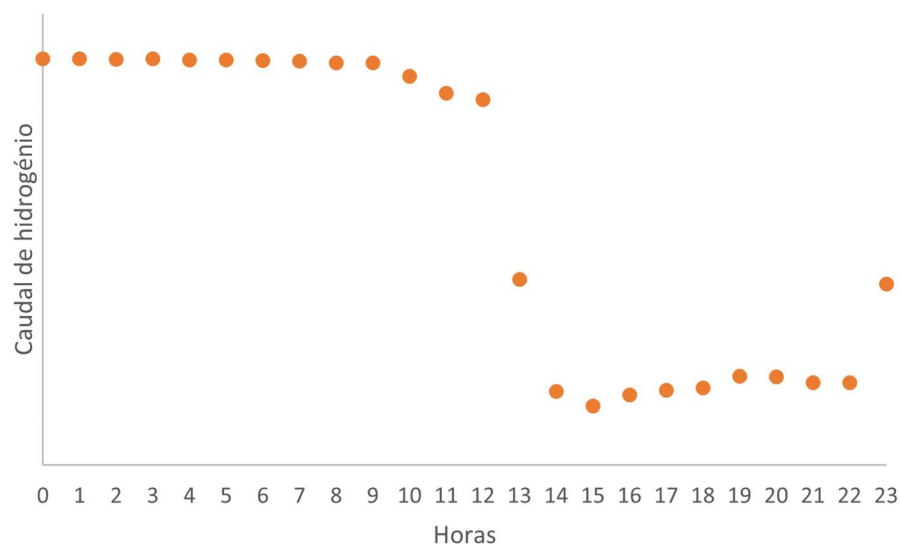


Figura 20: Perfil típico de produção de hidrogénio nas eletrólises em PCA.

Os resultados da distribuição do hidrogénio a ser consumido ao longo do dia para produção de anilina estão apresentados na Figura 21. A produção de anilina ao longo do dia manteve-se constante, ou seja, o caudal total de hidrogénio consumido também é constante.

Na Tabela 4 encontra-se o valor da função objetivo bem como este valor em relação à quantidade diária de anilina total produzida, D_d^T , obtendo assim o custo total diário por unidade

de anilina produzida. Uma vez que a restrição de anilina verde indica que deve ser produzida pelo menos uma determinada quantidade diária D_d^V , apresenta-se também o valor da anilina verde realmente produzida ao longo do dia, $\sum_{h=0}^{23} D_h^V$, que em algumas situações pode ser superior ao valor requerido.

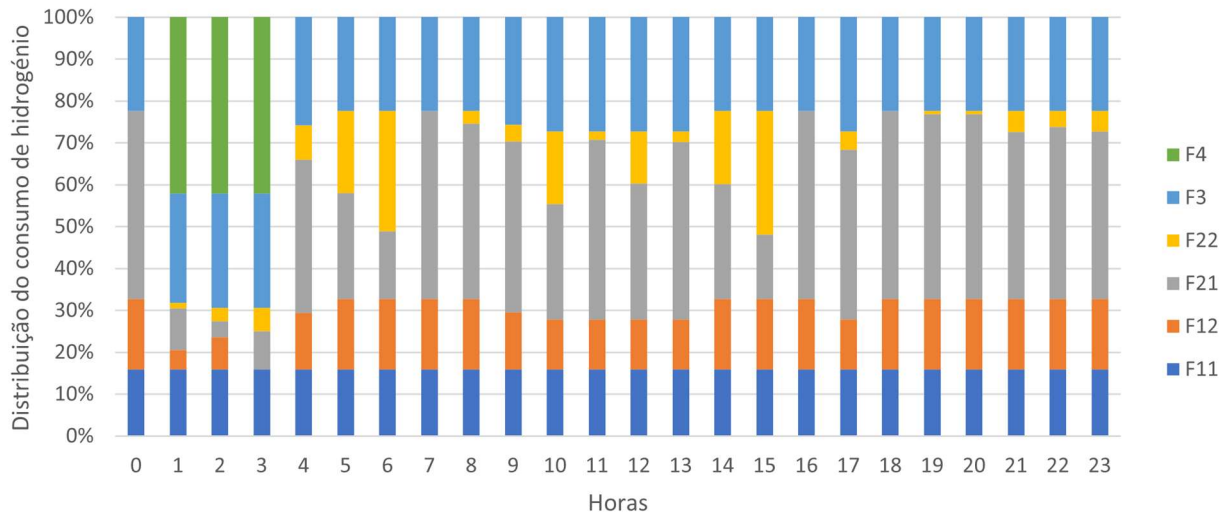


Figura 21: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso I.

Tabela 4: Resultados do modelo matemático - Caso I.

Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
25,671	42,785	0,09	0,09

É possível verificar que para a produção máxima de anilina, com uma necessidade de 15 % de hidrogénio verde, é necessário recorrer a todas as fontes de hidrogénio. Sendo o hidrogénio produzido por F4 o de custos mais elevados, verifica-se que apenas se recorre a esta fonte nas horas em que este custo é mais reduzido, ou seja, entre as 1 h e 4 h.

É necessário recorrer a esta fonte (F4) para satisfazer as necessidades de hidrogénio verde, pois, como se pode verificar na Figura 22, todo o hidrogénio produzido em PCA foi usado, uma vez que a capacidade do gasómetro no final do dia é praticamente igual ao início do dia, verificando-se assim que a totalidade do hidrogénio produzido nesta fonte não é suficiente para atingir o hidrogénio verde requerido.

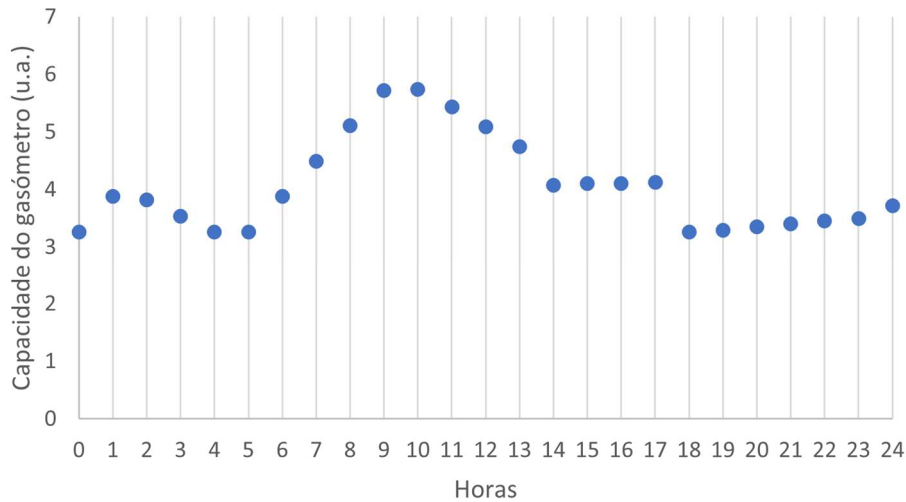


Figura 22: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso I.

4.2.2 Caso II: Variação da produção de anilina

Para avaliar a influência das quantidades de hidrogénio consumido, fez-se variar a produção de anilina.

• Caso II.1

Usando as mesmas condições iniciais que no caso base, representadas na Tabela 3 e o perfil de produção de PCA descrito na Figura 20, alterou-se a quantidade de anilina total para 0,5 u.a.. Os resultados estão apresentados na Figura 23 e Tabela 5.

