

Melhoria da Recuperação de Hidrogénio da Rede de
Fuel Gas

Carolina Inês Mariano Mira

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores:

Prof.^a/Dr.^a Maria Cristina de Carvalho Silva Fernandes

(Instituto Superior Técnico)

Dr. Hugo Miguel Delgado Carabineiro

(Galp Energia)

Júri

Presidente: Prof./ Dr. Henrique Aníbal Santos de Matos

Orientador: Dr. Hugo Miguel Delgado Carabineiro

Vogais: Prof.^a/Dr.^a Maria Rosinda Da Costa Ismael

Outubro 2022

"He who has a why to live can bear almost any how."

Friedrich Nietzsche

Agradecimentos

Neste intenso processo, vários são os agradecimentos a fazer. O meu profundo agradecimento e reconhecimento em particular:

ao Doutor Hugo Carabineiro pela oportunidade de estagiar na refinaria de Sines da Galp Energia, pela compreensão, pela transmissão de conhecimentos e por acreditar em mim.

à Prof. Doutora M^a Cristina Fernandes pela disponibilidade em orientar a dissertação, e pelo apoio prestado ao longo de todo o trabalho e prontidão a ajudar-me sempre que necessário.

ao Eng.^o Luís Rodrigues pelo apoio constante, pela paciência e pela disponibilidade para ensinar e discutir ideias.

a toda a equipa do departamento da Tecnologia pelo excelente ambiente de trabalho criado, apoio diário, pela partilha de conhecimento e pela amizade nesta fase tão importante da minha vida.

Finalmente, mas sem os quais nada teria sido possível, à minha família e amigos, em especial aos meus pais agradeço o apoio, a compreensão, a paciência, o encorajamento constante, e a total dedicação, não só durante a elaboração deste trabalho, mas ao longo dos últimos cinco anos.

Muito obrigada! Sem o suporte de todos não teria sido possível!

Resumo

O hidrogénio tem um papel crucial nas refinarias, permitindo o cumprimento das especificações dos seus produtos. Adicionalmente, devido à situação socioeconómico mundial atual, a racionalização de gás natural e a redução das emissões dos gases de efeito de estufa tem um impacto direto na obtenção dos lucros e no desenvolvimento das empresas.

Com o objetivo de recuperar e purificar hidrogénio de correntes que integram a rede de *fuel gas* na refinaria de Sines, permitindo a redução nas emissões de CO₂ e o consumo de matéria-prima associadas à produção *on-purpose* de hidrogénio na unidade de *Steam Methane Reformer*, foram desenvolvidas duas abordagens: a análise de diferentes tecnologias para a recuperação de hidrogénio; o desenvolvimento de um *business case* em parceria com um complexo petroquímico para tirar maior partido das correntes com olefinas cujas condições estão fora dos limites de aplicabilidade destas tecnologias.

Através do redirecionamento das correntes identificadas para uma unidade de purificação de hidrogénio (ROG PSA), é possível a recuperação de 0,8 ton/h de hidrogénio e redução de 38 kton/ano CO₂ e de 13 kton/ano, gás natural. Estimou-se um investimento total de 14M€.

Procedeu-se ainda à criação de um modelo de suporte à tomada de decisão da tecnologia mais adequada a correntes futuras, cujas condições estejam dentro do limite de aplicabilidade das tecnologias de recuperação de hidrogénio.

Palavras-chave: Rede de Hidrogénio; Rede de *Fuel Gas*; Recuperação de Hidrogénio; Dióxido de Carbono; Refinaria

Abstract

Hydrogen plays a crucial role in refineries, to meet product specifications. Additionally, due to the current global socio-economic situation, the rationalization of natural gas and the reduction of greenhouse gas emissions has a direct impact on the achievement of profits and the development of companies.

The aim of this work was recovering and purify the hydrogen from off gas streams being disposed to the fuel gas network at the Sines refinery, allowing for a reduction in CO₂ emissions and the consumption of raw materials associated with the on-purpose production of hydrogen at the Steam Methane Reformer unit. Two approaches were developed: the analysis of different technologies for hydrogen recovery; the development of a business case in partnership with a petrochemical complex to take better advantage of olefin offgases composition that are outside the limits of applicability of these technologies.

By redirecting the identified streams to a hydrogen purification unit (ROG PSA), it is possible to recover 0.8 ton/h of hydrogen and a reduction of CO₂ emissions and natural gas consumption of 38 kton/yr and 13kton/yr, respectively. A total capital investment of around 14 M€ is needed.

A model was also created to support decision-making on the most appropriate technology for future projects streams, whose conditions are within the applicability limit of hydrogen recovery technologies.

Keywords: Hydrogen Network; Fuel Gas Network; Hydrogen Recovery; Carbon Dioxide; Refinery

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Índice	IV
Lista de Figuras	VI
Lista de Tabelas	IX
Lista de Abreviaturas	XI
1. Introdução	1
1.1. Contextualização e Motivação do Problema	1
1.2. Refinaria de Sines.....	4
1.3. Objetivos e Estrutura	7
2. Estado da Arte	8
2.1. Hidrogénio	8
2.2. Processos consumidores de hidrogénio	10
2.3. Processos produtores de hidrogénio	13
2.4. Processos de purificação de hidrogénio	16
2.5. Gestão da rede de hidrogénio e da rede de <i>fuel gas</i>	20
3. Rede de hidrogénio e da rede de <i>fuel gas</i> da refinaria	23
3.1. Caracterização da situação atual da rede de hidrogénio e <i>fuel gas</i>	23
3.2. Impacto de contaminantes na rede de <i>fuel gas</i>	28
4. Estratégia para as correntes de <i>offgas</i> da refinaria	32
4.1. Objetivos	32
4.2. Análise das alternativas para a recuperação de hidrogénio	34
4.2.1. Pressupostos.....	34
4.2.2. Aplicação das tecnologias de purificação de H ₂	39
4.2.3. Modelo para a tomada de decisão da escolha do processo de purificação de H ₂	46
4.3. Proposta de integração entre refinaria de Sines e complexo petroquímico	52
4.3.1. Definição do <i>business case</i> e objetivos.....	52

4.4. Conclusões das estratégias para as correntes de <i>offgas</i> da refinaria	52
5. Conclusões e perspetivas de trabalhos futuros.....	55
Referências Bibliográficas.....	58
Anexos	62
Anexo I: Caracterização da rede de <i>fuel gas</i>	62
Propriedades da rede de hidrogénio puro e da rede de <i>fuel gas</i>	62
Variação da composição em hidrogénio dos <i>offgases</i> e purgas.....	63
Anexo II: Apoio à análise das alternativas para a recuperação de hidrogénio	64
Caracterização das misturas A e B.....	64
Propriedades do SMR com carga de gás natural	64
Condições operatórias de entrada do SMR	65
Análise de sensibilidade ao caudal para as metodologias ROG PSA, membranas-PSA e SMR.....	65
.....	

Lista de Figuras

Figura 1- Variação do preço das emissões de CO ₂ entre 2014 e 2022 na União Europeia (€/ton REF: Investing).....	2
Figura 2- Cinco principais países exportadores de gás natural em bilhões de metros cúbicos entre 2010 e 2019 a nível mundial (Knoema, 2021).....	3
Figura 3- Variação do preço do crude Brent (azul) e do gás natural (cor-de-laranja) entre 2018 e 2022 na Europa, Roterdão (Trading Review)	3
Figura 4- Layout da Refinaria de Sines.....	4
Figura 5- Principais produtores de emissões de CO ₂ na refinaria de Sines em 2021 (Galp 2022).....	5
Figura 6- Procura mundial por hidrogénio por setor em 2020 e previsões até 2050 (IEA Global Hydrogen Review 2021).....	8
Figura 7- Distribuição das principais unidades de produção de hidrogénio em refinarias a nível global em 2020 (Low-carbon hydrogen demand,2022).....	9
Figura 8- Classificação do hidrogénio consoante o processo de produção, matéria-prima e emissões de GEE (Global Energy Infrastrucuture 2021).....	10
Figura 9- Configuração típica de uma unidade de hidrotratamento [Ferreira, 2013).....	11
Figura 10- Diagrama genérico de uma refinaria. As unidades de hidrotratamento estão assinaladas a cor-de-laranja (AIChE, 2021).....	11
Figura 11- Exemplo de diagrama de uma unidade de hydrocracking (Krohne).....	12
Figura 12- Diagrama simplificado da unidade de Platforming (Process Worldwide).....	14
Figura 13- Diagrama de blocos da unidade de SMR. Adaptação de (Galp, 2022)	15
Figura 14- Diagrama do processo PSA para a recuperação de hidrogénio com 4 leitos (esquerda) (Mivechian , 2013) e enchimento dos leitos(direita) (Galp, 2022).....	18
Figura 15- Esquema do funcionamento de um processo por membranas de permeação gasosa (Richard, 2004).....	19
Figura 16- Configuração do sistema ROG PSA (Praxair & Dragomir, 2010).....	22
Figura 17- Configuração do uso de offgases como alimentação à produção de on-purpose (Praxair & Dragomir, 2010).....	22
Figura 18- Configuração do sistema integrado de recuperação e produção de on-purpose de hidrogénio (Praxair & Dragomir, 2010).....	22
Figura 19- Rede de hidrogénio de baixa (verde) e alta (azul) pureza. Adaptação de (Galp 2022).....	23
Figura 20- Diagrama simplificado da rede de fuel gas da refiaria de Sines. Adaptação de (Galp 2022).....	24
Figura 21- Distribuição dos produtores de fuel gas para o balão FF-V9 (esquerda) e FF-V31 (direita). O balão FF-V9 recebe um valor médio de 30 ton/h e o balão FF-V31 8,5 ton/h de fuel gas. O fuel gas da unidade de amina inclui as purgas de hidrogénio das unidades de hidrotratamento.....	25

Figura 22- Variação da composição em hidrogénio na rede de fuel gas: FF-V9 (esquerda) e FF-v31 (direita).	25
Figura 23- Diagrama da rede de fuel gas com os principais contaminantes identificados e os processos de remoção existentes assinalados a verde. Imagem adaptada de Cristóvão Brandão e valor médio obtidos da análise do maio de 2021 a maio de 2022. Adaptação de (Galp, 2022).	31
Figura 24- Interligação entre a rede de hidrogénio e a rede de fuel gas atuais com base nas figuras19 e 23. A azul está apresentado a rede de hidrogénio puro, a verde a rede de hidrogénio impuro e a laranja as correntes que são enviadas para a rede de fuel gas.	33
Figura 25- Representação esquemática das três metodologias aplicadas: (A) ROG PSA, (B) membranas-PSA, (C) SMR.	36
Figura 26- Custo de recuperação do hidrogénio por ton de hidrogénio recuperado para diferentes estratégias para as correntes de (A) Mistura A, (B) Mistura B, (C) Fuel Gas do Hydrocracker e (D) Offgas do HG.....	43
Figura 27- Variação do preço de energia elétrica (cenário base de 2021, -50% do preço base, e +100% preço base) nas diferentes tecnologias para a corrente D.....	45
Figura 28-Análise de sensibilidade ao preço do CO ₂ e GN face aos preços de 2021 (49,6 €/ton CO ₂ e 623 €/ton GN) para as correntes de (A) Mistura A, (B) Mistura B, (C) Fuel Gas do Hydrocracker e (D) Offgas do HG.....	46
Figura 29- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe A).	47
Figura 30- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe B).	47
Figura 31- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe C).....	47
Figura 32- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe D).	48
Figura 33- Modelo de decisão: modelo de apoio à tomada de decisão da melhor abordagem para a recuperação de hidrogénio de uma corrente.	48
Figura 34— Análise de sensibilidade do modelo ao preço da energia elétrica aplicado à corrente de Offgas do HG.....	50
Figura 35 – Análise de sensibilidade do modelo ao preço de CO ₂ aplicado à corrente de Offgas do HG...	51
Figura 36- Análise de sensibilidade do modelo ao preço de gás natural aplicado à mistura A (cima) e à corrente de Offgas do HG (baixo).....	51
Figura 37- Proposta de integração entre a rede de hidrogénio e a rede de fuel gas. A azul está representada a rede de hidrogénio puro, a verde a rede de hidrogénio impuro, a cor-de-laranja as correntes que devem ser encaminhadas para a rede de fuel gas e a amarelo a sinergia com o complexo petroquímico. As unidades a cinzento tracejado são unidades resultantes futuros projetos da Galp.	53

Figura 38- Evolução da recuperação de hidrogénio após implementação da proposta de integração da rede de hidrogénio e a rede de fuel gas.....	54
Figura 39- Evolução das emissões de CO ₂ (esquerda) e do consumo de gás natural (direita) após implementação da proposta de integração da rede de hidrogénio e a rede de fuel gas.	54
Figura A-I. 1 Variação da composição em hidrogénio das correntes (A) purga de H ₂ do HD, (B) offgas do HG, (C) purga de H ₂ do HG, (D) offgas do Platforming, (E) offgas do HC, (F) offgas do FCC, (G) tail gas da ROG PSA.	63
Figura A-II. 1- Análise de sensibilidade ao caudal para correntes de classe A em ROG PSA.	65
Figura A-II. 2- Análise de sensibilidade ao caudal para correntes de classe A em ROG PSA.	65
Figura A-II. 3- Análise de sensibilidade ao caudal para correntes de classe A em SMR.	65

Lista de Tabelas

Tabela 1- Distribuição das unidades processuais da Refinaria de Sines por Fábrica.....	5
Tabela 2- Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de hidrotratamento (Dias, 2016(Meyer, 2004 (Marques,2018).....	10
Tabela 3- Principais cargas e respetivos produtos formados numa unidade de hydrocracking (Ribeiro 2021/2022).....	12
Tabela 4- Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de Hydrocracking (Meyer, 2004) (REF: Marques,2018) (Gregório, 2015).....	13
Tabela 5- Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de platforming (Meyer, 2004)(Marques,2018).....	14
Tabela 6-Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de SMR (Meyer, 2004) (Marques,2018))(SMR Overview).....	16
Tabela 7- Comparação dos processos de produção de hidrogénio (Munier <i>et al.</i> , 2015) (Yousef et.al, 2017)(Sircar et.al,1999).....	20
Tabela 8-Pressão, caudal e composição em hidrogénio das correntes selecionadas.....	26
Tabela 9- PCI e fator de emissão das correntes selecionadas e do gás natural.....	27
Tabela 10- Principais contaminantes tipicamente encontrados na rede de fuel gas de refinaria (Galp, 2022)(Oil&Gas Journal, 2013).....	28
Tabela 11- classificação e caracterização das correntes em estudo.....	34
Tabela 12-Recuperação de hidrogénio e pureza do hidrogénio recuperado das diferentes estratégias...35	
Tabela 13-Condições operatórias das correntes de alimentação, tail gas/ rejeitado e produto para as diferentes tecnologias.....	35
Tabela 14- Poder calorífico inferior (PCI), fator de emissão, e composição volumétrica das correntes de produto para as tecnologias membrana e ROG PSA.....	35
Tabela 15- Pressupostos considerados para a previsão de custos operacionais e custos de capital dos equipamentos.....	38
Tabela 16- Preço de CO ₂ , gás natural, energia elétrica e água de refrigeração em 2021 na Península Ibérica(Galp, 2022).....	39
Tabela 17- Estimativa do número de compressores e intercoolers e o seu consumo de utilidades e o balanço às emissões de CO ₂ e ao consumo de gás natural, por ton de H ₂ recuperado para a metodologia ROG PSA.....	40
Tabela 18- Estimativa do número de compressores e intercoolers e o seu consumo de utilidades e o balanço às emissões de CO ₂ e ao consumo de gás natural, por ton de H ₂ recuperado para a metodologia Membrana-PSA.....	40