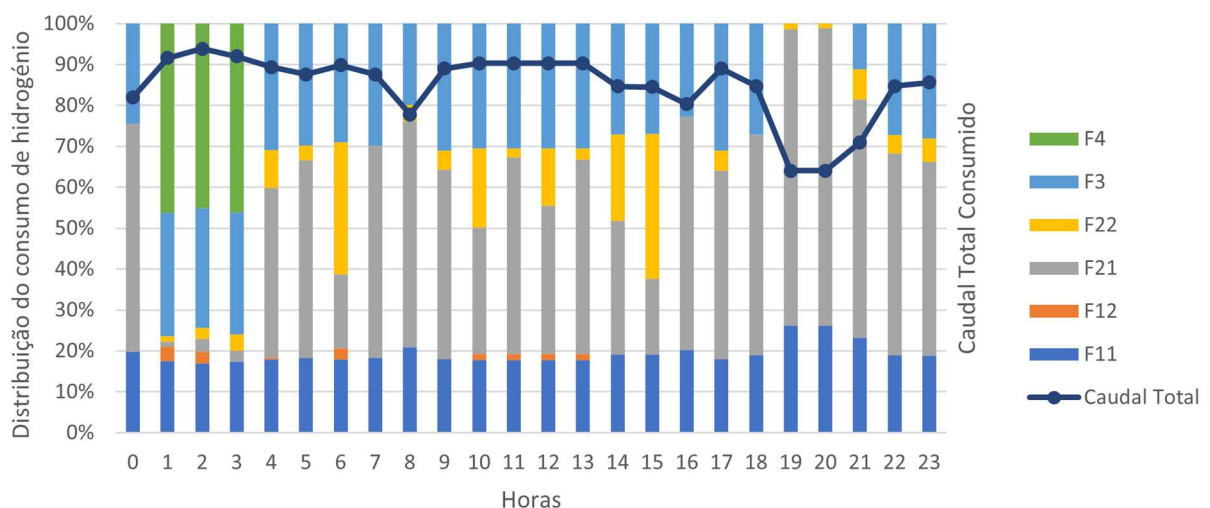


Figura 23: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso II.1.

Tabela 5: Resultados do modelo matemático - Caso II.1.

Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
18,592	37,184	0,075	0,084

Comparando este caso com o caso base, sendo menor a quantidade total de hidrogénio necessário, evitou-se o uso do hidrogénio com o custo mais elevado, neste caso da fonte F12. Nesta situação, optar por reduzir a quantidade de hidrogénio do fornecedor F12 e F22 teria a mesma influência, dado que ambos apresentam o mesmo custo. Não existe no modelo nenhuma restrição que dê prioridade entre estas duas fontes.

Como se pode observar na Figura 23, o perfil de hidrogénio total consumido é variável ao longo do dia e consequentemente a produção de anilina, ao contrário do que se verifica no caso base em que o perfil se mantém constante ao longo do dia.

A anilina verde necessária é neste caso ligeiramente inferior e, por isso, não é necessário tanto hidrogénio verde, deixando-se de recorrer à fonte F3 entre as 19 h e 21 h, horário em que os custos são mais elevados. No resto do dia, a distribuição do hidrogénio proveniente de F4 e F3 manteve-se semelhante ao caso base.

Verifica-se porém que o hidrogénio verde produzido acaba por ser superior às necessidades, uma vez que entre as 1 h e 4 h os custos de hidrogénio de F4 neste cenário são bastante inferiores aos restantes, sendo a fonte mais rentável a utilizar a essa hora, juntamente com F3. Neste caso, a única forma de reduzir o “excesso” de hidrogénio verde seria diminuir a quantidade proveniente de F3 nas restantes horas do dia, preferencialmente nas horas de custo superior. No entanto, como se verifica na Figura 24 isso já acontece até ao limite, pois o gasómetro atinge a sua capacidade máxima não sendo possível acumular mais hidrogénio.

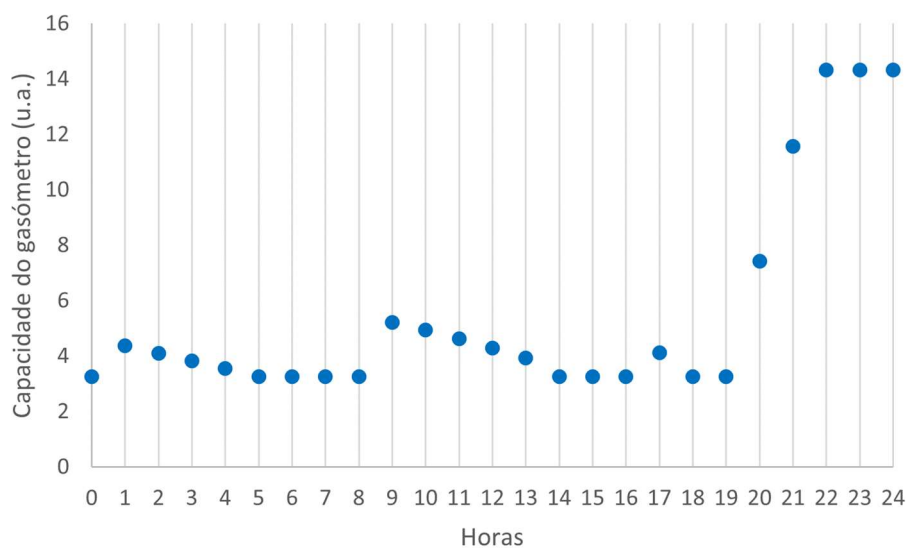


Figura 24: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso II.1.

- Caso II.2

Desta vez especificou-se como a quantidade de anilina a produzir 0,44 u.a., com as restantes condições iniciais semelhantes ao caso base. Os resultados estão representados na Figura 25 e Tabela 6.

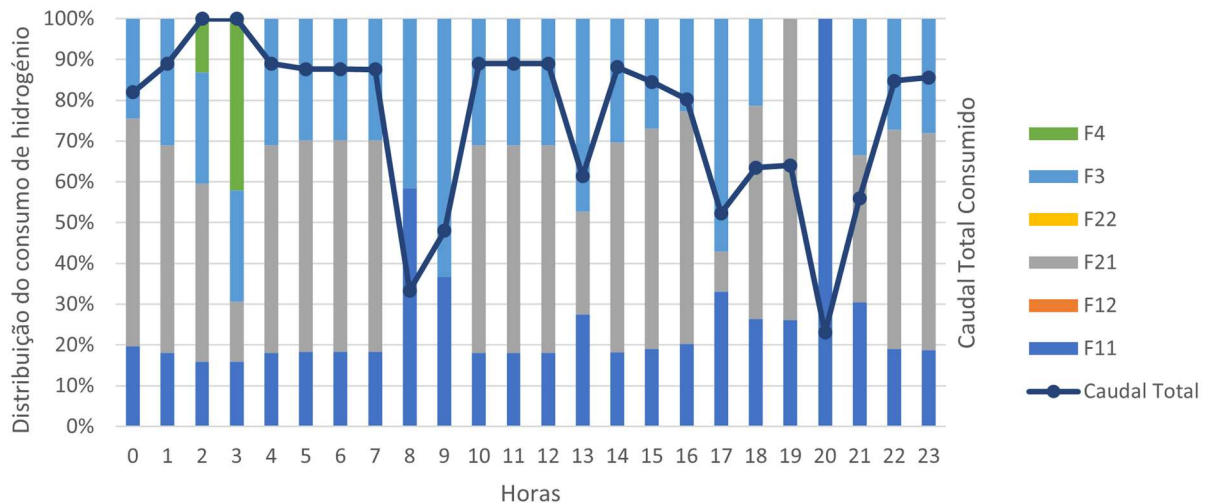


Figura 25: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso II.2.