Tabela 19-Estimativa do número de compressores e intercoolers e o seu consumo de utilidades e o balanço às emissões de CO ₂ e ao consumo de gás natural, por ton de H ₂ recuperado para a metodologia SMR.	40
Tabela 20- Margem e hidrogénio recuperado por metodologia para cada corrente/mistura de correntes analisada.....	41
Tabela 21- Resultado do balanço ao SMR e rede de fuel gas em CO ₂ e gás natural (GN) para cada corrente/mistura de correntes analisada para a ROS PSA e balanço total do sistema.	44
Tabela 22- Decisão da melhor estratégia para as correntes em estudo e comparação com a previsão obtida através da ferramenta de apoio à tomada de decisão.....	53
Tabela A-I. 1- Composição média da rede de hidrogénio puro.....	62
Tabela A-I. 2- Composição media da rede de fuel gas.....	62
Tabela A-I. 3-Condições operatórias da rede de hidrogénio puro e da rede de fuel gas.	62
Tabela A-I. 4- Composição média das correntes de offgas a tratar para recuperar o hidrogénio na sua composição.....	62
Tabela A-II. 1- Propriedades calculadas para as correntes: mistura A, mistura B, offgas do Hc e offgas do HG.....	64
Tabela A-II. 2- Composição calculada das correntes: mistura A e mistura B.....	64
Tabela A-II. 3- Composição media do gás natural.	64
Tabela A-II. 4-Condições operatórias de entrada do SMR.....	65

Lista de Abreviaturas

AL	Unidade Alquilação
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
CCR	Continuous Catalyst Regeneration Reformer
CCUS	Captura e Armazenagem De Carbono
COP21	UN <i>Climate Change Conference</i>
Cp	Calor Específico A Pressão Constante
Cv	Calor Específico A Volume Constante
d	Diâmetro Ótimo Da Tubagem
EAC	<i>Equivalent Annual Cost</i>
EE	Energia Elétrica
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FCF	Free Cash Flow
FE	Fator De Emissão
FF-V31	Balão Coletor De Fuel Gas
FF-V9	Balão Coletor De Fuel Gas
FG	Fuel Gas
GEE	Gases De Efeito De Estufa
GN	Gás Natural
GNE	Gás Natural Equivalente
h	Entalpia
HC	Unidade Hydrocracker
HD	Unidade de Dessulfuração de Gasóleo Atmosférico Ligeiro
HG	Unidade de Dessulfuração de Gasóleo Pesado
HI	Unidade Steam Methane Reformer
HN	Unidade de Dessulfuração de Nafta Pesada
HR	Unidade Steam Methane Reformer
HT	Unidade de Dessulfuração de Gasolina de Cracking
HV	Unidade de Dessulfuração de Gasóleo de Vácuo
IR	Índice De Rentabilidade
LPG	Gás Liquefeito De Petróleo
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
p	Pressão
PCI	Poder Calorífico Inferior
PP	Abreviatura Da Unidade Platforming
PSA	Pressure Swing Adsorption
Q	Caudal Mássico
ROG	<i>Refinery Offgases</i>
SMR	Steam Methane Reformer
T	Temperatura
TIR	Taxa Interna De Rentabilidade
VAL	Valor Atual Líquido
X _{H2}	Composição Volumétrica Em Hidrogénio
r	Massa Volúmica

1. Introdução

1.1. Contextualização e Motivação do Problema

A crescente consciencialização pelas alterações climáticas e a constante procura por soluções e alternativas para impedir o seu avanço têm impulsionado uma crescente pressão global no mercado político, social e financeiro na indústria de Petróleo e Gás para que esta evolua em direção a um sistema energético de baixo carbono e desenvolva um novo caminho de sustentabilidade, mantendo a lucratividade e a competitividade.

Em resultado desta consciencialização nos últimos 30 anos, muitas nações decretaram novas regulamentações e iniciativas para limitar as emissões de carbono. Uma das primeiras grandes iniciativas globais para limitar as emissões de gases de efeito estufa (GEE) foi o Protocolo de Kyoto estabelecido pela Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, em 1997, cujo principal objetivo era limitar as emissões de GEE em 37 países industrializados e economias em transição. Assim, o Protocolo de Kyoto foi um precursor do Acordo de Paris. Em 2015, durante a *UN Climate Change Conference (COP21)* (Climate Change, 2022) em Paris, estiveram reunidos mais de 197 países onde foram discutidas as alterações climáticas e o seu impacto criando um acordo conhecido por *Paris Agreement* onde foi estabelecido que os países presentes se comprometiam a reduzir as emissões para limitar o aquecimento global a 1,5°C. Esse acordo inauguraria uma nova era de conscientização ambiental na produção de energia. Deste modo, este acordo reflete-se no começo do caminho para alcançar a *Net-Zero Emissions Economy* a nível mundial (History of the HPI, 2022). Em 2020 foi aprovado o *Green New Deal* da União Europeia (European Green Deal) com o objetivo ambicioso de tornar a Europa o primeiro continente neutro em termos climáticos até 2050. As políticas apresentadas no *Green New Deal* exigem a redução das emissões líquidas de GEE em pelo menos 55% até 2030 versus os níveis de 1990 (*Fit For 55*). Para alcançar uma economia circular e neutra exige mobilização de todos os setores industriais. Todas as cadeias de valor industriais, incluindo os setores intensivos em energia, terão um papel fundamental a desempenhar) (European Commission, 2022). De entre as várias políticas apresentadas nesta iniciativa destacam-se a descarbonização do setor de mobilidade, construção de uma economia de hidrogénio para a produção de energia com zero emissões de CO₂ associadas, uso de combustíveis alternativos para abastecer o transporte marítimo e ferroviário, e de fontes de energia renováveis (History of the HPI, 2022).

O cumprimento destes objetivos é uma tarefa desafiante que exige o compromisso dos governos mundiais e da indústria, juntamente com o desenvolvimento de novas tecnologias. As principais empresas petrolíferas nos EUA anunciaram metas para reduzir as emissões de CO₂ em 35%–40% até 2030 e atingir a neutralidade em carbono até 2050, metas estas que a Galp também adotou. Para atingir a meta de neutralidade de carbono, é necessário reduzir as emissões de CO₂ de *Scope 1*, *Scope 2* e *Scope 3*, nomeadamente (Galp webmail):

- Emissões diretas (A1, *scope 1*): podem ser controladas diretamente pela Empresa e dizem respeito a emissões devido a consumos de combustível em instalações próprias. Incluem as emissões associadas aos fornos, geradores de calor ou vapor, carros da organização.
- Emissões indiretas (A2, *scope 2*): são consequência da atividade da empresa, mas utilizam recursos de outra organização. Por exemplo, a utilização de eletricidade da rede ou o uso de calor ou vapor produzidos em instalações não-próprias.
- Emissões indiretas (A3, *scope 3*): emissões devidas a consumos de combustível em instalações não-próprias da empresa, como as emissões provenientes de carros alugados, aviões, incineração de resíduos, atividades logísticas e serviços.

Em consequência desta consciencialização ambiental, o preço associado às emissões de CO₂ têm tido um crescimento exponencial. A figura 1 representa a variação dos preços das emissões de CO₂ em €/kton CO₂ entre 2014 e 2022 na União Europeia. Se até 2018, o preço das emissões era aproximadamente constante e igual a 15€/kton CO₂, atualmente atinge valores históricos, acima dos 70 €/kton CO₂. Segundo o levantamento de dados efetuado pela IHS Markit (IHS Markit, 2022), prevê-se que preço médio global do carbono precisará atinja 124,35 €/kton (131,39 US \$/kton) até 2030 e 200,50 €/kton (211,86 US\$/kton) até 2050 para incentivar a descarbonização e atingir a meta proposta no *Paris Agreement*.



Figura 1- Variação do preço das emissões de CO₂ entre 2014 e 2022 na União Europeia (€/ton)
REF: Investing).

No entanto, não são apenas fatores ambientais que afetam o mercado das *commodities*. A invasão russa na Ucrânia em fevereiro de 2022 levou à distorção do mercado de várias *commodities*, como por exemplo o mercado do gás natural (S&O Global, Commodity Insights 2022). Este evento criou incerteza de longo prazo sobre as perspectivas para o mercado de gás natural, particularmente em mercados emergentes, onde se espera que desempenhe um papel central na transição energética (IEA, Gas Market Report, 2022)(IEA. Global Hydrogen Review, 2021).

Como é possível observar pela figura 2, entre 2010 e 2019, a Rússia foi o maior exportador de gás natural a nível mundial. O preço do gás natural, que até o início de 2021 tinha uma evolução idêntica ao preço do Brent (figura 3 (Knoema, 2021)) após o começo deste evento político teve um elevado aumento nos preços, levando à diminuição da procura do mesmo e ao aumento da procura por combustíveis e matérias-primas alternativos ao seu uso. A TotalEnergies anunciou que os custos em energia nas suas instalações de refinação quadruplicaram para US\$ 20-US\$ 25/mt e a empresa norte-americana de downstream Phillips estimou a vantagem para as refinarias americanas sobre as empresas europeias devido aos preços do gás natural em US\$ 10 a US\$ 12 por barril de produção. Assim, na sequência do aumento do preço do gás natural, também as refinarias europeias tiveram de adotaram medidas a curto/médio prazo para reduzir o consumo de gás natural, sem afetar capacidade e qualidade de produção (S&O Global, Commodity Insights2022)

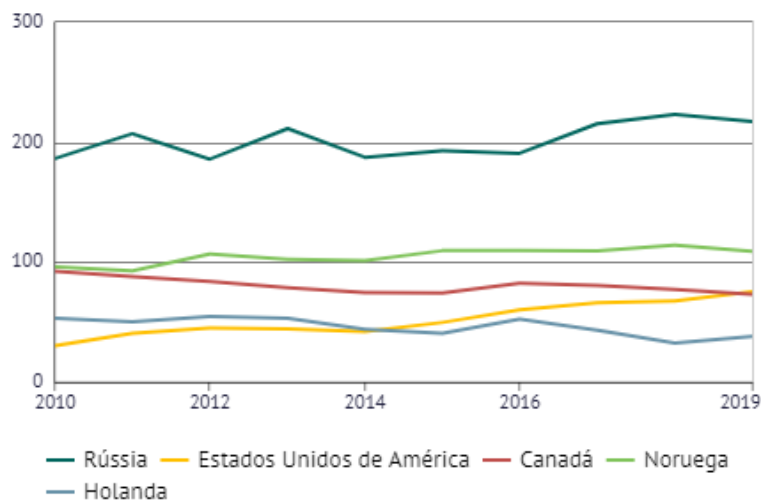


Figura 2- Cinco principais países exportadores de gás natural em bilhões de metros cúbicos entre 2010 e 2019 a nível mundial (Knoema, 2021).



Figura 3- Variação do preço do crude Brent (azul) e do gás natural (cor-de-laranja) entre 2018 e 2022 na Europa, Roterdão (Trading Review)

1.2. Refinaria de Sines

A refinação de crude, ou petróleo bruto, conheceu a sua grande expansão no decorrer da segunda metade do século XIX, nos Estados Unidos da América, durante a Revolução Industrial. A primeira refinaria em Portugal, do então grupo SACOR, localizava-se em Cabo Ruivo e arrancou em 1961, posteriormente arrancaria a refinaria de Matosinhos em 1969 e o complexo industrial de Sines em 1971. Em 1976 foi criada a marca Galp. Desde 2021, a Galp possui a única refinaria em funcionamento em Portugal, localizada em Sines, e também opera múltiplos terminais marítimos e parques de armazenamento na Península Ibérica (Galp webpage, 2022).

A refinaria de Sines tem uma capacidade de destilação de aproximadamente 226 kbpd e é um ativo essencial para a economia portuguesa. A complexidade e capacidade de conversão, com um total de 34 unidades processuais, bem como a sua localização costeira estratégica e a infraestrutura portuária de águas profundas em Sines, para o abastecimento de petróleo bruto e para a exportação de produtos refinados, tornam esta refinaria altamente competitiva. As unidades processuais da refinaria estão divididas em três fábricas: Fábrica I, Fábrica II e Fábrica III, representadas a azul, vermelho e verde, respetivamente, na figura 4. As unidades processuais que fazem parte de cada uma das fábricas estão resumidas na tabela 1. A restante área consiste na fábrica de utilidades, na zona de armazenamento e a unidade de pré-tratamento de águas residuais. [REF Galp 2022]

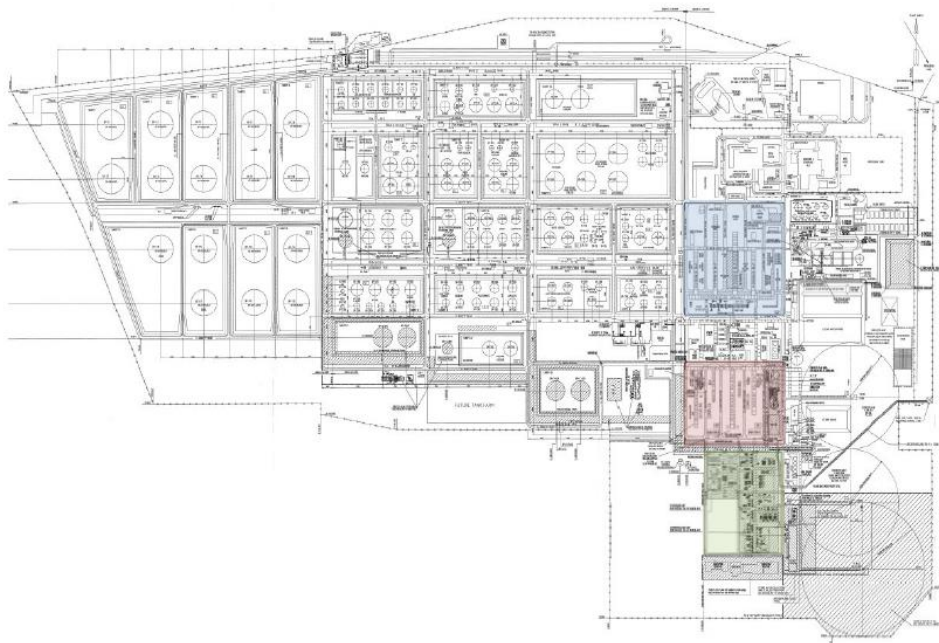


Figura 4- Layout da Refinaria de Sines.

Tabela 1- Distribuição das unidades processuais da Refinaria de Sines por Fábrica.

Fábrica	Unidades Processuais
Fábrica I	Destilação atmosférica, fracionamento de frações leves, destilação a vácuo I, recuperação de enxofre, Merox (LPG, iC5, nafta leve de destilação direta, querosene), <i>platforming</i> , hidrotratamento de nafta pesada de destilação direta, hidrotratamento de gasóleo leve de destilação direta, de gasóleo pesado de destilação direta e de gasóleo de vácuo, <i>splitter</i> de LPG, tratamento de gás amina e <i>steam-methane reforming</i> .
Fábrica II	Destilação a vácuo II, <i>visbreaking</i> , FCC, alquilação, recuperação de enxofre, hidrotratamento de nafta de FCC, tratamento de amina de LPG, tratamento de gás de amina, <i>splitter</i> de LPG, Merox (LPG), Hydrosom e desbutanizadora.
Fábrica III	<i>Hydrocracking</i> , <i>splitter</i> de LPG, tratamento de amina de LPG, tratamento de gás de amina, recuperação de enxofre e <i>steam methane reforming</i> .

De entre os produtos produzidos pela refinaria de Sines destacam-se gasóleo e a gasolina, representando 38% e 26%, respetivamente da produção em 2021. Para além destes produtos, a refinaria também exporta como produtos finais de jet, LPG, óleo combustível pesado, nafta, hidrogénio e enxofre.

A figura 5 representa o total das emissões de CO₂ em 2021 na refinaria de Sines (cerca de 2280 kton/ano, *scope 1*) e é possível verificar que a segunda maior fonte de emissões, representando 23% das emissões, são as unidades de produção *on-purpose* de hidrogénio (HR e HI), precedidas da chaminé principal.

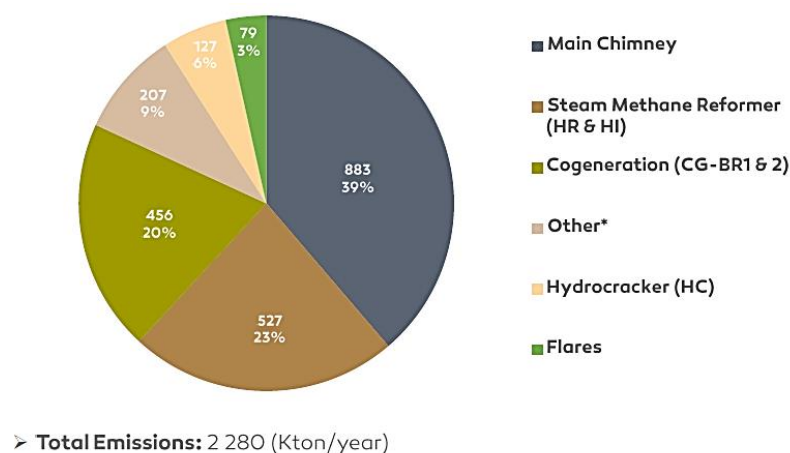


Figura 5- Principais produtores de emissões de CO₂ na refinaria de Sines em 2021 (Galp 2022).