Tabela 6: Resultados do modelo matemático - Caso II.2.

Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
15,249	34,657	0,066	0,066

Sendo a quantidade de hidrogénio necessária bastante menor em relação ao caso base, verifica-se que não foi necessário utilizar hidrogénio proveniente dos fornecedores com custos mais elevados (F12 e F22).

Tal como no caso anterior (Caso II.1), a produção de anilina não se manteve constante ao longo do dia, sendo menor a sua produção nos períodos do dia em que os custos de hidrogénio são mais elevados.

Neste caso, as necessidades de hidrogénio verde foram perfeitamente atingidas, mas houve na mesma necessidade de acumulação de hidrogénio produzido em PCA no gasómetro como se pode verificar na Figura 26.

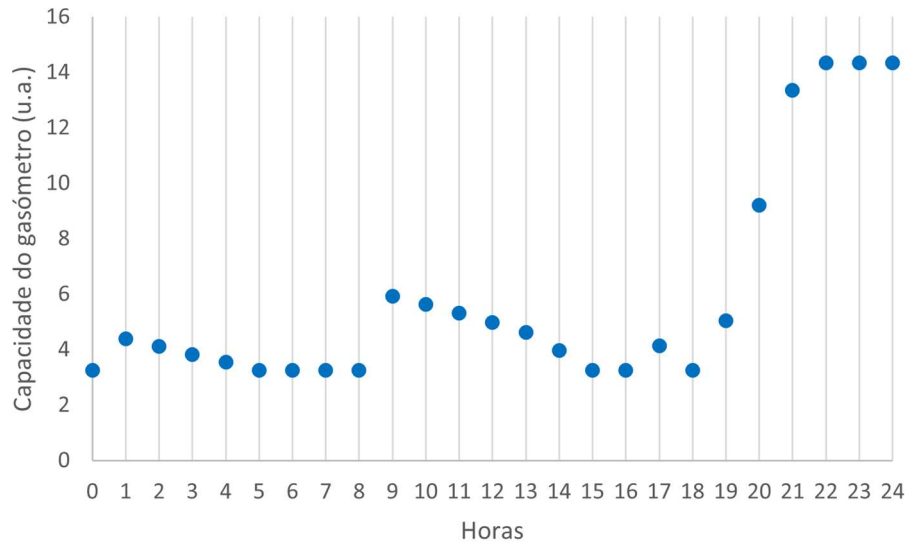


Figura 26: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso II.2.

Analisando os valores da função objetivo por unidade de anilina produzida dos dois casos é possível verificar que diminuem com a diminuição da quantidade total diária de anilina a produzir, D_d^T . Esta variação é de esperar uma vez que no Caso II.2 deixa de ser consumido hidrogénio de fornecedores com custo mais elevado (F12 e F22).

4.2.3 Caso III: Variação da anilina verde

A quantidade de anilina verde exigida é uma variável que tem grande influência na distribuição do consumo de hidrogénio.

- Caso III.1

Neste caso alterou-se a percentagem de anilina a produzir a partir de hidrogénio verde de 15 % para 25 % e as restantes condições mantiveram-se iguais às do caso base. Os resultados apresentam-se na Figura 27 e Tabela 7.

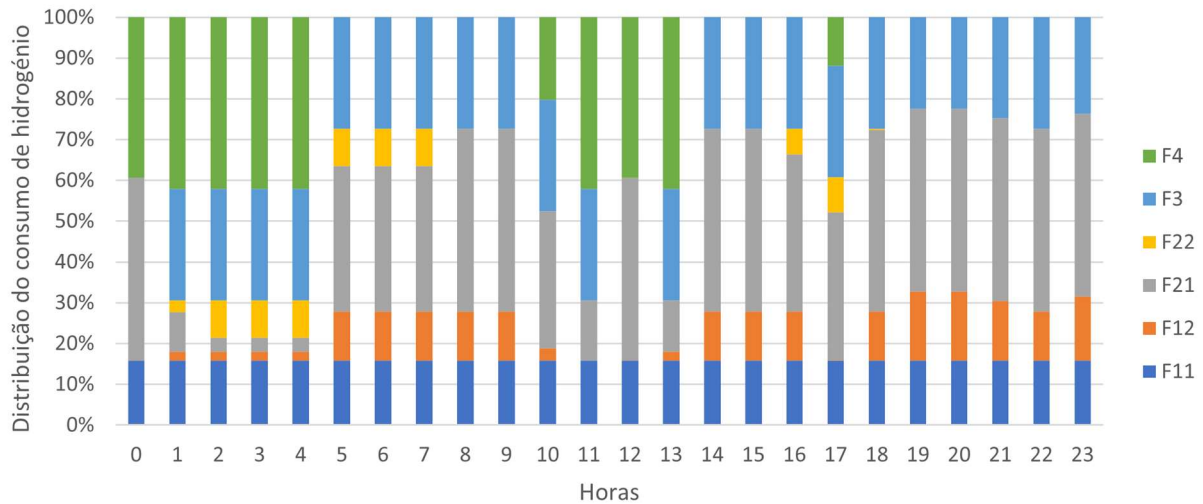


Figura 27: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso III.1.

Tabela 7: Resultados do modelo matemático - Caso III.1.

Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
28,588	47,647	0,15	0,15

Comparando estes resultados com o caso base, verificou-se que houve maior quantidade de hidrogénio a provir de F4 em detrimento do fornecedor F12 e F22, uma vez que a necessidade de hidrogénio verde é maior. Dado que este hidrogénio tem um custo mais elevado, apesar de ter sido consumido nas horas de menor custo, provocou inevitavelmente um aumento do valor da função objetivo.

- Caso III.2

A percentagem de anilina verde foi agora aumentada para 35 % e as restantes condições mantiveram-se iguais às do caso base. Os resultados apresentam-se na Figura 28 e Tabela 8.

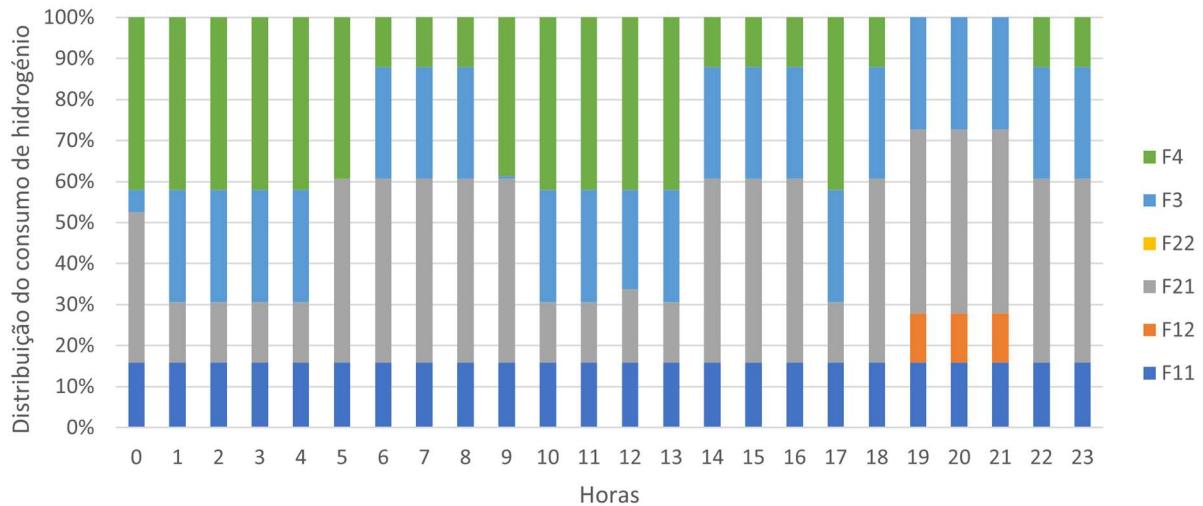


Figura 28: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso III.2.

Tabela 8: Resultados do modelo matemático - Caso III.2.

Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
35,077	58,461	0,21	0,21

Para este caso, verifica-se que a quantidade de hidrogénio verde usado é muito maior, nomeadamente o hidrogénio proveniente de F4 que é totalmente verde e permite assim satisfazer as necessidades impostas. Esta fonte apenas não é usada no período em que o seu custo apresenta os valores mais elevados do dia, entre as 19 h e as 22 h. Por outro lado, nessas horas recorre-se à fonte F12 que apresenta o menor custo nesse período.

A variação do hidrogénio acumulado no gasómetro para os Casos III.1 e III.2 é representada na Figura 29.

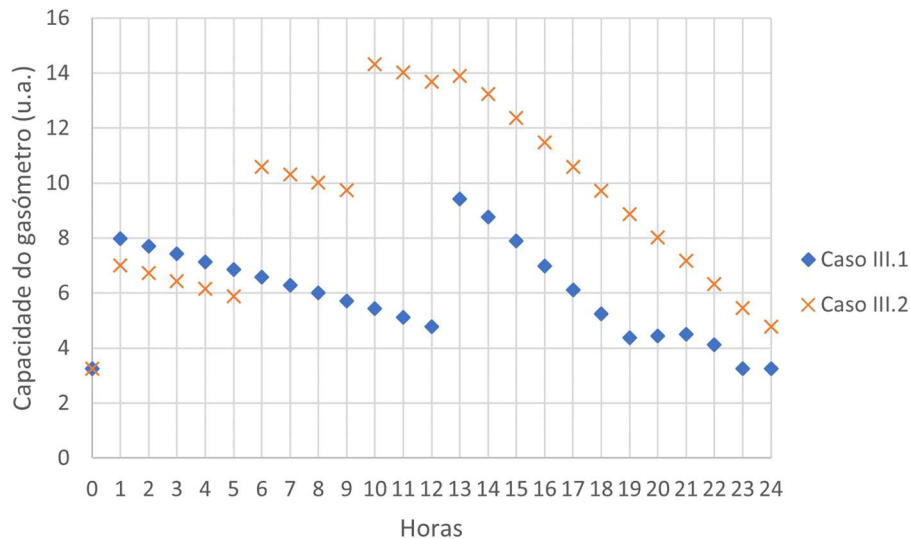


Figura 29: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso III.1 e III.2.

Ao contrário do que acontece no Caso III.1, no Caso III.2, o gasómetro no final do dia não atinge a sua capacidade mínima, permanecendo acima de 5 u.a.. Isto deve-se ao facto de que, no segundo caso, após o consumo necessário dos caudais de hidrogénio dos fornecedores F11 e F21, a quantidade total de hidrogénio proveniente de F3 não é suficiente para satisfazer as necessidades de hidrogénio verde, uma vez que apenas uma percentagem desse hidrogénio é verde. Assim, uma vez que não se pode ultrapassar a quantidade total de hidrogénio requerido, é necessário recorrer ao fornecedor F4 para satisfazer as quantidades necessárias de hidrogénio verde, sem ultrapassar a quantidade total de hidrogénio requerida. Esta opção obriga a que o gasómetro acumule o hidrogénio proveniente de PCA.

Mais uma vez, para estas condições, o valor da função objetivo aumentou e verifica-se que este aumento se deu a uma escala maior.

4.2.4 Caso IV: Variação da energia renovável

Foram estudados os dois perfis de eletricidade com origem renovável a ser usada nas eletrólises de PCA. As condições iniciais mantiveram-se iguais ao caso base com exceção dos custos, em que se aplicou o Cenário A (Subsecção 3.3.2), em que não há variação ao longo do dia para obter uma comparação mais clara.

- Caso IV.1

Neste caso foi usado o perfil típico de dia de inverno, em que a energia proveniente de fontes renováveis é claramente superior. Os resultados apresentam-se na Figura 30 e Tabela 9.

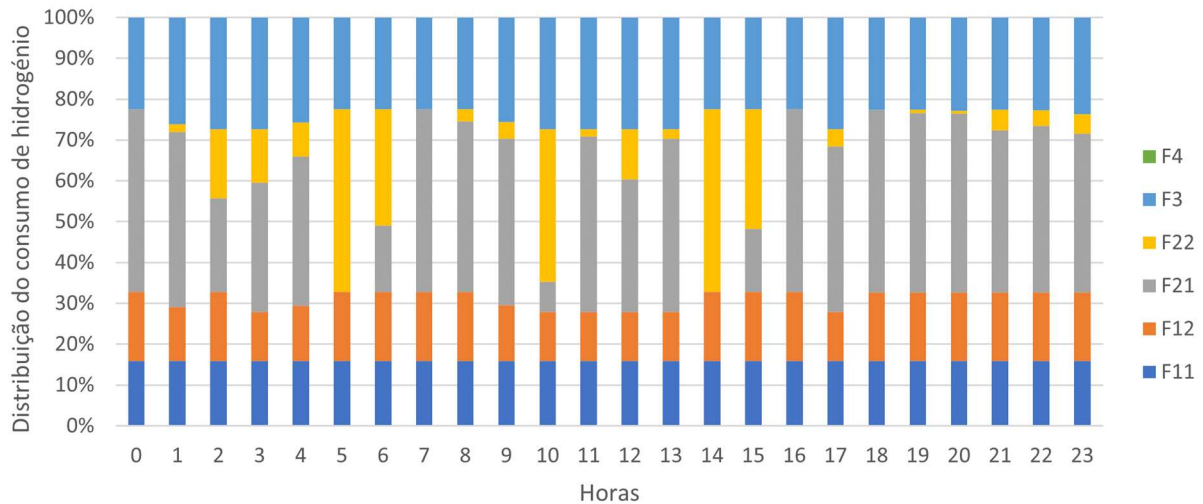


Figura 30: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso IV.1.

Tabela 9: Resultados do modelo matemático - Caso IV.1.

Fobj	Fobj / D_a^T	D_a^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
27,350	45,583	0,09	0,119

Sendo a percentagem de energia renovável usada na produção de hidrogénio de PCA superior, a quantidade de hidrogénio verde necessária é rapidamente ultrapassada sem necessidade de recorrer ao hidrogénio verde produzido por F4.

- Caso IV.2

De seguida, analisou-se os resultados usando o perfil de energia renovável típico de verão, que se encontram representados na Figura 31 e Tabela 10.