Resultante da crescente preocupação pelo combate às alterações climáticas, a Galp pretende transformar a refinaria de Sines num parque de energia verde até 2030, melhorando a sua eficiência energética e reduzindo a sua pegada de carbono através da otimização das unidades processuais e instalação de novos projetos. Neste sentido, foi anunciado pela empresa o objetivo de redução em 2030 de 40% das emissões absolutas das operações (emissões de âmbito 1 e 2) face a 2017, de 40% da intensidade carbónica da produção e de 20% da intensidade carbónica de todas as vendas *downstream*.

Estas metas fazem parte da ambição da Galp de atingir as *Net Zero Emissions* (emissões de âmbitos 1, 2 e 3) até 2050. De entre os novos projetos para a concretização destas metas destacam-se a produção de hidrogénio verde e a captura de carbono. A instalação de uma unidade de produção de H₂ verde para autoconsumo nas unidades de processamento presentes na Refinaria de Sines através da tecnologia de eletrólise com capacidade total de 2,0 MW e com uma produção média estimada de 276 ton/ano, tem como objetivo a redução média das emissões de GEE estimadas de 3568 ton CO₂eq/ano. O projeto de captura, utilização e armazenagem de carbono (CCUS) permitirá não só reduzir as emissões de CO₂eq, bem como o desenvolvimento de outros projetos e áreas de interesse como a utilização de CO₂ como matéria-prima em processos industriais ou desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e competitivas para a separação de CO₂/CH₄. (Galp webpage, 2022)

1.3. Objetivos e Estrutura

No mundo atual onde os mercados estão cada vez mais competitivos, a importância de utilizar ferramentas que permitam às empresas maximizar seus lucros é muito importante, ainda para mais num cenário socioeconómico como o apresentado anteriormente, em que a racionalização do gás natural tem um peso acrescido para a obtenção dos lucros e a redução das emissões dos gases de efeito de estufa tem um impacto direto no desenvolvimento das empresas e na estabilização da sua posição no mercado. Neste sentido, o trabalho centrou-se no desenvolvimento de estratégias para a recuperação e purificação de hidrogénio da rede de *fuel gas* na refinaria de Sines da empresa Galp Energia, permitindo a redução nas emissões de CO₂ e no consumo de matéria-prima associadas à produção *on-purpose* de hidrogénio na unidade de *Steam Methane Reformer*, HR.

Com este objetivo, após a análise dos consumidores e produtores de hidrogénio existentes na refinaria de Sines, assim como das tecnologias e estratégias de recuperação de hidrogénio presentes no mercado (capítulo 2), efetuou-se a caracterização da rede de hidrogénio e da rede de fuel gás atuais da refinaria, permitindo assim a identificação de nove correntes com hidrogénio na sua composição e com interesse a ser recuperado, que se classificaram em cinco classes distintas (capítulo 3). Após a identificação destas correntes foi possível no capítulo 4 desenvolver duas metodologias distintas para a recuperação do hidrogénio e, conseqüentemente, a redução nas emissões de CO₂ e no consumo de matéria-prima associadas à produção *on-purpose* de hidrogénio, nomeadamente a análise das alternativas para a recuperação de hidrogénio e criação de um modelo de suporte à tomada de decisão da tecnologia mais adequada a cada corrente ou conjunto de correntes, cujas condições estejam dentro do limite de aplicabilidade das tecnologias de recuperação de hidrogénio, e o desenvolvimento de um business case em parceria com uma empresa de petroquímica, e, assim, apresentar uma proposta de integração da rede de hidrogénio e da rede de fuel gás. As conclusões deste estudo e perspetivas de trabalhos futuros estão apresentadas no capítulo 5.

De notar que o presente trabalho está enquadrado na estratégia futura da Galp e, como tal, tem em conta instalação de duas novas unidades: HVO e Sponge Absorber.

O presente trabalho foi realizado no âmbito de um Estágio Curricular de 6 meses, com a finalidade da escrita de uma Dissertação de Mestrado conferente do Grau de Engenharia Química.

2. Estado da Arte

2.1. Hidrogénio

O “hidrogénio de baixo carbono” desempenhará um papel fundamental para cumprimento das metas propostas pelo Green Deal e atingir a *Net-Zero Emissions Economy* como combustível, especificamente, na produção de combustíveis renováveis, biocombustíveis e e-fuels. Prevê-se que num mundo descarbonizado, a procura por hidrogénio aumente de 6 a 10 vezes a procura atual. A Commodity Insights Analytics (S&O Global, Commodity Insights2022) prevê que a procura global de hidrogénio atinja 249 milhões de toneladas em 2050, liderada por novos usos na indústria, transporte e armazenamento de energia. A eletrólise gerará 67% do hidrogénio para dar resposta a esta procura, ou 167 milhões de toneladas, enquanto 18% terá origem em combustíveis fósseis e 15% em combustíveis fósseis com CCS (*Carbon Capture and Storage*) (IEA Global Hydrogen Review 2021).

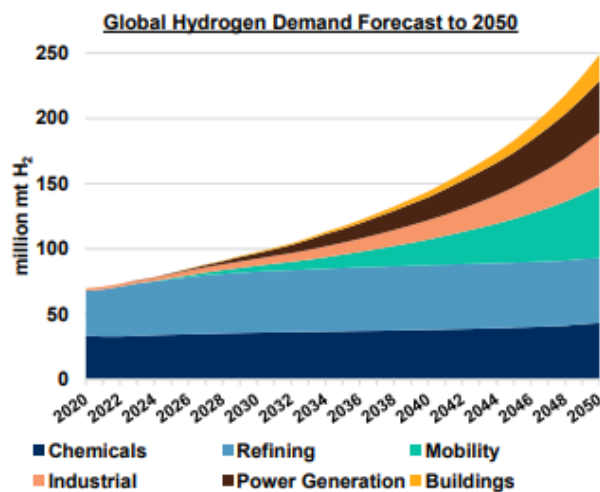


Figura 6- Procura mundial por hidrogénio por setor em 2020 e previsões até 2050 (IEA Global Hydrogen Review 2021).

Atualmente, as refinarias de crude são um dos maiores mercados de hidrogénio, seguido do mercado de produção de amónia, e corresponde a cerca de 32 Mton/ano ou 30-35% da procura global de hidrogénio em 2020 (figura 6), sendo os processos de hidrotreatamento e *hydrocracking* os seus principais consumidores. A produção *on-purpose* de hidrogénio corresponde a 30% da produção de hidrogénio em refinarias.

Da análise de (IEA Global Hydrogen Review 2021) constata-se que em 2020 foram produzidas aproximadamente 90 Mton de hidrogénio das quais 80% foram produzidos a partir de combustíveis fósseis; o restante hidrogénio foi produzido essencialmente através de gases residuais de refinarias e da indústria petroquímica. Em 2020 mais de 65% do hidrogénio utilizado nas refinarias provém de hidrogénio produzida como subproduto de *reformers* catalíticos e *crackers* de etileno (figura 7), e a produção deste é improvável que seja substituída por hidrogénio de baixo carbono, pois afetaria a capacidade de produção das empresas. De notar que o ano de 2020 corresponde ao de forte impacto na economia

devido à pandemia de Covid19, levando à tomada de decisões de gestão das empresas para baixar o regime das unidades. Apesar do uso de hidrogénio como combustível ter baixas ou zero emissões de GEE associadas, os seus principais processos de produção estão associados a uma elevada quantidade de emissões de carbono, pelo que em 2020 resultou em quase 900 Mton CO₂ emitidos na produção de hidrogénio.

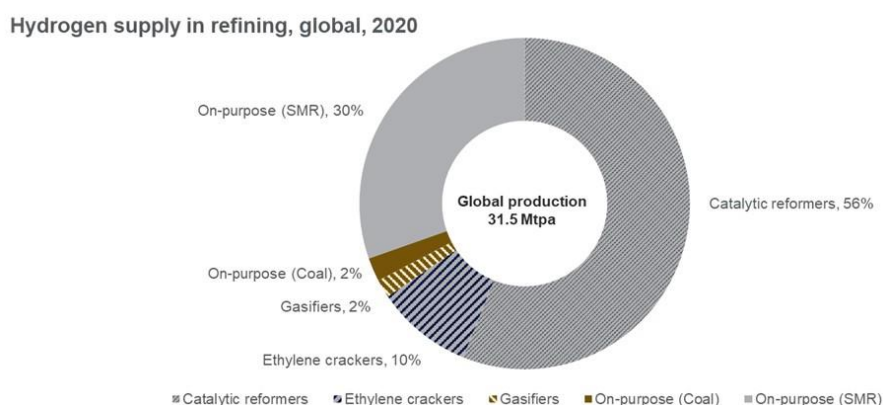


Figura 7- Distribuição das principais unidades de produção de hidrogénio em refinarias a nível global em 2020 (*Low-carbon hydrogen demand,2022*).

Apesar da utilização do hidrogénio não ter emissões de GEE associadas, nem todo o hidrogénio produzido é considerado “hidrogénio de baixo carbono” devido às emissões associadas ao seu método de produção. A *UK Low Carbon Hydrogen Standard* define que o hidrogénio para ser considerado como “hidrogénio de baixo carbono” este é obrigado a atender uma intensidade de emissões de GEE de 20g CO_{2eq}/MJ_{LHV} de hidrogénio produzido ou menos (*UK Low Carbon Hydrogen Standard,2022*). Como o hidrogénio pode ser produzido através de uma variedade de processos e estes estão associadas a uma ampla gama de emissões, dependendo da tecnologia e da fonte de energia utilizada e, que por sua vez têm diferentes implicações de custos e requisitos de materiais, foi definida uma classificação ao hidrogénio por cores associadas de acordo com o seu processo de produção. Assim, o hidrogénio cinzento e azul são produzidos através de combustíveis fósseis através de um processo de *reforming* e diferem na medida em que ao processo de produção de hidrogénio azul está associado um processo de captura e armazenamento de CO₂ e, por isso, tem associado menores emissões de GEE. O hidrogénio verde é o hidrogénio produzido através de energia renovável através da eletrólise da água e tem associado ao seu processo de produção uma redução nas emissões de GEE de cerca de >60-70% face ao processo de produção de hidrogénio cinzento. Para além destas classificações existe ainda o hidrogénio vermelho, amarelo, branco, castanho, etc. (figura 8 (*Global Energy Infrastructure 2021*)). O presente trabalho terá foco no hidrogénio cinzento.

	Terminology	Technology	Feedstock/ Electricity source	GHG footprint*
PRODUCTION VIA ELECTRICITY	Green Hydrogen	Electrolysis	Wind Solar Hydro Geothermal Tidal	Minimal
	Purple/Pink Hydrogen		Nuclear	
	Yellow Hydrogen		Mixed-origin grid energy	Medium
PRODUCTION VIA FOSSIL FUELS	Blue Hydrogen	Natural gas reforming + CCUS Gasification + CCUS	Natural gas coal	Low
	Turquoise Hydrogen	Pyrolysis	Natural gas	Solid carbon (by-product)
	Grey Hydrogen	Natural gas reforming		Medium
	Brown Hydrogen	Gasification	Brown coal (lignite)	High
	Black Hydrogen		Black coal	

*GHG footprint given as a general guide but it is accepted that each category can be higher in some cases.

Figura 8- Classificação do hidrogénio consoante o processo de produção, matéria-prima e emissões de GEE (Global Energy Infrastructure 2021).

2.2. Processos consumidores de hidrogénio

Tipicamente em refinarias de petróleo de *deep conversion*, os principais consumidores de hidrogénio são as unidades de hydrocracking e hidrotratamento, como é o caso da refinaria de Sines.

As unidades de hidrotratamento são responsáveis por remover o enxofre, oxigénio, azoto e metais provenientes do crude e de matérias-primas não fósseis para coprocessamento, a fim de tratar produtos intermédios que podem ser incorporados no pool de produto acabado, com o objetivo de atingir a especificação de qualidade de um *grade* comercial (como a gasolina 95 ou 98), ou podem ser reprocessados numa unidade a jusante. Durante a operação destas unidades coexistem as seguintes reações: hidrodessulfuração, desnitrificação, hidrodessoxigenação, hidrodessmetalização, hidrodessaromatização, hidrodessalogenação e hidrogenação de olefinas (Dias, 2016)(Meyer, 2004).

Numa refinaria o hidrotratamento é aplicado como pré-tratamento, etapa onde se procede ao tratamento das cargas aos processos de conversão, tal como *reforming* catalítico, *cracking* catalítico e hydrocracking, ou como pós-tratamento, etapa com objetivo de obter as especificações dos produtos finais dentro das normas regulamentadas. A figura seguinte exemplifica uma configuração típica para uma unidade de hidrotratamento (Ferreira, 2013)(Meyer, 2004).

Tabela 2- Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de hidrotratamento (Dias, 2016(Meyer, 2004 (Marques,2018).

Condições Operatórias da unidade de Hidrotratamento	
Pressão (bar)	7-180
Temperatura (°C)	140-375
Tipo de Reator	Leito Fixo
Características do catalisador	Catalisador metálico (contém óxido de cobalto ou molibdénio)

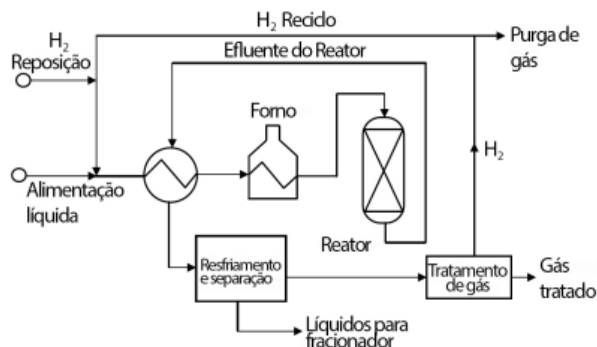


Figura 9- Configuração típica de uma unidade de hidrotreamento [Ferreira, 2013].

O aparelho refinador da refinaria de Sines dispõe de unidades de tratamento de nafta (HN), de gasóleo de vácuo (HV) e de destilados médios, (HD e HG para o tratamento de gasóleo ligeiro e gasóleo pesado, respetivamente) (Galp 2022). O consumo de hidrogénio em cada unidade de hidrotreamento depende da composição e qualidade da alimentação da unidade, ou seja, alimentações com elevado teor em enxofre, por exemplo, necessita de um elevado consumo de hidrogénio. Neste sentido, diferentes unidades de hidrotreamento têm diferentes exigências em relação à quantidade e ao grau de pureza do hidrogénio que necessitam para o seu funcionamento. A figura seguinte demonstra uma representação genérica de uma refinaria cujas unidades de hidrotreamento estão representadas a cor-de-laranja.