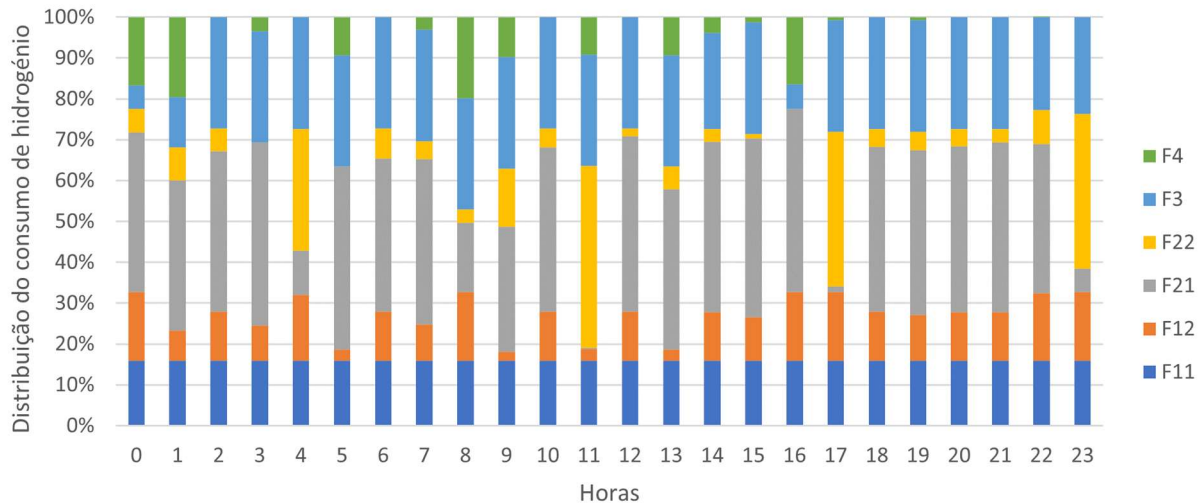


Figura 31: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso IV.2.

Tabela 10: Resultados do modelo matemático - Caso IV.2.

Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
30,393	50,655	0,09	0,09

Para um perfil em que a percentagem de eletricidade verde é mais reduzida e, consequentemente a quantidade de hidrogénio verde produzido nas eletrólises de PCA é menor, já há necessidade de recorrer ao hidrogénio produzido por F4. Por essa razão, o valor da função objetivo é maior comparativamente ao caso anterior uma vez que o hidrogénio proveniente do F4 tem um custo superior.

Na Figura 32 encontra-se representada a variação da capacidade do gasómetro para os Casos IV.1 e IV.2.

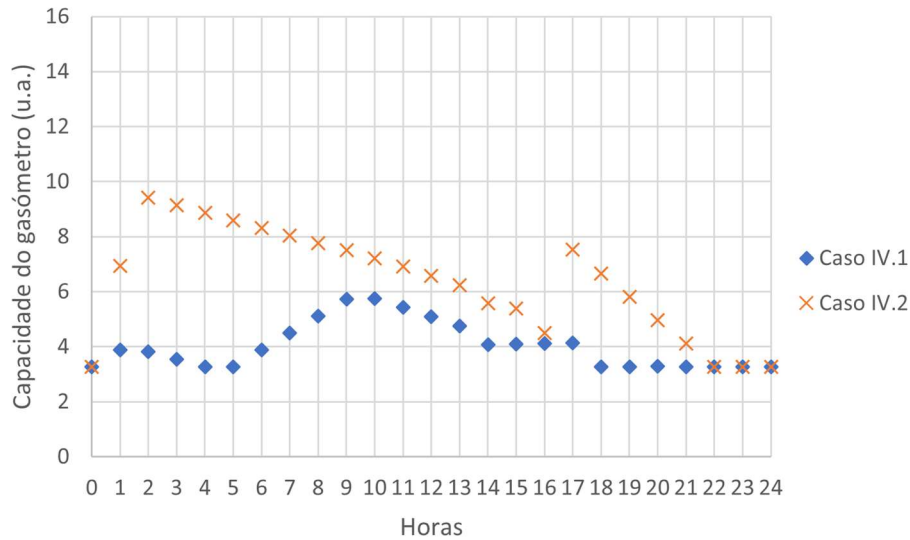


Figura 32: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso IV.1 e IV.2.

Para ambos os casos, verifica-se que é rentável usar todo o hidrogénio proveniente de PCA, pois não há acumulação no gasómetro no final do dia.

Analisando os resultados destes dois casos, verifica-se que passando do perfil de energia renovável de inverno para o de verão existe um aumento de 11 % da função objetivo para produzir uma quantidade igual ou superior à requerida de anilina verde.

4.2.5 Caso V: Variação dos custos

Foram testados os três cenários de custos descritos na Subsecção 3.3.2 para avaliar a influência destes na distribuição do hidrogénio pelos diferentes fornecedores. As condições iniciais mantiveram-se iguais ao caso base, variando apenas os cenários de custos.

Na Tabela 11 comparam-se os resultados obtidos nos três cenários. Os Casos V.1 e V.2 correspondem, respetivamente, aos casos I e IV.2 apresentados anteriormente.

Tabela 11: Resultados do modelo matemático - Caso V.1, V.2 e V.3.

Caso	Cenário de custos do hidrogénio	Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
V.1 (I)	B	25,671	42,785	0,09	0,09
V.2 (IV.2)	A	30,393	50,655	0,09	0,09
V.3	C	50,476	84,126	0,09	0,18

O perfil de consumo de hidrogénio ao longo do dia das diferentes fontes considerando o Cenário C, encontra-se representado na Figura 33.

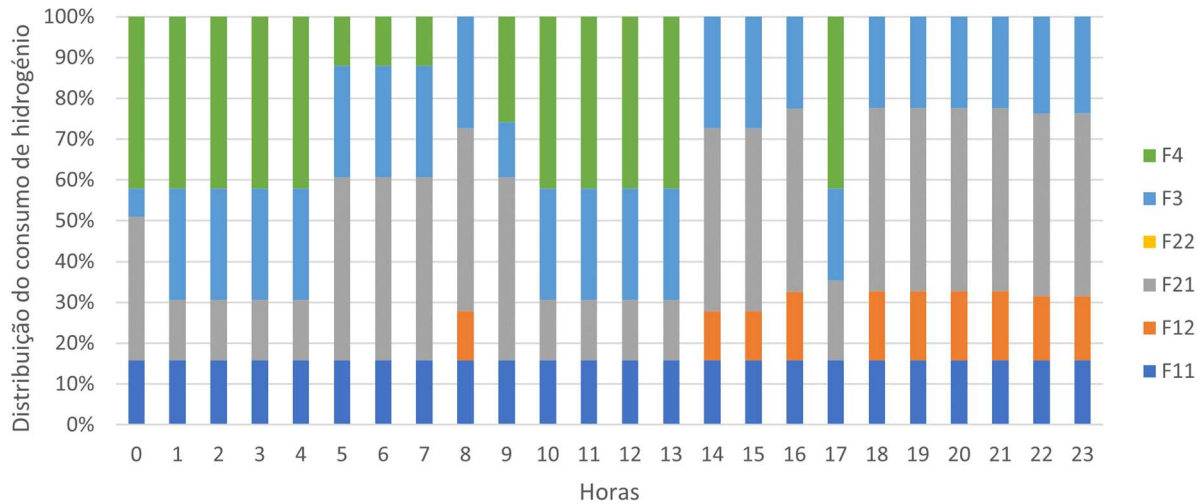


Figura 33: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso V.3.

Para custos de hidrogénio cinzento mais elevados que de hidrogénio verde, verifica-se que apenas se recorre ao hidrogénio cinzento (F12) quando os custos deste são inferiores ao do hidrogénio produzido por F4, ou seja, entre as 18 h e as 23 h, por exemplo. Com este cenário a quantidade de anilina verde produzida é bastante superior às necessidades impostas, no entanto a função objetivo tem valores superiores quando comparada com os outros cenários de custos, o que também era de esperar uma vez que este é o cenário com custos mais elevados no geral.

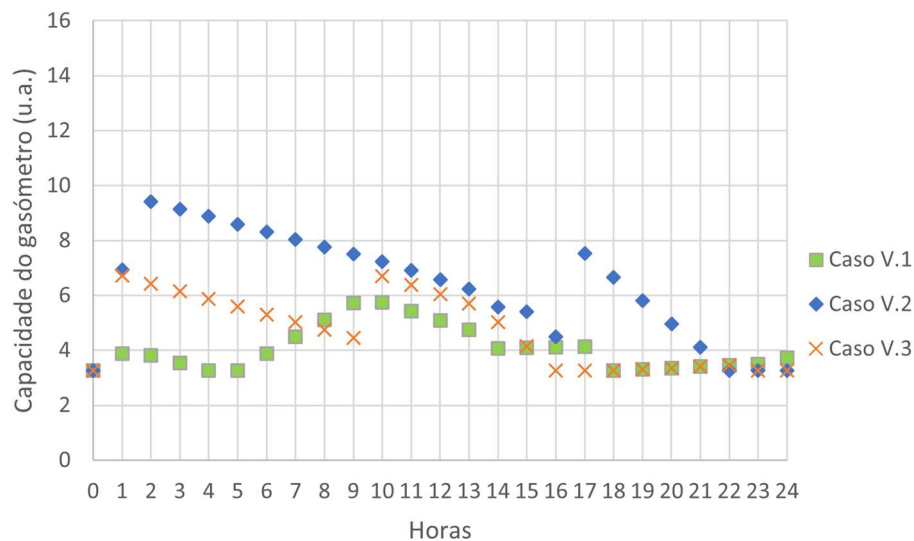


Figura 34: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso V.1, V.2 e V.3.

Para estes casos verifica-se pela Figura 34 que o gasómetro termina o dia na sua capacidade mínima, ou seja, todo o hidrogénio produzido nas eletrólises em PCA é consumido.

4.2.6 Caso VI: Capacidade do gasómetro no início do dia

A quantidade de hidrogénio existente no gasómetro no início do dia pode ter influência na escolha das fontes de hidrogénio e na redução dos custos. Assim, testaram-se cenários em que o gasómetro não está na sua capacidade mínima, como acontece no caso base. Os objetivos de produção de anilina total, anilina verde, anilina para o Cliente A são iguais ao caso base, assim como o cenário de custos e o perfil de energia renovável, variando apenas a capacidade do gasómetro ao início do dia.

Foram estudados três casos (VI.1, VI.2 e VI.3) em que os valores iniciais do gasómetro são 6, 10 e 14 u.a.. Este último diz respeito ao caso em que o gasómetro está na sua capacidade máxima. Os resultados da distribuição do hidrogénio ao longo do dia estão representados nas Figuras 35, 36 e 37 e os principais valores obtidos da solução do problema de otimização encontram-se na Tabela 12. Acrescentou-se também nesta tabela os resultados do Caso I para comparação.

Tabela 12: Resultados do modelo matemático - Caso VI.1, VI.2, VI.3. e I.

Caso	S_0 (u.a.)	Fobj	Fobj / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
VI.1	6	25,584	42,64	0,09	0,092
VI.2	10	25,540	42,567	0,09	0,093
VI.3	14	25,538	42,563	0,09	0,093
I	3	25,671	42,785	0,09	0,09

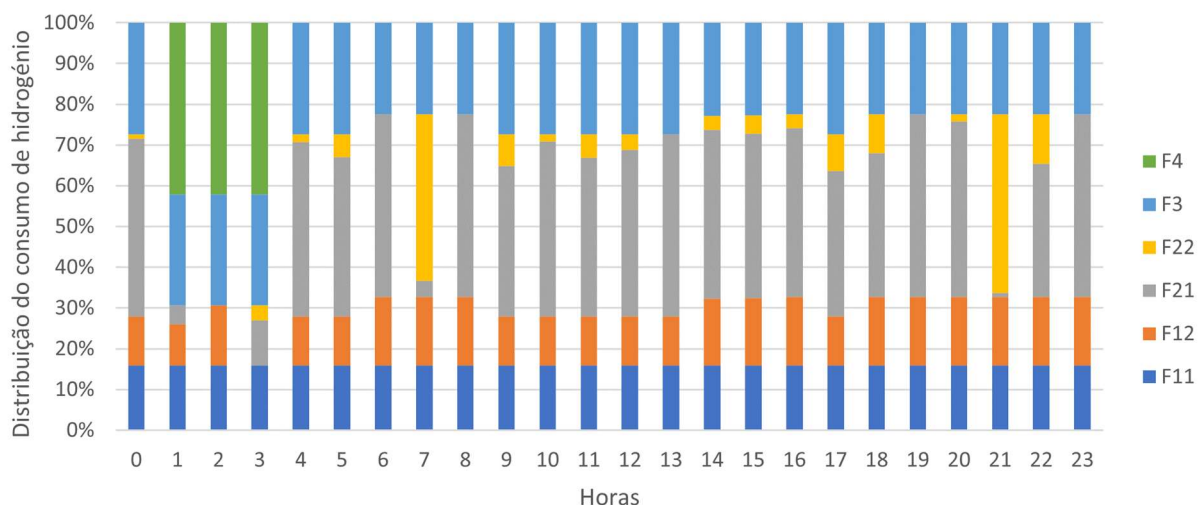


Figura 35: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VI.1.

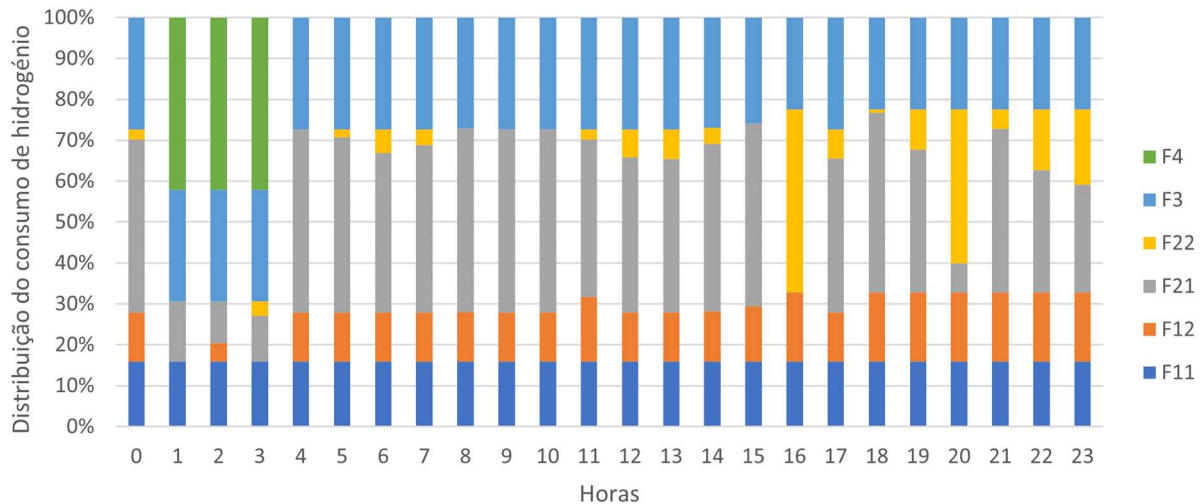


Figura 36: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VI.2.