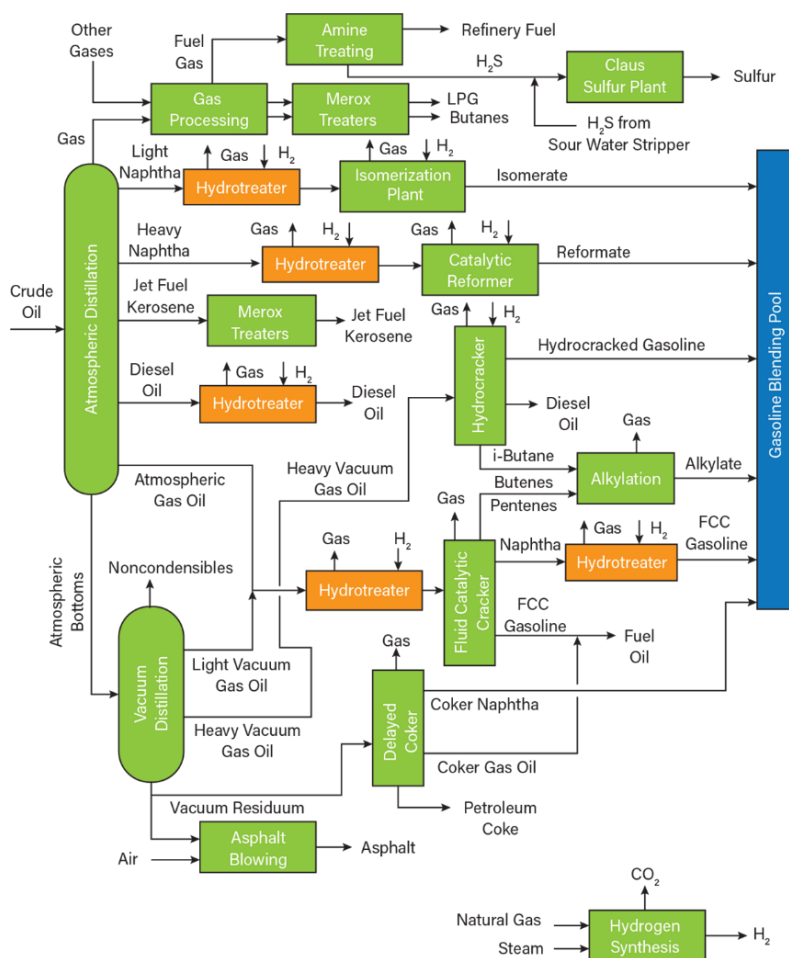


Figura 10- Diagrama genérico de uma refinaria. As unidades de hidrotreamento estão assinaladas a cor-de-laranja (AIChE, 2021).

Hydrocracking é um processo de hidrogenação catalítico, que converte moléculas com maior peso molecular em moléculas mais leves e, conseqüentemente, com maior valor comercial. As unidades de hydrocracking tipicamente recebem como matéria-prima gasóleos *straight-run*, gasóleos de vácuo, fração pesada do FCC, gasóleos de coke, e outras matérias-primas com pontos de ebulição semelhantes para produzir gases leves, gasolina ou nafta leve/pesada, destilados médios (*jet* e gasóleo) e óleo não convertido (“*undonverted oil*”), que podem ser usados como matéria-prima para outras unidades como o FCC, por exemplo. A tabela seguinte apresenta cargas e produtos típicos de uma unidade de hydrocracking (Meyer, 2004).

Tabela 3- Principais cargas e respetivos produtos formados numa unidade de hydrocracking (Ribeiro 2021/2022).

Cargas	Produtos
Nafta	LPG
Querosene	Nafta
Gasóleo	Gasolina e jet
Vacuum gas oil (VGO)	Destilados medios (<i>jet</i> e gasóleo) e resíduo usado como alimentação ao FCC ou no fabrico de lubrificantes
Resíduo atmosférico e de vácuo	
Frações do FCC, coking, visbreaking, etc.	Nafta e destilados médios

Os principais produtos da unidade de hydrocracking são o LPG, nafta leve e pesada estabilizadas, *jet* e gasóleo. A unidade inclui seções de fracionamento, de recuperação *light ends*, de tratamento de fuel gas com amina e respetiva regeneração e compressão do hidrogénio de *make-up* (Meyer, 2004). A figura 11 representa o diagrama genérico de uma unidade de hydrocracking.

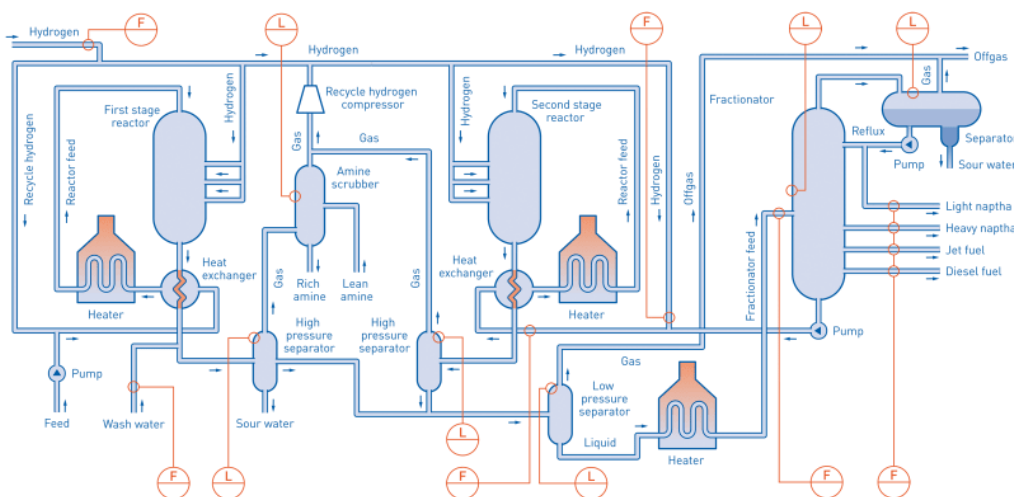


Figura 11- Exemplo de diagrama de uma unidade de hydrocracking (Krohne).

A conversão catalítica ocorre em reatores de leito fixo a pressões e temperaturas elevadas, entre 100-200 bar e 350-430°C. O catalisador utilizado é um catalisador bifuncional sendo composto por dois centros ativos, um metálico e um ácido. Os centros metálicos são responsáveis pela promoção de reações de hidrogenação que garantem a remoção de impurezas tais como enxofre, compostos aromáticos, nitrogénio e metais e evitar a ocorrência de reações de hidrogenólise, enquanto os centros ácidos promovem a isomerização e o *cracking* das ligações químicas levando à formação de produtos insaturados

que posteriormente são hidrogenados e transformados em produtos mais estáveis. As reações típicas de hidrotratamento incluem hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação, hidrodessmetalização, hidrodessaromatização, hidrodessoxigenação e hidrogenação de olefinas. A tabela seguinte resume as condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de hydrocracking.

Tabela 4- Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de Hydrocracking (Meyer, 2004) (Marques,2018) (Gregório, 2015).

Condições Operatórias da unidade de Hydrocracking (HC)	
Pressão (bar)	100-200
Temperatura (°C)	340-430
H ₂ /oil (Nm ³ /m ³)	890-1775
Tipo de Reator	Leito Fixo
Necessidades de Hidrogénio (m/m% da alimentação)	1,4 – 4
Características do catalisador	Catalisador Bifuncional

2.3. Processos produtores de hidrogénio

Os principais processos de produção de hidrogénio na refinaria de Sines são o *Platforming* e o *Steam Methane Reformer*, porém existem outros processos de produção de hidrogénio que não existem na refinaria como, o *Autothermal Reforming*, *Steam Cracking* e *Partial Oxidation* de gás natural ou cargas pesadas, como resíduo de vácuo. Diferentes tecnologias permitem a produção de hidrogénio com diferentes graus de pureza (Torres, 2015)(Galp 2022).

A unidade de Platforming (PP) (figura 12) é uma unidade de *reforming* catalítico que converte nafta pesada (SR) em um componente de mistura de gasolina acaba, o reformado, de elevado interesse económico de elevado devido ao seu elevado número de octano. O processo é composto por 4 reações: desidrogenação dos nafténicos ou aromatização, *hydrocracking* de parafinas, isomerização e ciclização das parafinas a nafténicos. No processo ocorre a separação de átomos de hidrogénio das moléculas dos hidrocarbonetos, produzindo hidrogénio gasoso como produto secundário que poderá ser utilizado noutras unidades como unidades de hidrotratamento e *hydrocracking*

Os processos de *reforming* podem ter diferentes configurações: catalítica semi-regenerativa de leito fixo, catalítica cíclica e catalítica com regeneração contínua do catalisador (*Continuous Catalyst Regeneration Reformer, CCR*). O *Reformer* existente na refinaria é do tipo CCR e é caracterizados pela regeneração em contínuo *in-situ* de parte do catalisador e adição contínua do catalisador regenerado aos reatores (Marques, 2018)..

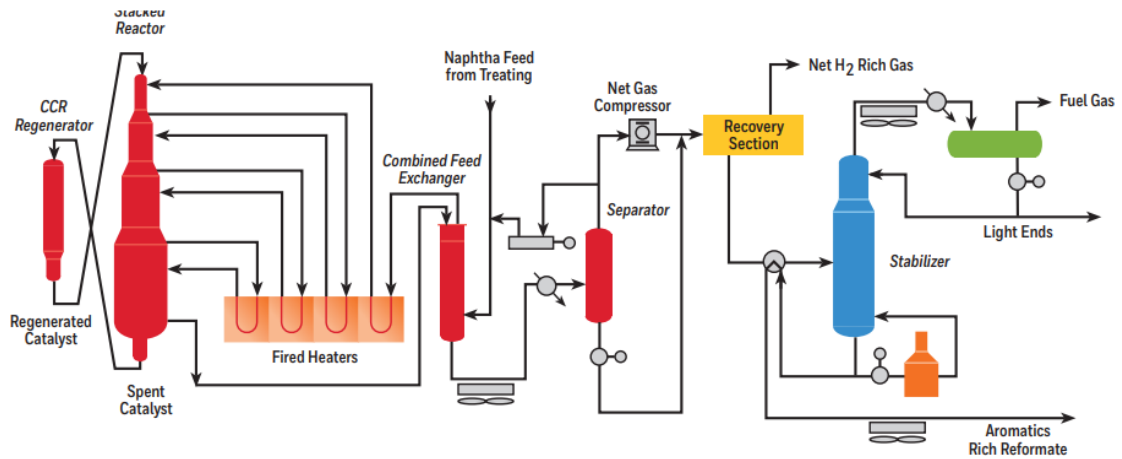


Figura 12- Diagrama simplificado da unidade de Platforming (Process Worldwide).

O efluente do último reator, após permuta de calor, é arrefecido e encaminhado para um separador de baixa pressão, ocorrendo a separação da corrente numa fase líquida e numa fase gasosa rica em hidrogénio. Assim, neste separador, o gás rico em hidrogénio separa-se dos hidrocarbonetos condensados. Uma parte da corrente gasosa é reciclada para os reatores do Platforming, enquanto o restante é encaminhado para outras unidades da refinaria que consomem hidrogénio de baixa pureza. O hidrogénio produzido como produto secundário tem uma pureza de cerca de 80%. A corrente líquida proveniente do separador segue para uma coluna estabilizadora, desbutanizadora. O topo desta recuperação segue para a rede de fuel gas da refinaria. O produto da base da estabilizadora consiste no reformado líquido, com elevado número de octano, que irá incorporar os *blendings* de gasolina. A tabela seguinte resume as condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de platforming (Galp, 2022).

Tabela 5- Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de platforming (Meyer, 2004)(Marques,2018).

Condições Operatórias da unidade de Platforming (PP)	
Pressão (bar)	3-10
Temperatura (°C)	525-540
H ₂ /HC (m ³ /m ³)	2
Tipo de Reator	CCR
Rendimento em hidrogénio (Nm ³ /m ³)	284-320
Grau de Pureza do hidrogénio produzido	85-90%
Características do catalisador	Catalisador metálico (Pt)

O *Steam Methane Reformer (SMR)* (figura 13) é uma unidade de produção de hidrogénio através da reação de metano com vapor, cuja carga é tipicamente Gás Natural, podendo processar como alternativa nafta leve dessulfurado. Na refinaria de Sines existem duas unidades de SMR designadas por HR e HI.

O processo de produção de hidrogénio consiste em cinco fases: a dessulfurização da alimentação, o pre-reforming (opcional), reforming, recuperação do calor e purificação do hidrogénio (tipicamente >

99,9 %vol.). O combustível para o funcionamento da unidade pode ser gás natural ou o *refinery fuel gas*, incluindo o *tail gas* produzido na secção de purificação do hidrogénio. A figura seguinte mostra o diagrama de blocos do processo, no qual é possível identificar as seguintes secções: pre-tratamento da alimentação, secção de reação, formação de vapor, recuperação de calor e purificação do hidrogénio (Borelli *et al.*, 2008) (Ribeiro, 2021/2022).

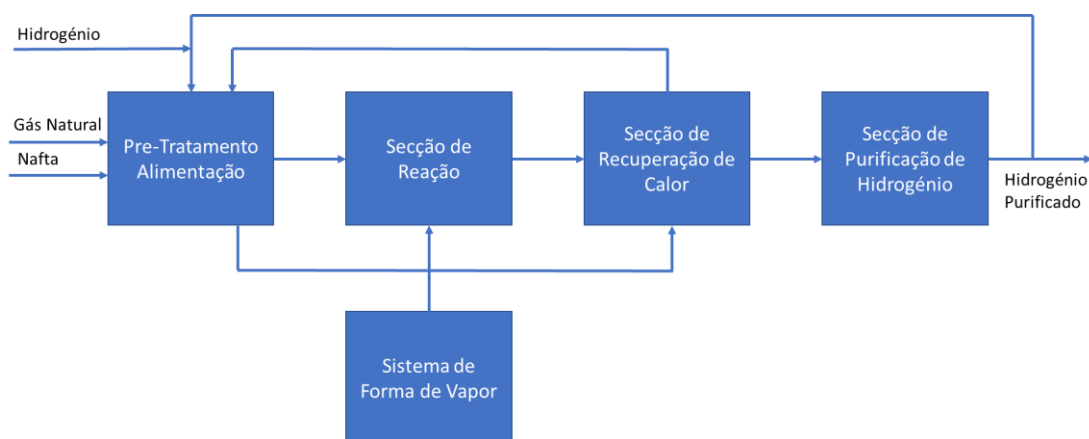


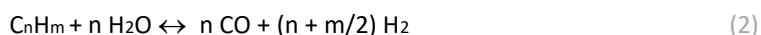
Figura 13- Diagrama de blocos da unidade de SMR. Adaptação de (Galp, 2022)

O catalisador utilizado no *steam methane reforming* pode sofrer desativação na presença de enxofre, pelo que é necessário remover este composto da corrente de alimentação antes da sua entrada no reator (Ribeiro, 2021/2022) (Galp, 2022). Assim, na seção de pré-tratamento a corrente de alimentação, Gás Natural ou Nafta Leve, é misturada com uma corrente de hidrogénio reciclado da unidade PSA, para promover a reação de dessulfurização. Esta remoção ocorre em duas etapas: hidrogenação dos compostos de enxofre em ácido sulfídrico e, de seguida, o ácido sulfídrico é removido em absorvedores de enxofre, através de um catalisador de molibdato de cobalto (CoMox) ou molibdato de níquel (NiMox) (equação 1). A temperatura normal no reator será de aproximadamente 380°C, podendo trabalhar entre 350-400°C. A temperatura de entrada do CoMox deve ser inferior a 400°C para evitar o *cracking* do metano na alimentação.



De seguida, o gás tratado segue para a secção de reação. A reação de *reforming* é endotérmica e, portanto, favorecida por altas temperaturas, 600 – 850 °C, e pressões médias, 15 – 30 bar. Assim, o efluente dos absorvedores é misturado vapor sobreaquecido e aquecido até 520°C na secção de reação, antes de entrar na secção de pré-reformer. O reator de pré-reformer funciona em condições adiabáticas (Melo *et al.*, 2005)(Mazzotii *et al.*, 2020)(Adolfo *et al.*, 2016)(SMR Overview). A corrente é superaquecida com vapor e entra no reator de *reforming*, onde é convertida com um catalisador à base de níquel, em hidrogénio e monóxido de carbono (equação 6). O calor para esta reação é fornecido pela combustão do *tail gas* da PSA e gás natural. O *tail gas* da PSA consiste na corrente que sai da PSA e contém as impurezas que foram separadas aquando da purificação do hidrogénio. O gás de processo sai dos tubos do *reformer*

a 890°C e consiste em hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano não convertido e componentes inertes presentes na alimentação.



O efluente do reformer é arrefecido a 340°C na *Process Gas Waste Heat Boiler* e entra no Reator de *Water-gas Shift Conversion* onde uma parte do monóxido de carbono é convertida em dióxido de carbono e hidrogénio, através da equação 7. Esta reação é exotérmica e, portanto, favorecida por temperaturas baixas. Existem três tipos de reatores de conversão água-gás que diferem no catalisador e nas temperaturas de trabalho: alta temperatura, 330 – 360°C, média temperatura, 220 – 270 °C, e baixa temperatura, 190 – 220 °C. O tipo mais comum e existente na refinaria é o reator de conversão de alta temperatura. A concentração de CO no gás de processo é reduzida para tipicamente 3,5% vol (equação 3). Esta etapa permite maximizar a produção de hidrogénio, mas também facilitar a purificação do hidrogénio através dos adsorvedores da PSA. Por fim, o efluente reacional é alimentado à unidade PSA para ser efetuada a recuperação do hidrogénio produzido. Na unidade PSA, o hidrogénio é purificado até uma pureza de 99,9%.



As condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de de SMR estão apresentadas na tabela 6.

Tabela 6-Condições operatórias típicas e características dos catalisadores de uma unidade de SMR (Meyer, 2004) (Marques,2018))(SMR Overview, 2022).

Condições Operatórias da unidade de Steam Methane Reformer (SMR)	
Pressão (bar)	15-30
Temperatura (°C)	750-850
Razão molar vapor/carbono	2,5-3
Tipo de Reator	Leito Fixo
Rendimento em hidrogénio (kg H ₂ /kg CH ₄)	3
Grau de Pureza do hidrogénio produzido	>99,9%
Características do catalisador	Catalisador de molibdato de cobalto (CoMox) ou molibdato de níquel (NiMox)

2.4. Processos de purificação de hidrogénio

A purificação de uma corrente rica em hidrogénio pode ser efetuada por diferentes tecnologias. Estas correntes possuem uma grande variedade de composições, caudal e pressão, pelo que a melhor tecnologia pode variar. As três principais tecnologias de purificação de hidrogénio usadas em refinarias são *Pressure Swing Adsorption (PSA)*, membranas de permeação seletiva e separação criogénica ou *cold-box*. Cada uma dessas opções baseia-se em um princípio de separação diferente, nomeadamente, difusidade relativa, permeabilidade relativa e volatilidade relativa, e, conseqüentemente, as características desses processos diferem significativamente. A seleção apropriada da tecnologia de purificação de hidrogénio depende de aspetos económicos, mas também da eficiência e flexibilidade (por

exemplo, a composição da corrente), fiabilidade e facilidade de expansão futura do processo (por exemplo, possibilidade de adicionar novos estágios de adsorção ou novos módulos de membranas).

A *pressure swing adsorption* (PSA) é um processo de separação cujo objetivo consiste na recuperação do hidrogénio através da adsorção a elevada pressão de impurezas, como metano, CO, CO₂, N₂ e água, que por sua vez são dessorvidas a baixa pressão, pelo que esta tecnologia pode ser usada para recuperar estas moléculas. O processo PSA requer uma alimentação com pureza em hidrogénio relativamente alta (tipicamente superior a 40-50 %(v/v)) e a pressão moderada. Para a recuperação do hidrogénio da corrente de *offgas*, é usualmente usado carvão ativado ou sílica gel como adsorvedor. Uma vez que este é um processo descontinuo, a fim de obter um funcionamento aproximadamente contínuo são necessários dois leitos, em que enquanto um é responsável por adsorver as impurezas, o outro é regenerado (Munier, 2015).

Um ciclo deste processo consiste nas seguintes etapas (Bin *et al.*, 2015), pressurização e adsorção, despressurização e desadsorção:

- I. Durante a adsorção, o gás de alimentação entra na parte inferior do adsorvedor, enquanto o hidrogénio puro sai pela parte superior. As impurezas são adsorvidas seletivamente consoante a afinidade do adsorvedor aos diferentes compostos.
- II. A alimentação do equipamento é interrompida e o restante hidrogénio concentrado no topo é removido por despressurização em co-corrente e usado para pressurizar e purgar outros adsorvedores. Em seguida, os adsorvedores são despressurizados em contracorrente (de cima para baixo).
- III. Os adsorvedores são purgados com a corrente de alta pureza fornecida na etapa II. O gás que deixa os adsorvedores no fundo é enviado para um reservatório de *tail gas* para obter um caudal de *tail gas* constante e homogéneo. Assim, o *tail gas* consiste na corrente que sai da PSA, com baixa pressão, e contém as impurezas que foram separadas aquando da purificação do hidrogénio. Tipicamente, a corrente de *tail gas* é constituída por 10-20%vol. de hidrogénio.
- IV. Antes de ocorrer novamente a etapa de adsorção, o adsorvedor deve ser repressurizado com gás fornecido na etapa II e um caudal de gás de alimentação.

A figura 14 esquematiza o funcionamento de uma PSA com 4 leitos (Mivechian *et al.*, 2013) e representa os diferentes leitos de uma PSA e a finalidade de cada um (Galp, 2022). Normalmente, são necessários vários leitos para a purificação de hidrogénio, pois enquanto uns produzem hidrogénio puro, os restantes são regenerados simultaneamente. As quantidades de cada camada de adsorvente dependem da composição em contaminantes da corrente a purificar.

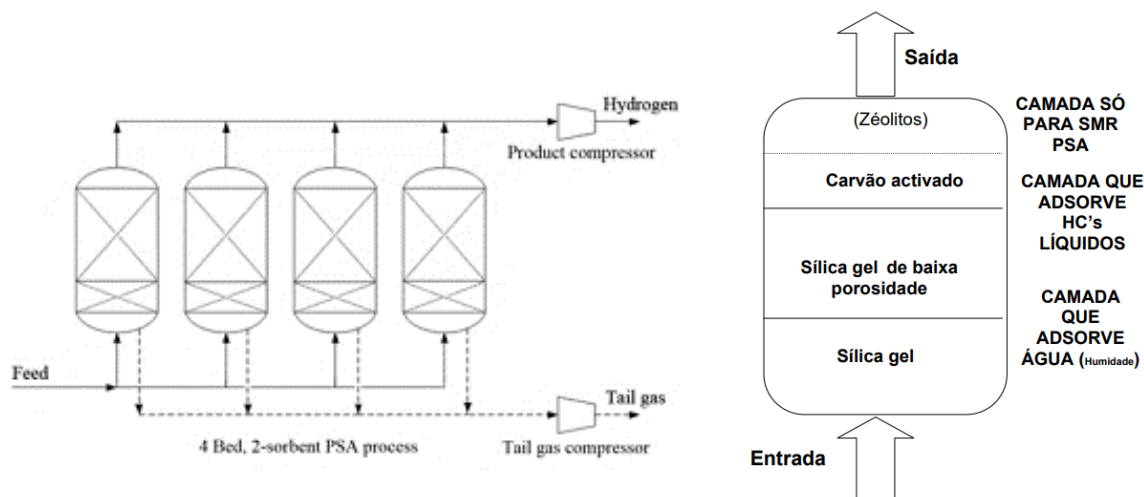


Figura 14- Diagrama do processo PSA para a recuperação de hidrogénio com 4 leitos (esquerda) (Mivechian , 2013) e enchimento dos leitos(direita) (Galp, 2022).

Este processo é extremamente dependente da pressão, uma vez que com o aumento da pressão, a capacidade de adsorção dos adsorvedores aumenta, e vice-versa. Tipicamente a perda de pressão entre a alimentação e o hidrogénio produzido é inferior a 10 psi (0,68 bar). A perda de pressão é reduzida, logo a corrente de produto tem aproximadamente a mesma pressão da corrente de alimentação, porém o *tail gas* tem uma pressão muito inferior (Munier, 2015).

Na refinaria de Sines existem dois tipos de PSA's: uma associada ao funcionamento dos *SMRs*, que será designada apenas por PSA e é responsável pela recuperação do hidrogénio produzido no *SMR*; e uma PSA que será designada por ROG PSA responsável pela recuperação do hidrogénio dos "refinery offgases".

Com objetivo de purificar o hidrogénio produzido existem quatro tipos de membranas, nomeadamente, membranas poliméricas, membranas porosas (cerâmica, carbono, etc.), membranas metálicas densas e membranas condutoras de iões, as membranas mais desenvolvidas são as membranas poliméricas e as membranas metálicas densas. Ambas têm como força motriz de separação o gradiente de pressão e concentração (Richard *et al.*, 2004).

O mecanismo de transporte do gás em membranas poliméricas e membranas metálicas densas consiste no modelo solução- difusão. No mecanismo solução-difusão, a permeação e seletividade das moléculas é dependente da solubilidade e difusividade das espécies penetrantes da membrana (figura 15). Os componentes com maior permeabilidade às membranas atravessam a mesma com uma velocidade superior em comparação com os componentes com menor afinidade (Mulder *et al.*, 1996). Este modelo envolve três etapas:

- I. as moléculas penetrantes são sorvidas pela membrana, no lado da alimentação;
- II. as moléculas são difundidas através da membrana, criando um gradiente de composição da mistura no interior da membrana, devido à diferente difusividade que as espécies têm aos materiais que constituem as membranas;

III. desorção, sob pressão reduzida, e sob a forma de vapor, do lado do permeado.

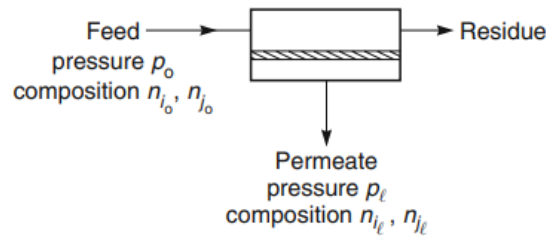


Figura 15- Esquema do funcionamento de um processo por membranas de permeação gasosa (Richard, 2004).

Ao utilizar processos de membranas é necessário fazer um compromisso entre a perda de pressão (ou difusão) e a área de permeação, e entre a pureza e a recuperação do hidrogénio, uma vez que quanto maior for a área da membrana, maior será a quantidade de hidrogénio recuperado, mas menor será a sua pureza, e vice-versa (Meyer, 2004). De notar que devido a perdas de performance, as membranas devem ser substituídas de 4 a 5 anos (Pakizeh *et al.*, 2012).

Os sistemas de membranas são produzidos em módulos relativamente pequenos, pelo que para obter uma maior capacidade, é necessário adicionar mais módulos. Assim, o custo deste sistema é linear à sua capacidade, tornando-se economicamente mais competitivos quanto menor for a sua capacidade (Meyer, 2004).

A separação criogénica consiste na separação do hidrogénio dos restantes gases a temperaturas criogénicas. Dependendo da pureza que se pretende obter, esta separação pode ser efetuada através de uma coluna de destilação súbita ou uma coluna de destilação. Esta tecnologia baseia-se na volatilidade dos componentes a baixa temperatura. O hidrogénio tem uma volatilidade superior à dos restantes componentes presentes nas correntes de *offgas*. Estas unidades requerem um elevado custo com pré-tratamento para remover componentes que possam solidificar devido às baixas temperaturas, como água e CO₂. Assim, tecnologia é aplicada em unidades de grande escala ou quando se pretende recuperar uma variedade de produtos de uma única corrente de alimentação, como por exemplo, a recuperação de olefinas leves do *offgas* do FCC (Pakizeh *et al.*, 2012) (Faraji *et al.*, 2005).

A tabela 7 representa uma comparação entre os três tipos de tecnologias de purificação.

Tabela 7- Comparação dos processos de produção de hidrogénio (Munier et al., 2015) (Yousef et al, 2017)(Sircar et al,1999).

Parâmetros	PSA	Membranas	Separação Criogénica
Composição mínima em H ₂ (%vol.)	>40 ou >75 (ótimo)	>30	>20
Pureza do produto (%vol.)	>99	85-95 (dependente do tipo de membranas)	90-98
Recuperação de H ₂ (%vol.)	75-90	80-90	98-99
<i>Turndown</i> (%vol.)	30	30-50	10
Pressão de entrada (barg)	20-60	< 160 (dependente do tipo de membranas)	Dependente do design
Pressão de saída (barg)	0,7 bar inferior à pressão de entrada	15-95 bar inferior à pressão de entrada	Dependente do design
Necessidade de pré-tratamento	Remoção de líquidos	Remoção de líquidos	Remoção de H ₂ O, H ₂ S e CO ₂
Modular?	sim	sim	não
Economia de escala?	Moderada	Pequena	Moderada

De forma a obter melhores resultados na performance das tecnologias de purificação do H₂, estas podem ser combinadas a fim de obter uma maior pureza ou uma maior recuperação do produto final do que com uma tecnologia isolada e, assim, superar o compromisso entre recuperação e pureza. Por exemplo, o estudo efetuado por Shalygin et.al. (Shalygin *et al.*, 2015), concluiu que quando se efetua a separação da mistura com um sistema híbrido de membrana seguido de PSA (pureza de 98,2%) é possível obter uma maior pureza de hidrogénio do que com apenas PSA (pureza de 89,0%) ou apenas membranas (pureza de 69,0%). De entre estas combinações destacam-se: membrana-PSA, PSA-separação criogénica e membrana-separação criogénica. A escolha de um sistema híbrido depende de vários fatores, tais como a eficiência, flexibilidade e fiabilidade do processo de purificação híbrido, custos de capital (CAPEX) e custos operacionais (OPEX).

2.5. Gestão da rede de hidrogénio e da rede de *fuel gas*

No início do século, as refinarias enfrentaram pressão para aumentar sua intensidade de processamento a fim de permanecerem lucrativas e a sua capacidade de processar petróleo pesado e *sour* para obter a flexibilidade operacional necessária à resposta da procura por combustíveis. O processamento destes crudes, levou ao aumento da severidade das unidades de hidrotratamento e, conseqüentemente, ao aumento da procura de hidrogénio, para dar resposta às legislações ambientais rigorosas nos combustíveis para transporte. Neste cenário, a gestão da rede de hidrogénio da refinaria tornou-se um elemento-chave para a operação das refinarias e disputou o desenvolvimento de ferramentas para a sua otimização, a fim de minimizar o hidrogénio que é incorporado na rede de *fuel gas*, permitindo aumentar a flexibilidade e rentabilidade das refinarias, sem aumentar a capacidade das

unidades produtoras de hidrogénio (Towler *et al.*, 1996). As metodologias de integração de processos são ferramentas muito eficazes para a otimização de processos. De forma geral, essas metodologias podem ser divididas em duas categorias: abordagem gráfica baseada em princípios termodinâmicos, como a análise pinch, e abordagens de programação matemática baseadas em superestrutura de rede para projeto (Matijašević *et al.*, 2016).

Após a implementação da legislação IMO2020 (IMO2020 org, 2022), a procura por este tipo de crudes diminuiu, e como resultado também a severidade das unidades de hidrotratamento, mas a importância da gestão tanto da rede de hidrogénio, como da rede de *fuel gas* manteve-se, devido os elevados custos de produção e armazenamento de hidrogénio. A boa gestão destas redes permite obter benefícios diretos como a maior flexibilidade operacional, fornecimento otimizado de hidrogénio, redução do consumo de combustíveis fósseis e das emissões de gases de efeito estufa associadas à sua produção (Patel *et al.*, 2006).

A análise desenvolvida por Praxair (Praxair & Dragomir, 2010) resume as principais abordagens utilizadas pelas refinarias para extrair valor do *fuel gas* produzido através da sua composição em hidrogénio. Realçam-se três abordagens para extrair valor das correntes de *offgas* ricas em hidrogénio: integração com a produção de hidrogénio, recuperação de hidrogénio e hidrocarbonetos num sistema criogénico, e processamento do *fuel gas* em SMR.

Existem diferentes graus de integração entre a produção de hidrogénio e a gestão da rede de *fuel gas*, ilustrados pelas figuras seguintes. O primeiro (figura 16) consiste na recuperação simples de hidrogénio. O gás de refinaria é comprimido e alimentado a uma ROG PSA. O *tail gas* é comprimido e devolvido ao sistema de combustível da refinaria, e o hidrogénio do produto é comprimido e entregue a um consumidor de hidrogénio de alta pressão na refinaria, permitindo diminuir o regime das unidades de produção de hidrogénio. Este sistema é atualmente aplicado na refinaria de Sines. A figura 17 representa a integração do *fuel gas* nas unidades de produção *on-purpose* de hidrogénio, como matéria-prima. Além de reduzir o conteúdo de energético necessário para a produção de hidrogénio, permite também que o hidrogénio nos gases da refinaria, cuja concentração em hidrogénio seja muito baixa para efetuar a sua recuperação económica através de uma tecnologia de purificação, seja recuperado no processo de SMR. Ou ainda a recuperação através de uma PSA integrada à produção de hidrogénio (figura 18), recuperando, assim, o hidrogénio das correntes de *offgas* e, em seguida, integrar o *tail gas* produzido como matéria-prima SMR complementada com gás natural ou nafta. Este sistema leva a uma alta recuperação do hidrogénio contido nos *offgases* porque o hidrogénio contido no *tail gas* do PSA não recuperado anteriormente é posteriormente processado como alimentação SMR.