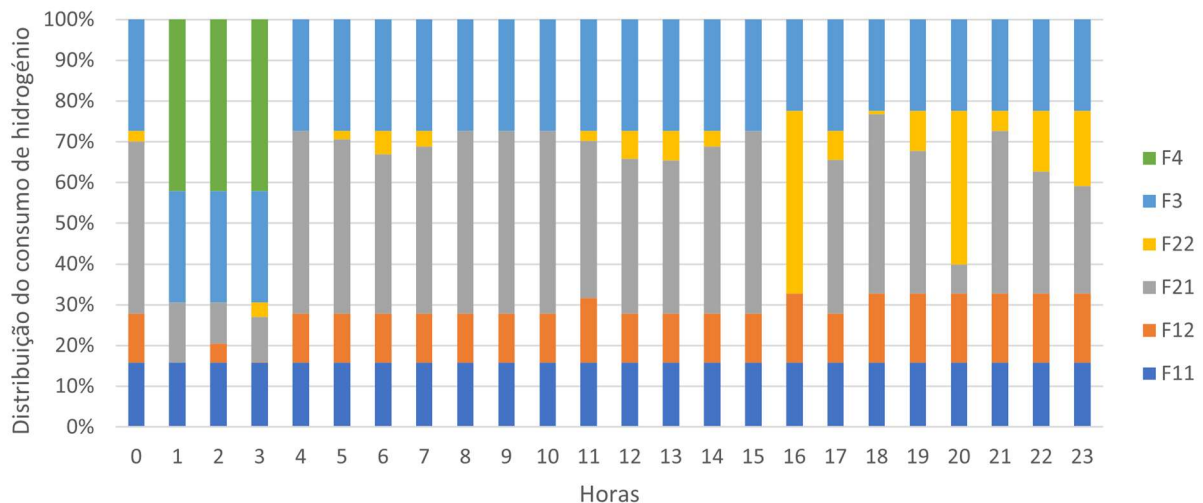


Figura 37: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VI.3.

Comparando os resultados dos Casos VI.1, VI.2 e VI.3, verifica-se que a distribuição do hidrogénio consumido é muito semelhante. Também o valor da função objetivo mantém-se praticamente igual para os 4 casos apresentados, diminuindo ligeiramente com o aumento da capacidade inicial. Isto indica que a vantagem em iniciar o dia com o gasómetro cheio é pouco significativa a nível económico.

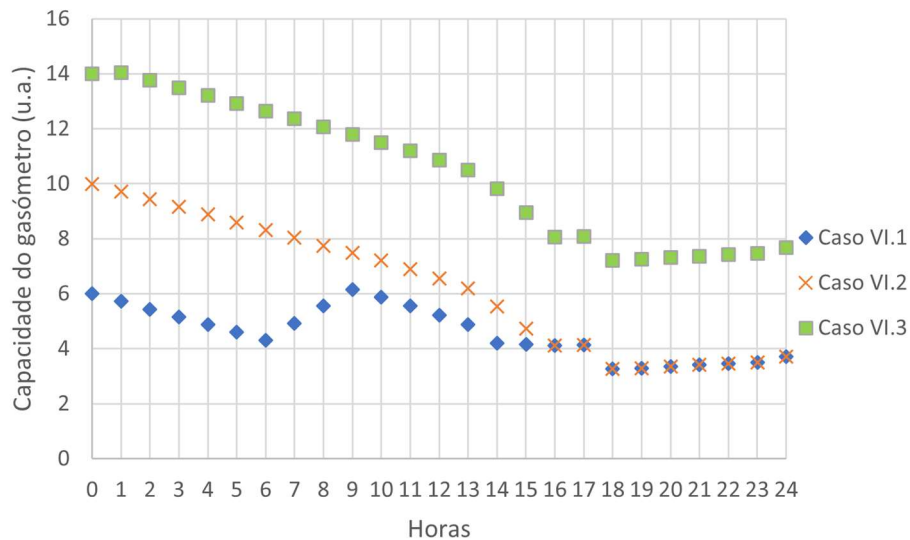


Figura 38: Variação da capacidade horária do gasómetro ao longo do dia - Caso VI.1, VI.2 e VI.3.

Pela análise da Figura 38, para o caso em que o gasómetro inicia o dia com a capacidade máxima (Caso VI.3), apesar de ser usado todo o hidrogénio proveniente de PCA, verifica-se que não é possível atingir a capacidade mínima devido à restrição horária de compressão do caudal de hidrogénio à saída do gasómetro.

4.2.7 Caso VII: Sem produção de hidrogénio em PCA

Estudou-se ainda um cenário em que as eletrólises de salmoura e ácido clorídrico estão em paragem e, por isso, não existe hidrogénio proveniente desta via, ou seja $C_{h,F3e}$ é zero ao longo do dia. Partiu-se das mesmas condições iniciais que no caso base e os resultados apresentam-se na Figura 39 e Tabela 13.

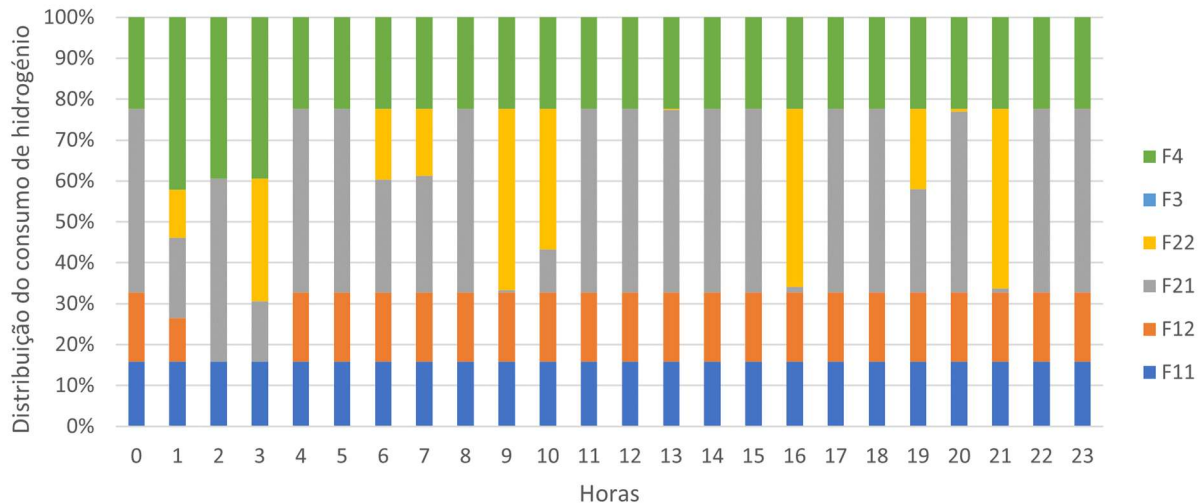


Figura 39: Distribuição do consumo de hidrogénio ao longo do dia pelos diferentes fornecedores - Caso VII.

Tabela 13: Resultados do modelo matemático - Caso VII.

Fobj	F_{obj} / D_d^T	D_d^V (u.a.)	$\sum_{h=0}^{23} D_h^V$ (u.a.)
42,190	70,317	0,09	0,148

Não havendo produção de hidrogénio nas eletrólises em PCA, o hidrogénio a ser consumido vai ter origem nas outras fontes para garantir a necessidade de produção de anilina total e verde. As fontes de hidrogénio com custos menores (F12 e F22) são usadas nos seus valores máximos, exceto nas horas em que apresentam custos mais elevados, das 1 h às 4 h. Como estas quantidades não são suficientes para produzir a anilina requerida, é necessário recorrer ao fornecedor F4 para atingir essa restrição. Por essa razão, a anilina verde produzida acaba por ficar em excesso e a função objetivo adquire um valor bastante mais elevado.

5 Conclusões

Com o objetivo de desenvolver a gestão integrada da rede de hidrogénio tendo em conta a minimização dos custos e cumprindo as restrições impostas relacionadas com a produção de anilina verde, criou-se um modelo matemático de otimização da rede de distribuição de hidrogénio da Bondalti Chemicals S.A..