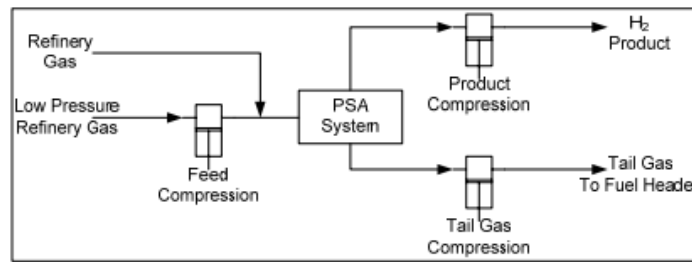


Figura 16- Configuração do sistema ROG PSA (Praxair & Dragomir, 2010).

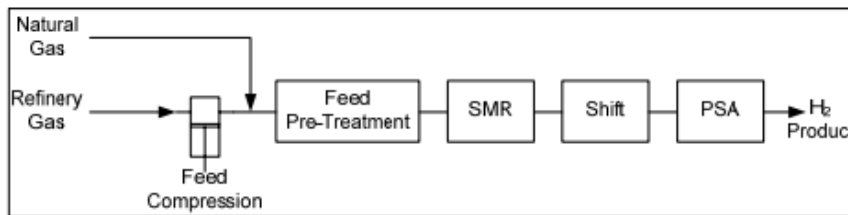


Figura 17- Configuração do uso de offgases como alimentação à produção de on-purpose (Praxair & Dragomir, 2010).

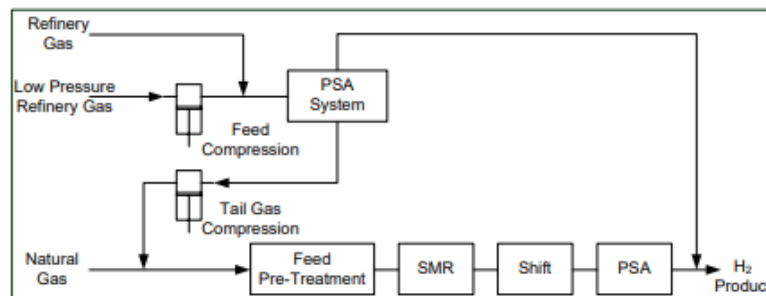


Figura 18- Configuração do sistema integrado de recuperação e produção de on-purpose de hidrogénio (Praxair & Dragomir, 2010).

O processamento do *fuel gas* em unidades SMR permite a redução do consumo de matéria-prima na produção *on-purpose* de hidrogénio, porém a composição dos *offgases* que constituem o *fuel gas* é muito distinta do gás natural (principal matéria-prima do SMR), o que pode causar problemas operacionais nestas unidades como será explorado no capítulo 3.2. A integração de *offgas* na alimentação a SMR existentes normalmente exigem caudais com alto teor de hidrogénio e baixo teor de olefinas (Praxair & Dragomir, 2010).

Outra abordagem apresentada é a recuperação de hidrogénio e hidrocarbonetos pesados de *offgases*. A separação criogénica é tipicamente considerada a tecnologia de separação termodinamicamente mais eficiente, mas também aquela com o custo de capital mais alto associado à secção de pré-tratamento, o que limita seu uso na recuperação de hidrogénio. No entanto, esta abordagem tem a vantagem económica de permitir extrair do *offgas* componentes com elevado valor acrescentado para a indústria química e petroquímica, porém exige instalações químicas ou petroquímicas próximas para usar os produtos recuperados (Praxair & Dragomir, 2010).

3. Rede de hidrogénio e da rede de *fuel gas* da refinaria

3.1. Caracterização da situação atual da rede de hidrogénio e fuel gas

A rede de hidrogénio (figura 19) é composta por duas redes distintas: a rede de hidrogénio impuro (grau de pureza muito variável) e de hidrogénio puro (grau de pureza de 99,5%). A primeira rede (interconexões verdes no esquema abaixo) é baseada na produção de hidrogénio na unidade de *Platforming*, e está conectada às seguintes unidades consumidoras de hidrogénio: hidrodessulfurização/hidrotratamento (HD, HN e HV) e hydrocracking (HC). Os produtores da segunda rede de hidrogénio (interconexões azuis no esquema abaixo) são as unidades SMR (HI e HR) e PSA de *offgas* da refinaria (ROG PSA). Do lado dos consumidores desta rede estão outras unidades de hidrodessulfurização da refinaria (HG e HT), a unidade de *Hydrocracking* (HC), a unidade de alquilação (AL) e exportação.

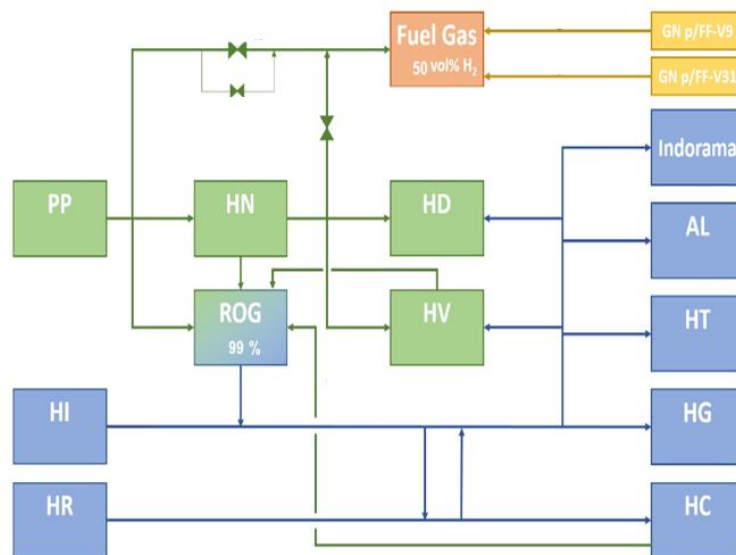


Figura 19- Rede de hidrogénio de baixa (verde) e alta (azul) pureza. Adaptação de (Galp 2022).

Existem várias fontes de energia que podem ser exploradas numa refinaria, como LPG ou gás natural, mas segundo (Li *et al.*, 2018) cerca de 63% da energia consumida pelas refinarias é proveniente de subprodutos com alto valor energético, que podem ser consumidos na própria unidade produtora ou integrados na rede de *fuel gas*. O *fuel gas* é frequentemente composto por moléculas com elevado poder calorífico como hidrocarbonetos (metano, etano, propano e butano), hidrogénio e monóxido de carbono. Por outro lado, as diferentes fontes de energia podem ser convertidas entre si. Por exemplo, o *fuel gas*, subproduto de diversas unidades, pode ser convertido em vapor, eletricidade ou calor.

De entre as correntes que integram a rede de *fuel gas* refere-se como exemplo as purgas, das unidades de hidrotratamento, que permitem manter a pressão parcial do hidrogénio elevada, como mencionado anteriormente. Nas unidades de hidrotratamento, a pureza da corrente de reciclo de hidrogénio tende a diminuir devido ao aumento da concentração em H₂S e em hidrocarbonetos leves formados durante a reação de hidrodessulfurização. As purgas permitem a remoção destes compostos,

impedindo a sua acumulação na unidade (Meyer, 2004). Outras correntes que fazem parte desta rede são as correntes de *offgas* produzidas como produto secundário em unidades como o FCC ou HC, em parte consumidas nas próprias unidades produtoras como combustível, sendo o excedentário integrado na rede de *fuel gas*. As correntes de *tail gas* integram também esta rede e resultam de processos de purificação, sendo correntes constituídas por impurezas e compostos de menor valor, como é o caso do *tail gas* resultante da purificação do hidrogénio nas unidades ROG PSA.

Na refinaria de Sines, a rede de *fuel gas* é composta pelos produtores e consumidores de *fuel gas* e por dois balões, o FF-V9 e FF-V31, responsáveis por receber o *offgas* dos seus produtores, homogeneizar a mistura e distribuir pelos consumidores (figura 20). O primeiro balão recebe o *offgas* produzido nas unidades da fábrica I, como o Platforming, ROG-PSA e diversas unidades de hidrotratamento, como HN, HD, HV, e HG, e da fábrica II, a unidade de hidrotratamento, HT, e FCC; o segundo balão recebe o *offgas* produzido na fábrica III (Hydrocracker). É necessário, ainda, que exista um make-up de gás natural e/ou propano, de forma a manter a entalpia da rede constante de forma que os consumidores de *fuel gas* não sejam afetados pelas variações de composição e caudal das correntes de *offgas* (Galp, 2022).

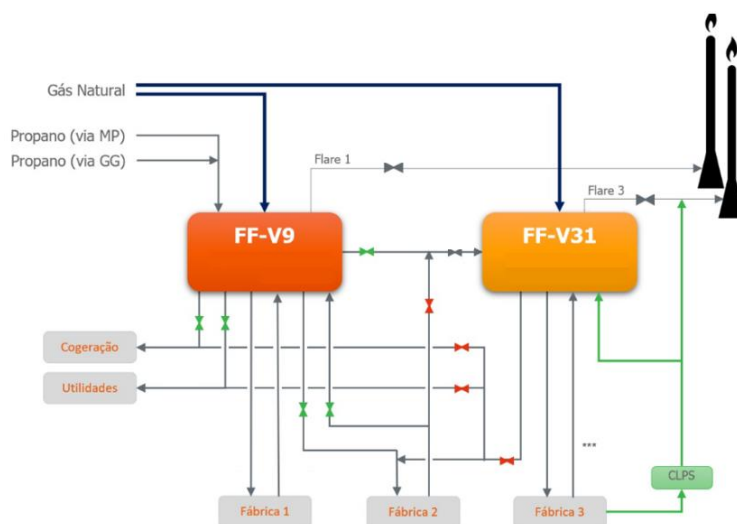


Figura 20- Diagrama simplificado da rede de fuel gas da refinaria de Sines. Adaptação de (Galp 2022).

Foram analisados os balanços de produção da refinaria de Sines nos anos de 2020 e 2021 e identificados os produtores de *fuel gas* associadas a cada um dos balões, bem como a produção média de *fuel gas*. Os resultados obtidos estão apresentados na figura seguinte. O balão FF-V9 recebe um valor médio de 30 ton/h e o balão FF-V31 8,5 ton/h de *fuel gas*.

Devido aos processos que geraram as correntes que são incorporadas na rede de *fuel gas*, várias destas correntes têm hidrogénio na sua composição. Os histogramas apresentados nas figuras 21 e 22 demonstram a variação na composição em hidrogénio nos balões FF-V9 e FF-V31, respetivamente. Estes histogramas resultam da análise da composição da rede de *fuel gas* na base de dados laboratoriais da refinaria de Sines no período de janeiro de 2020 a janeiro de 2022.

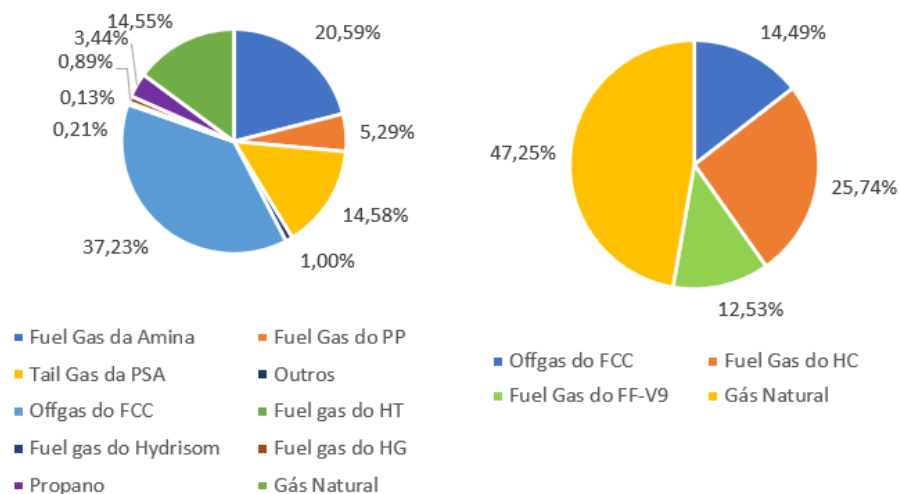


Figura 21- Distribuição dos produtores de fuel gas para o balão FF-V9 (esquerda) e FF-V31 (direita). O balão FF-V9 recebe um valor médio de 30 ton/h e o balão FF-V31 8,5 ton/h de fuel gas. O fuel gas da unidade de amina inclui as purgas de hidrogénio das unidades de hidrotratamento.

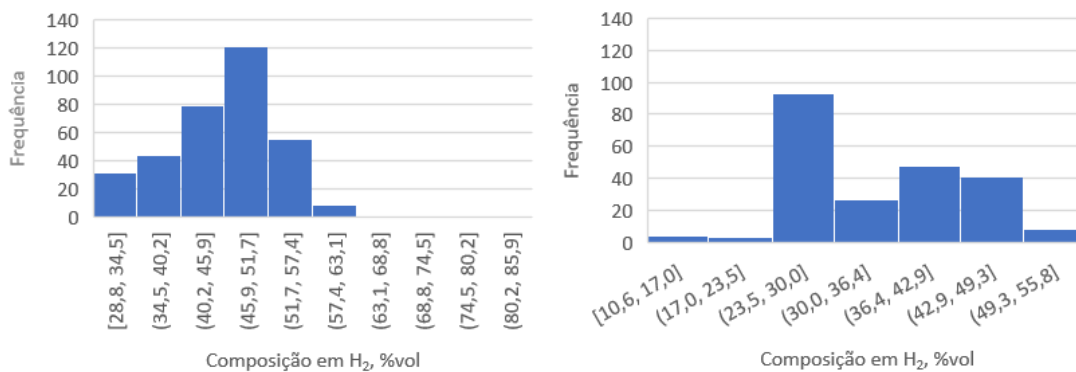


Figura 22- Variação da composição em hidrogénio na rede de fuel gas: FF-V9 (esquerda) e FF-v31 (direita).

De acordo com (Benson, 2018), em 2018, a energia térmica gerada pela combustão deste *offgas* rico em hidrogénio teve um custo de cerca de 11 a 15 vezes superior a quantidade de energia equivalente obtida a partir do gás natural, havendo, por isso, uma perda de valor desta corrente. Por outro lado, como foi visto anteriormente, o hidrogénio é um componente essencial no aparelho de refinação por ser uma matéria-prima para a unidade de *hydrocracking*, unidade essencial para dar resposta à procura por destilados médios, e unidades de hidrotratamento, essenciais para o cumprimento dos rigorosos regulamentos ambientais. Assim, uma alternativa para minimizar a perda de valor destas correntes e dar resposta à procura interna por hidrogénio, é a recuperação de hidrogénio das correntes de *offgas*, levando, assim à redução da produção *on-purpose* de hidrogénio, sem limitar a disponibilidade de hidrogénio para os consumidores, e, conseqüentemente, à redução as emissões de CO₂ associadas a este processo.

Com este intuito, foram analisadas as correntes que são encaminhadas para a rede de *fuel gas* e selecionadas aquelas que serão consideradas no estudo para a recuperação do hidrogénio nestas correntes. Para esta análise foram considerados os caudais, composição em hidrogénio e pressão de cada uma das correntes, e segundo estas características foram identificados cinco tipos de correntes, nomeadamente:

- A. Correntes de purga de hidrotratamento que possuem um elevado teor de hidrogénio (superior a 90%vol.) e pressão superior a 30 barg, mas um caudal pequeno (inferior a 10^3 Nm³/h).
- B. *Offgases* com teor em hidrogénio inferior a 60%vol., cujo caudal é superior ao caudal das correntes de purga de hidrotratamento, como os *offgases* do Sponge Absorber e do Platforming.
- C. *Offgases* com um teor em hidrogénio de cerca de 60-80%vol., cujo caudal é superior ao caudal das correntes de purga de hidrotratamento, mas que apresentam uma pressão reduzida (inferior a 10 barg), como a corrente de *offgas* do Hydrocracker.
- D. *Offgases* teor em hidrogénio entre 80-90%vol., que apresentam uma pressão reduzida (inferior a 10 barg), como a corrente de *offgas* do HG.
- E. Correntes cuja composição em hidrogénio é inferior ao limite de aplicabilidade das tecnologias de recuperação de hidrogénio estudadas, mas com elevado caudal (numa ordem de grandeza entre 10^3 - 10^4 Nm³), como o *offgas* do FCCC e o *tail gas* da ROG PSA.

As correntes selecionadas e as respetivas composições médias e condições operatórias estão apresentadas na tabela 8 e de forma detalhada no Anexo I.

Tabela 8-Pressão, caudal e composição em hidrogénio das correntes selecionadas.

Classificação	Correntes	Pressão (barg)	Caudal médio (Nm ³ /h)	Composição média em H ₂ (%vol.)	Varição da composição em H ₂ (%vol.)
B	<i>Offgas</i> do Sponge Absorber	49	3552	57%	55-58%
A	Purga H ₂ do HD	40	839	89%	83-99%
D	<i>Offgas</i> do HG	5	545	82%	70-94%
A	Purga H ₂ do HG	49	824	98%	95-99%
B	<i>OffGas</i> do Platforming	17	275	45%	21-57%
E	<i>OffGas</i> do FCC	11	15495	26%	11-44%
C	<i>OffGas</i> do Hydrocracker	7	4575	58%	43-72%
A	Purga H ₂ do VO	25	3948	94%	-
E	<i>Tail Gas</i> da ROG PSA	0,45	6886	50%	20%-73%

O facto das purgas de hidrogénio das unidades de hidrotratamento se encontrarem a uma elevada pressão é esperado que facilite o processo de purificação do hidrogénio na medida em que se encontram à pressão de operação das diferentes tecnologias de purificação ou necessitam de um equipamento de compressão de menor capacidade em comparação com uma corrente que se encontre a uma pressão muito inferior, como a pressão da rede de *fuel gas*.

A corrente de *offgas* do FCC é uma corrente com um elevado caudal (aproximadamente 13 ton/h), mas com um grau de pureza inferior à pureza mínima necessária para ser elegível a ser aplicada qualquer das tecnologias de purificação consideradas, assim como a corrente de *tail gas* da ROG PSA, pelo que o tratamento desta corrente deve seguir uma abordagem distinta das restantes correntes.

De notar que a corrente purga H₂ do VO e *offgas* do Sponge Absorber são correntes que resultam de projetos futuros que serão instalados na refinaria e cujos balanços de massa são conhecidos.

Para uma análise mais detalhada do impacto da remoção destas correntes da rede de *fuel gas* para recuperar o hidrogénio e diminuir a carga de gás natural na produção *on-purpose* no HR foram calculados o poder calorífico inferior médio e o fator de emissão médio de cada corrente. O poder calorífico inferior (PCI) (Correia, 2020/2021) define-se como a quantidade máxima de energia fornecida pela combustão completa da unidade de massa do combustível à temperatura de 25°C e com água no estado gasoso na composição do gás de combustão. O fator de emissão (Gold Energy, 2022) de uma corrente é um indicador utilizado para estimar a quantidade de emissões de CO_{2eq} que resultam da queima de uma unidade de massa. Cada uma destas propriedades das correntes foi comparada com o gás natural. O resultado desta análise está apresentado na tabela seguinte de onde é possível concluir que todas as correntes em estudo têm um PCI superior ao do gás natural e um fator de emissão inferior ao do gás natural, com exceção do *offgas* do Platforming e do FCC e *fuel gas* do Hydrocracking que tem um fator de emissão superior e o *tail gas* da ROG PSA que tem um fator de emissão aproximadamente igual ao do gás natural. Uma vez que atualmente estas correntes pertencem à rede de *fuel gas*, foi ainda analisada quantidade de emissões de CO₂ emitidas por unidade de energia libertada na combustão completa do combustível. Da análise deste parâmetro é possível verificar que para a libertação da mesma quantidade de energia, apenas as correntes de *offgas* do FCC e do Platforming emitem uma quantidade superior de CO₂ em comparação ao gás natural.

Tabela 9- PCI e fator de emissão das correntes selecionadas e do gás natural.

Corrente	PCI médio (kcal/kg)	Fator de Emissão médio (ton CO ₂ /ton carga)	Fator de Emissão médio (ton CO ₂ /Gcal)
Gás Natural	11820	2,76	0,23
Offgas do Sponge Absorber	12884	2,50	0,19
Purga H ₂ do HD	19979	1,44	0,07
Offgas do HG	16093	2,11	0,13
Purga H ₂ do HG	24925	0,62	0,03
Off Gas do Platforming	11950	2,83	0,24
Off Gas do FCC	11750	2,85	0,24
Fuel Gas do Hydrocracker	12307	2,78	0,23
Purga H ₂ do VO	19162	1,30	0,07
Tail Gas da ROG PSA	12347	2,76	0,22

3.2. Impacto de contaminantes na rede de *fuel gas*

Os gases presentes na rede de *fuel gas* são uma combinação de correntes de *waste* e *by-products* das diferentes unidades da refinaria, designadas geralmente por *offgases*. Os *offgases* que são incorporados na rede de *fuel gas* são as correntes que geralmente não conseguem ser mais processadas ou devido à composição da mesma ou porque esta corrente existe em excesso. A quantidade e composição da rede de *fuel gas* não só difere de complexo industrial para complexo industrial, como dentro do mesmo complexo tem variações significativas consoante o andamento das diferentes unidades, especialmente se ocorrer a paragem das mesmas.

Para mitigar a ocorrência de fenómenos que alteram o normal funcionamento das unidades que recebem o *fuel gas* como carga, como por exemplo ocorrência de *fouling*, corrosão ou desativação de catalisadores, é importante analisar a composição destas correntes, detetar a presença de compostos que possam ter estes efeitos nocivos e encontrar estratégias adequadas para a remoção dos mesmos. Deste modo, procedeu-se ao levantamento dos possíveis contaminantes da rede *fuel gas* e das fontes da sua proveniência, com o objetivo de selecionar as estratégias mais adequadas à sua remoção e efetuar a respetiva estimativa de custo associada à sua implementação (Broadhurst *et al.*, 2012).

A tabela seguinte resume os principais contaminantes tipicamente encontrados na rede de *fuel gas* de uma refinaria, bem como as suas consequências e estratégias de remoção.

Tabela 10- Principais contaminantes tipicamente encontrados na rede de *fuel gas* de refinaria (Galp, 2022)(Oil&Gas Journal, 2013)

Contaminante	Consequências	Método de Remoção
Água	Formação de hidratos	Desidratação de gás trietilenoglicol (TEG), separação flash
CO ₂ , CO, H ₂ S	Inibidores catalítico	Tratamento com aminas ou soda caustica
COS	Inibidor catalítico	Adsorção com alumina, hidrolisação
Acetileno, Butadieno, Propadieno	Promove a formação de coke.	Hidrogenação seletiva
NO _x	Formação de materiais perigosas, risco de explosão	Hidrogenação seletiva
O ₂	Corrosão, formação de incrustações	Hidrogenação seletiva
NH ₃	Inibidor catalítico, risco de formação de materiais perigosas na presença de NO _x	Tratamento com amina
Mercúrio, Arsina	Inibidor catalítico	Remoção por adsorção com leitos de guarda
Cloretos	Inibidor catalítico, corrosão	Hidrogenação dos cloretos através do catalisador de hidrotratamento e remoção do HCl por adsorção com leito de guarda

A figura 23 apresenta os resultados da análise de contaminantes da rede de *fuel gas* da refinaria de Sines, através da consulta da base de dados laboratoriais para o período de maio de 2021 a maio de 2022. As composições apresentadas são composições médias.

Apesar destes serem os contaminantes tipicamente encontrados na rede de *fuel gas*, antes de alimentar uma corrente a um processo esta deve ser analisada em detalhe para não prejudicar o normal funcionamento do mesmo. Neste sentido, a pesquisa bibliográfica permitiu fazer uma análise dos contaminantes que, em geral, podem ser prejudiciais, bem como das estratégias a adotar para mitigar o seu efeito nos processos de recuperação de hidrogénio, nomeadamente, para o SMR, a PSA e a separação por membranas.

O uso de *fuel gas* como carga ao SMR para a produção *on-purpose* de hidrogénio não é uma prática amplamente aplicada devido às diversas complicações associadas ao seu processamento. Assim, para além dos contaminantes anteriormente referidos (tabela 10), quando uma corrente é alimentada como carga ao SMR é necessário também ter atenção ao teor em olefinas. Uma composição em olefinas superior a 1%vol., pode levar à formação de *coke* no SMR. Segundo a literatura, demonstra-se que uma possível estratégia para mitigar este problema é a remoção das olefinas na secção de purificação da alimentação do reator de SMR, uma vez que os catalisadores de hidrodessulfurização na secção de pré-tratamento podem ser usados como catalisadores para a hidrogenação de olefinas. A quantidade de hidrogénio necessária à hidrogenação das olefinas depende da composição e do peso molecular dos compostos, porém, como as reações de hidrogenação são exotérmicas, a sua carga deve conter menos de 5%vol. em olefinas, sob pena de concentrações mais altas de olefinas poderem levar a temperaturas que causam a desativação do catalisador e comprometem a fiabilidade da unidade. A diminuição do teor de olefinas também pode ser obtida através da instalação de um sistema de recirculação no reator de hidrodessulfurização, com o objetivo de que o efluente do reator, sem olefinas, dilua a corrente de alimentação do reator de SMR (Dragomir & Praxair, 2010). De entre as correntes a tratar na refinaria, apenas na corrente de *offgas* do FCC foi detetada uma concentração em olefinas superior a este limite (Anexo I).

Por outro lado, a presença de elevadas quantidades de hidrogénio associado ao baixo teor em enxofre pode levar à ocorrência de reações secundárias indesejáveis, como a metanização ou *hydrocracking*. Estas reações são muito pouco prováveis de ocorrer e estão associadas a operação em estado transiente ou em condições anormais de funcionamento (caudais e teores de enxofre muito inferiores ao valor de design). Estas reações podem ser suprimidas através da pré-sulfuração do catalisador de hidrodessulfurização (Broadhurst *et al.*, 2012).

Os depósitos de carbono formados podem depositar-se no topo do leito de catalisador de hidrodessulfurização, levando ao aumento das perdas de pressão e à desativação do catalisador ao longo do tempo na unidade de hidrodessulfurização (Broadhurst *et al.*, 2012). A substituição das esferas de

retenção na parte superior do catalisador por outras de maior capacidade pode evitar que a queda de perda se torne crítica.

No caso da ROG PSA é de extrema importância que a água arrastada com alimentação seja removida antes da entrada da corrente nos absorvedores, pois no caso de haver uma grande contaminação por água arrastada no gás de carga o primeiro leito de sílica gel, responsável por reter a água, poderá ficar saturado e vir a ocupar a capacidade de adsorção do segundo leito de sílica, dificultando ou até mesmo impossibilitando a adsorção de hidrocarbonetos pesados (C5+). Se estes hidrocarbonetos pesados não forem adsorvidos neste segundo leito, irão contaminar o terceiro leito de carvão ativado, responsável pela adsorção de moléculas mais leves de C1+. Assim, este leito não conseguirá adsorver as moléculas de etano e metano, que são os contaminantes com maior dificuldade de adsorção devido à sua menor polaridade. Poderá ser aconselhável implementar um *demister* para remoção dos hidrocarbonetos pesados condensados para evitar esta situação (Galp, 2022).

Outro exemplo de contaminante para as PSA é o H₂S. Este composto é um veneno temporário que será removido ao fim de um a cinco ciclos de adsorção, consoante a extensão da contaminação. O teor máximo aceitável na carga aos leitos de adsorventes é de 30 ppm. No caso da carga apresentar uma concentração superior, este componente pode ser removido através de um tratamento com aminas (Galp 2022).

Caso seja necessário passar a trabalhar com gás de alimentação com uma pureza significativamente diferente à situação de design do equipamento, deverá ser contactado o licenciador para reajustar a composição dos adsorventes.

Para garantir o bom desempenho das membranas é necessário ter alguns cuidados, nomeadamente, é imprescindível ter um permutador de calor e um separador gás líquido para remover quaisquer componentes pesados que possam condensar e danificar a membrana, e ainda remover compostos com enxofre, gases inertes, CO ou CO₂. A remoção de hidrogénio através da membrana pode causar condensação de compostos pesados dentro da membrana porque o ponto de orvalho da corrente de retido é superior à temperatura do *off gas*, o que pode danificar a membrana devido ao contato com hidrocarboneto líquido. Para evitar danos, a corrente deve ser aquecida até ao ponto de orvalho da corrente do retido, e para uma separação ideal, a alimentação deve ser aquecida 15-20 °C acima desta temperatura (Mivechian *et al.*, 2013). Por outro lado, vários estudos demonstram que as membranas poliméricas têm forte resistência a impurezas como H₂S, CO, CO₂ e gases inertes presentes no gás natural, comparativamente a outros tipos de membranas. Estes contaminantes devem ser removidos, por exemplo, através de um processo de adsorção com aminas, para que seja garantido o bom funcionamento da membrana, uma vez que estas impurezas podem: (I) competir com o hidrogénio para permear a membrana; (II) ocupar ou bloquear o volume livre da membrana; (III) alterar a plasticidade da membrana e (IV) degradar ou envenenar os materiais constituintes da membrana (Hiep *et al.* , 2021). No caso de membranas metálicas densas, o H₂S em concentrações de aproximadamente 0,0002% (v/v) pode reagir

com as membranas de Pd e Pt para formar o sulfeto de metal na superfície da membrana, provocando a inibição completa da permeação de H₂ através da membrana (Hiep *et al.* , 2021).

Nas unidades de Platforming é sugerida a instalação de leitos de guarda para a remoção de cloretos resultantes deste processo. Nesta unidade é adicionado cloreto orgânico aos catalisadores para controlar a acidez do mesmo e dispersar a platina no catalisador, o que leva a que as correntes de produto destas unidades tenham na sua composição baixos teores de cloretos, na ordem dos ppm. Se estas correntes não forem tratadas, esses cloretos, incluindo ácido clorídrico (HCl) e vários cloretos orgânicos, podem causar problemas operacionais que incluem a formação e deposição de cloreto de amónio, corrosão ou envenenamento de catalisadores à base de níquel ou cobre a jusante, como o catalisador usado nos reatores de SMR (Broadhurst *et al.*, 2003).

Como é possível analisar a partir da figura 23, atualmente na refinaria de Sines já existem várias unidades de tratamento alocadas à rede de *fuel gas* e responsáveis por remover os contaminantes identificados, nomeadamente, tratamentos com aminas para remover CO, CO₂ e H₂S, ou *arrefecimentos e separadores com demisters* que possibilitam a remoção do condensado de hidrocarbonetos pesados (C6+).



Figura 23- Diagrama da rede de fuel gas com os principais contaminantes identificados e os processos de remoção existentes assinalados a verde. Imagem adaptada de Cristóvão Brandão e valor médio obtidos da análise do maio de 2021 a maio de 2022. Adaptação de (Galp, 2022). Confidencial.

4. Estratégia para as correntes de *offgas* da refinaria

4.1. Objetivos

Como foi visto no capítulo 3.1., da operação de unidades produtoras ou consumidoras de hidrogénio, resultam correntes com teor em hidrogénio na sua composição cujo destino varia com o caudal, pureza e pressão. Estas correntes podem ser enviadas para unidades de hidrotreatamento que exijam purezas inferiores a 99,5%, como é caso da rede de hidrogénio impuro. Caso contrário, serão integradas na rede de *fuel gas*, sendo, assim, valorizadas pelo seu conteúdo energético como gás natural equivalente. Esta é a prática mais comum em complexos industriais como refinarias, porém, nenhuma destas opções é obrigatoriamente a mais vantajosa em termos económicos, pois pode ser mais benéfico recuperar este gás em uma unidade de recuperação de hidrogénio e integrá-lo na rede de hidrogénio puro. Atualmente já existe na refinaria de Sines uma unidade, a ROG PSA, responsável por purificar hidrogénio de menor grau de pureza e integrá-lo na rede de hidrogénio puro. Porém existem muitas outras correntes que, como foi analisado anteriormente, são encaminhadas para a rede de *fuel gas*. A integração na rede de *fuel gas* destas correntes de baixa pureza ou pressão leva a que exista uma composição em hidrogénio na rede de *fuel gas* da refinaria de Sines tipicamente entre 46-52% vol. no FF-V9 e 23-30% no FF-V31. Este amplo intervalo de teor em hidrogénio torna a escolha de uma tecnologia de recuperação crítica para que a recuperação de hidrogénio seja economicamente atrativa.