A partir da análise dos dados que permitiram construir os perfis anuais de operação de hidrogénio, tanto de fornecimento como de consumo do mesmo, foi possível construir o modelo matemático incluindo valores que representam o funcionamento real das unidades da rede. Para além disso, esta análise permitiu também tomar decisões para a construção do modelo, nomeadamente excluir a unidade de síntese de HCl como um consumidor de hidrogénio, dada a pouca frequência do funcionamento da mesma.

Após a criação do modelo de otimização para minimização dos custos de hidrogénio, foram aplicadas diferentes condições com o intuito de analisar o comportamento do algoritmo através dos resultados obtidos.

Concluiu-se que a variação da anilina verde requerida é um variável que tem uma elevada influência no valor da função objetivo do modelo, uma vez que a principal fonte de hidrogénio verde, F4, para o cenário de custos estudado (B), tem um custo superior aos demais. Verificou-se também que a quantidade de energia renovável usada na produção de hidrogénio por F3 tem uma grande influência nos custos totais.

No que diz respeito à variação dos custos de hidrogénio, verifica-se que o modelo permite obter um valor de custos totais menor quando são aplicados custos variáveis ao longo do dia de acordo com o perfil de custos da eletricidade, que representa o cenário mais próximo da realidade.

Apesar de ser vantajoso iniciar o dia com o gasómetro na capacidade máxima de hidrogénio proveniente de PCA, a variação da capacidade inicial tem pouca influência nos custos finais e também na decisão da distribuição do hidrogénio pelas outras fontes.

Numa situação de paragem de uma das unidades, neste caso a paragem das eletrólises em PCA, para a mesma quantidade de anilina produzida, é possível constatar que tal implica um aumento significativo dos custos totais, uma vez que não é usado o hidrogénio de custo menor.

Este modelo permite assim estudar diversos casos relacionando diferentes necessidades de produção, diferentes percentagens de anilina verde requeridas e diferentes perfis de custos de hidrogénio de fontes externas e internas da Bondalti, dando indicações viáveis sobre a distribuição ótima do hidrogénio pela rede.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O trabalho tinha como principais objetivos a caracterização dos perfis de fornecimento e consumo de hidrogénio na rede da Bondalti e o desenvolvimento de um modelo de gestão otimizada dessa mesma rede, aplicando as características obtidas a partir da análise desses mesmos perfis. Considera-se que os objetivos foram atingidos.

6.2 Limitações e Trabalhos Futuros

Durante o desenvolvimento do modelo incluíram-se os custos de compressão do hidrogénio produzido nas eletrólises. No entanto, chegou-se à conclusão de que a contribuição deste termo para o valor final da função objetivo era pouco significativa, representando menos de 1 % dos custos totais. Adicionalmente, implicou o aparecimento de vários ótimos locais e daí uma mais difícil interpretação dos resultados obtidos e, por isso, de forma a obter resultados mais interpretáveis, estes custos não foram considerados nos casos apresentados no Capítulo 4. Para trabalhos futuros estes custos devem ser tidos em conta nas análises.

Este modelo pode ainda evoluir com a introdução de restrições de caudal de fornecimento de hidrogénio pela fonte F4 a variar horariamente consoante a energia renovável disponível para operação da unidade de eletrólise da água.

Para trabalho futuro sugere-se que os excessos de hidrogénio proveniente de PCA, situação que pode ocorrer quando o gasómetro não consegue armazenar mais hidrogénio proveniente de PCA e não há necessidade de utilização deste na fábrica de anilina, devem ser direcionados para a rede de gás natural. A possibilidade de injeção na rede de gás natural deve ser no futuro incluído no modelo de forma a ter em conta esta fonte de receita e de flexibilidade de operação.

6.3 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido ao longo do período de realização desta dissertação foi desafiante e bastante interessante quer a nível pessoal quer a nível académico. Este tema envolveu diversas áreas, contribuindo para a aquisição de novos conceitos e conhecimentos nas mesmas para além da aplicação de outros adquiridos ao longo do percurso académico.

7 Referências

- [1] "Acordo de Paris sobre alterações climáticas," <https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/climate-change/paris-agreement/>, Acedido em junho de 2023.
- [2] IEA, "Global Hydrogen Review 2021", Paris 2021, <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>.
- [3] R. Portuguesa, "EN-H2 - Estratégia Nacional para o Hidrogénio," 2020.
- [4] IEA, "Hydrogen", Paris 2022, <https://www.iea.org/reports/hydrogen>.
- [5] "Bondalti," <https://www.bondalti.com/bondalti/history>, Acedido em junho de 2023.
- [6] A. Kotchourko and T. Jordan, "1. Hydrogen Fundamentals" in *Hydrogen Safety for Energy Applications - Engineering Design, Risk Assessment, and Codes and Standards*: Elsevier, 2022.
- [7] A. Campen, K. Mondal, and T. Wiltowski, "Separation of hydrogen from syngas using a regenerative system" , *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 1, pp. 332-339, 2008.
- [8] I. K. Kapdan and F. Kargi, "Bio-hydrogen production from waste materials", *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 38, no. 5, pp. 569-582, 2006.
- [9] M. Sankir and N. D. Sankir, "1.2 Catalyst Development for the Steam Reforming Process," in *Hydrogen Production Technologies*: John Wiley & Sons, 2017.
- [10] "World Economic Forum," <https://www.weforum.org/agenda/2021/07/clean-energy-green-hydrogen/>, Acedido em junho de 2023.
- [11] "International Renewable Energy Agency," <https://www.irena.org/>, Acedido em junho de 2023.
- [12] S. Sharma and S. K. Ghoshal, "Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 1151-1158, 2015.
- [13] F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini, and D. Ferrero, "3.2 Hydrogen from Water Splitting," in *Solar Hydrogen Production - Processes, Systems and Technologies*: Elsevier, 2019.
- [14] "Hydrogen Europe," <https://hydrogeneurope.eu/>, Acedido em junho de 2023.
- [15] F. Liu and N. Zhang, "Strategy of Purifier Selection and Integration in Hydrogen Networks," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 82, no. 10, pp. 1315-1330, 2004.
- [16] S. A. van den Heever and I. E. Grossmann, "A strategy for the integration of production planning and reactive scheduling in the optimization of a hydrogen supply network," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 27, no. 12, pp. 1813-1839, 2003.
- [17] J. J. Alves and G. P. Towler, "Analysis of Refinery Hydrogen Distribution Systems," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, no. 23, pp. 5759-5769, 2002.
- [18] N. Hallale and F. Liu, "Refinery hydrogen management for clean fuels production," *Advances in Environmental Research*, vol. 6, no. 1, pp. 81-98, 2001.
- [19] D. Sarabia *et al.*, "Data reconciliation and optimal management of hydrogen networks in a petrol refinery," *Control Engineering Practice*, vol. 20, no. 4, pp. 343-354, 2012.

-
- [20] A. Almansoori and N. Shah, "Design and Operation of a Future Hydrogen Supply Chain: Snapshot Model," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, no. 6, pp. 423-438, 2006.
- [21] A. Almansoori and N. Shah, "Design and operation of a future hydrogen supply chain: Multi-period model," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 19, pp. 7883-7897, 2009.
- [22] L. Li, H. Manier, and M.-A. Manier, "Integrated optimization model for hydrogen supply chain network design and hydrogen fueling station planning," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 134, p. 106683, 2020.
- [23] H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, and J. S. Plotkin, "9.3 Aniline," in *Industrial Organic Chemicals (3rd Edition)*: John Wiley & Sons, 2013.
- [24] "REN," <https://datahub.ren.pt/pt/eletricidade/balanco-diario/>, Acedido em junho de 2023.