Para justificar a recuperação de hidrogénio das correntes de *offgas* ou purgas, é importante identificar os custos e os incentivos deste investimento. Se a capacidade da unidade de produção de hidrogénio existente for limitada, a recuperação de hidrogénio a partir destas correntes pode adiar ou eliminar a necessidade de instalar novas unidades de produção de hidrogénio ou importação de hidrogénio, ou por outro lado reduzir custos de matéria-prima nas unidades existentes, mantendo constante a sua capacidade. Outro fator a ter em conta é a pressão da corrente. Quanto mais elevada for a pressão da corrente, menores serão os custos de compressão até à pressão de operação da unidade a jusante, seja esta uma unidade de recuperação de hidrogénio, hidrotreatamento ou alimentação a um SMR. Assim, a recuperação de hidrogénio da rede de *fuel gas* exige a decisão de (1) escolher quais as correntes a tratar, (2) selecionar qual estratégia de recuperação aplicar e (3) analisar o compromisso a ser feito entre pureza do produto, recuperação e custo de capital (Towler *et al.*, 1996).

A Galp pretende aumentar a sua sustentabilidade desenvolvendo iniciativas de eficiência energética e reduzindo as suas emissões de CO₂. O projeto de melhoria da recuperação de hidrogénio tem como objetivo aumentar a recuperação de hidrogénio da rede de *fuel gas* da refinaria, permitindo à refinaria reduzir as suas emissões de carbono através da redução da produção de hidrogénio cinzento nas unidades Steam Methane Reformer (SMR), sem alterar a sua disponibilidade aos consumidores de hidrogénio.

Com este objetivo, pretendeu-se escolher a estratégia de recuperação de hidrogénio mais adequada a cada corrente, bem como criar um modelo de suporte à tomada de decisão da tecnologia

mais adequada a cada corrente ou conjunto de correntes que pudesse ser aplicado a qualquer corrente a fim de, numa primeira análise, orientar a decisão para a recuperação de hidrogénio de correntes provenientes de novos projetos a serem aplicados na Refinaria de Sines. Como foi explicado no capítulo 3.1., das correntes que são encaminhadas para a rede de *fuel gas* foram analisadas e selecionadas aquelas que serão consideradas no estudo para a recuperação do hidrogénio. A figura 24 representa a rede de hidrogénio e a rede de *fuel gas* atuais, com a representação das correntes que serão estudadas.

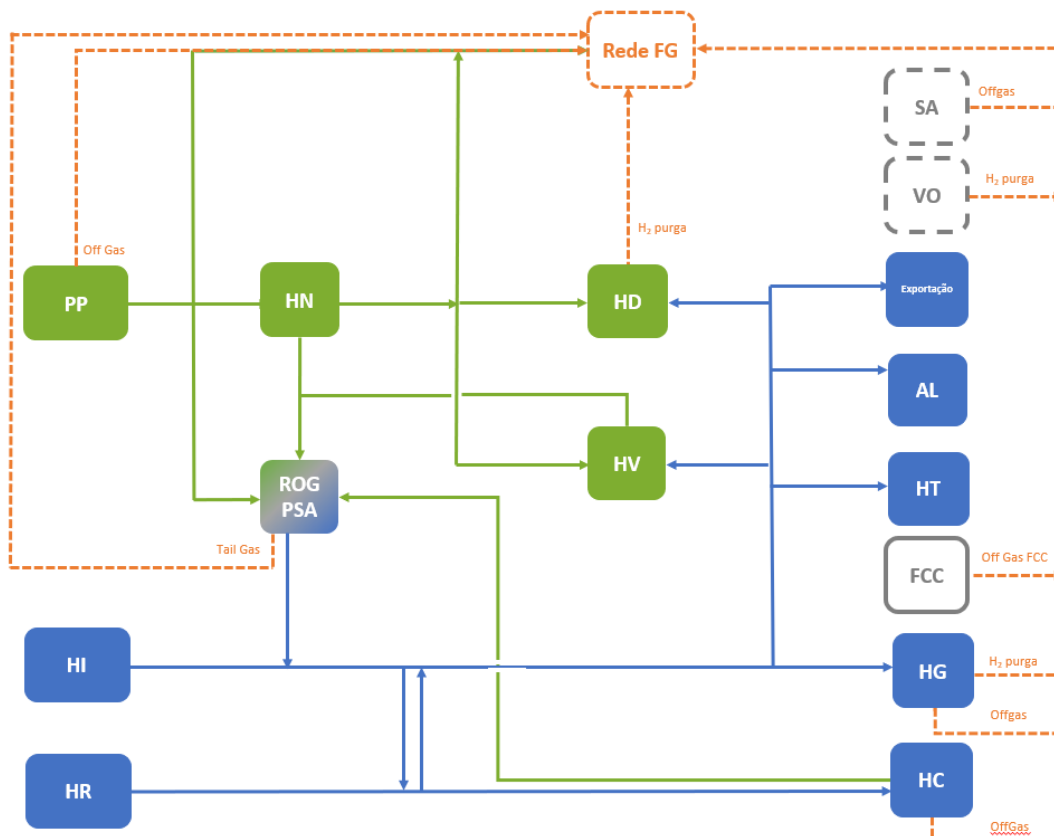


Figura 24- Interligação entre a rede de hidrogénio e a rede de fuel gas atuais com base nas figuras 19 e 23. A azul está apresentada a rede de hidrogénio puro, a verde a rede de hidrogénio impuro e a laranja as correntes que são enviadas para a rede de fuel gas.

O tratamento das correntes segue duas abordagens:

- Análise das alternativas para a recuperação de hidrogénio e criação de um modelo de suporte à tomada de decisão da tecnologia mais adequada a cada corrente ou conjunto de correntes, cujas condições estejam dentro do limite de aplicabilidade das tecnologias de recuperação de hidrogénio;
- Desenvolvimento de um *business case* em parceria com um complexo petroquímico para tirar maior partido das correntes cujas condições estão fora dos limites de aplicabilidade das tecnologias (Anexo V, confidencial).

4.2. Análise das alternativas para a recuperação de hidrogénio

4.2.1. Pressupostos

O presente capítulo tem por objetivo, conhecendo o caudal, composição e condições operatórias da corrente, tomar uma decisão para a estratégia tecnológica mais adequada para a recuperação do hidrogénio dessa corrente. Neste sentido, para efetuar a decisão da escolha da melhor tecnologia a aplicar a cada corrente em análise foi necessário definir alguns pressupostos que serão resumidos neste capítulo.

Tendo em conta a caracterização das nove correntes identificadas no capítulo 3.2, foram classificadas em quatro classes (A, B, C e D) de acordo com a sua composição em hidrogénio, caudal e pressão (tabela 11) com o intuito de estudar o impacto da composição, caudal e pressão na escolha da tecnologia de purificação mais adequada.

Tabela 11- classificação e caracterização das correntes em estudo.

Classificação	Características	Correntes
A	Composição: 94%vol. H ₂ Caudal: 0,9 ton/h	Mistura A: composta pela mistura das correntes de purga H ₂ do HD, do HG e do VO
B	Composição: 56 %vol. H ₂ Caudal: 2 ton/h	Mistura B: formada pela mistura das correntes de <i>offgas</i> do Sponge Absorber e Platforming
C	Composição: 58% %vol. H ₂ Caudal: 3,5 ton/h	<i>Fuel Gas</i> do Hydrocracker
D	Composição: %vol. H ₂ Caudal: 0,1 ton/h	<i>Offgas</i> do HG

Assim, para a criação deste modelo considerou-se como constante o caudal mássico e pressão de cada um destes tipos de correntes e analisou-se a influência da variação da composição em hidrogénio na corrente em estudo na margem do projeto.

Como base de cálculo definiu-se que cada cenário deve garantir a produção de 7 ton/h de hidrogénio com uma pureza de 99,5%. Esta produção corresponde à capacidade máxima de produção do HR. Neste sentido, nos cenários em que não é possível recuperar 7 ton/h da corrente em estudo, o HR deve assegurar a restante produção de H₂ através de gás natural. Esta avaliação é uma avaliação diferencial face ao cenário base de produção de 7 ton/h de hidrogénio no HR utilizando gás natural (21 ton/h) como matéria-prima e uma emissão de CO₂ de 57,96 ton/h. Assumiu-se que a rede de hidrogénio atual está otimizada.

Este modelo avalia três estratégias possíveis para a recuperação do hidrogénio, nomeadamente, a incorporação da corrente a tratar numa nova ROG PSA, num sistema de membranas combinadas com a nova ROG PSA ou no SMR existente, o HR. Considerou-se constante a composição de produto (hidrogénio puro) à saída das membranas e da ROG PSA e as respetivas propriedades físicas destas correntes, sendo que a composição da corrente de produto das membranas e condições operatórias das mesmas foram

retiradas do estudo efetuado pela AirLiquid aplicado a uma corrente de *offgas* da refinaria de Sines e da PSA foram obtidas dos balanços à ROG PSA existente na refinaria de Sines. A tabela 12 resume a percentagem de recuperação e a pureza do hidrogénio recuperado em cada estratégia e a tabela 13 as respetivas condições operatórias para cada tecnologia. Não foram consideradas apenas membranas dado que as membranas estudadas não permitem obter a pureza mínima em hidrogénio (99,5%) necessária para que a corrente obtida seja inserida na rede de hidrogénio puro, por outro lado, a pressão de saída da corrente de produto das membranas é a pressão ideal para a alimentação à ROG PSA, pelo que esta configuração permite minimizar os custos com compressão. As propriedades e composição de cada uma das correntes de hidrogénio purificado obtidas após o tratamento com membranas e ROG PSA foram consideradas constantes e a composição para os principais componentes estão apresentadas na tabela 14. A figura 25 representa a configuração genérica das três estratégias propostas.

Tabela 12-Recuperação de hidrogénio e pureza do hidrogénio recuperado das diferentes estratégias.

Estratégia	SA	Membranas + PSA		SMR
		Membranas	ROG PSA	PSA
Recuperação	89%	88%	89%	89%
Pureza do H ₂ recuperado	99,5%	92,0%	99,5%	99,5%

Tabela 13-Condições operatórias das correntes de alimentação, tail gas/ rejeitado e produto para as diferentes tecnologias.

Tecnologia	PSA		Membranas		SMR	
	Pressão (barg)	Temperatura (°C)	Pressão (barg)	Temperatura (°C)	Pressão (barg)	Temperatura (°C)
Alimentação	23	40	71,4	85	45	40
Tail Gas/ Rejeitado	0,3	40	70,3	100	0,3	40
Produto	23	40	23	93	23	40

Tabela 14- Poder calorífico inferior (PCI), fator de emissão, e composição volumétrica das correntes de produto para as tecnologias membrana e ROG PSA.

Corrente	Permeado da Membrana	Produto da ROG PSA
PCI (kcal/kg)	18703	27956
Fator emissão	1,68	0,11
Composição (%vol.)		
H ₂	92%	99,5%
C1	3%	0,5%
C2	2%	

É de notar que quando um SMR é alimentado com uma corrente com hidrogénio na sua composição, esta fração entra e sai do reator sem sofrer alterações sendo depois purificada na PSA (ou outra tecnologia de purificação) associada a esta unidade com o restante hidrogénio produzido no reator.

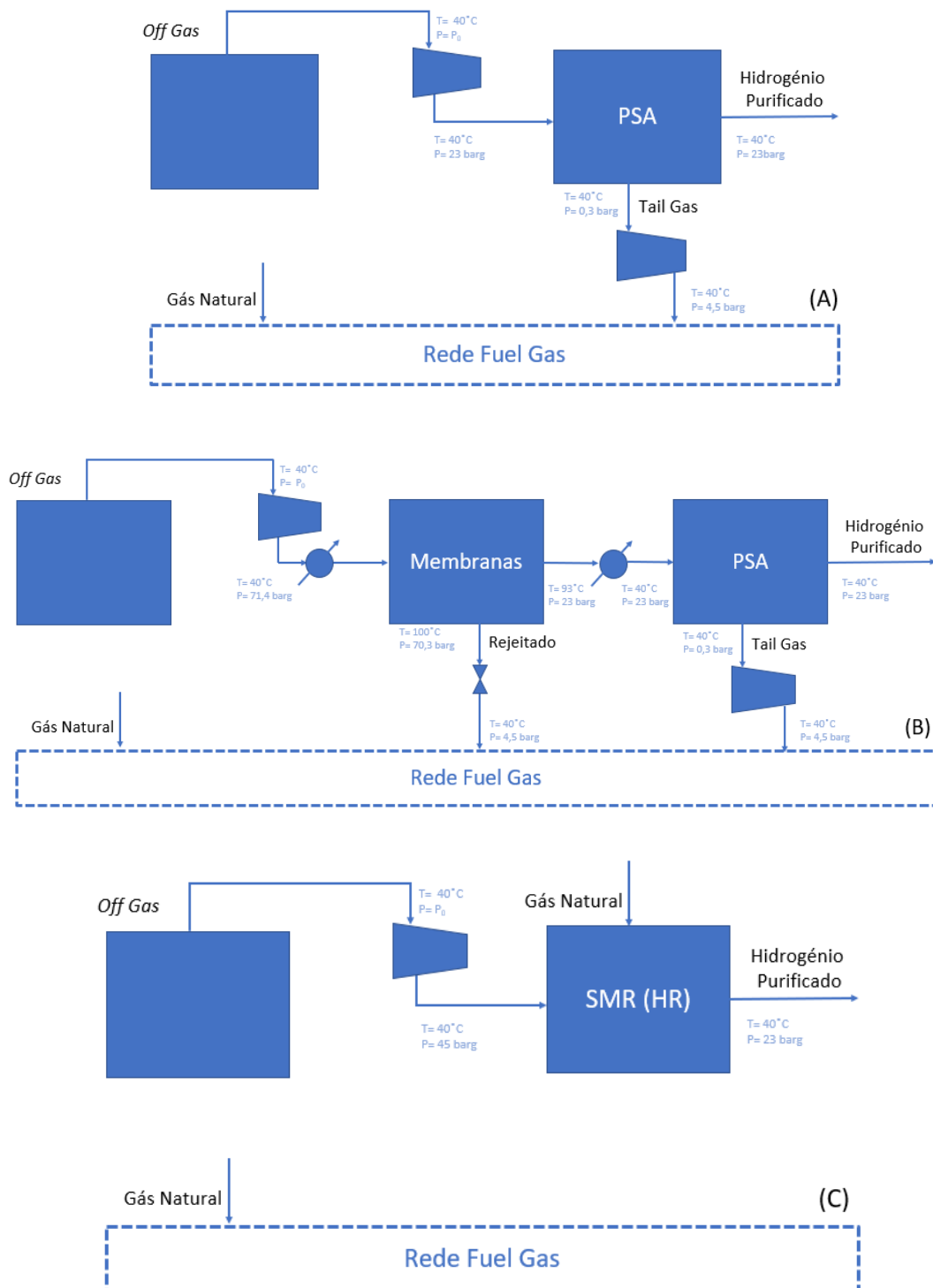


Figura 25- Representação esquemática das três metodologias aplicadas: (A) ROG PSA, (B) membranas-PSA, (C) SMR.

Ao retirar estas correntes da rede de *fuel gas*, para que os seus consumidores não sejam afetados, foi considerada a compensação da rede de *fuel gas* com gás natural na mesma proporção de poder calorífico (gás natural equivalente). De notar, que a matéria-prima para o HR poderia ser também nafta e a compensação da rede de *fuel gas* feita com propano, consoante a sua disponibilidade e situação económica no mercado, mas para simplificar a análise foi considerado apenas gás natural para ambas as situações.

Baseado no método sistemático para a gestão de hidrogénio numa instalação industrial de Towler *et al.* (Towler, 1996) foi definida a margem do projeto que permitirá comparar os três cenários possíveis (recuperação do hidrogénio através da instalação de uma nova ROG PSA, de um sistema híbrido membrana-PSA ou através da sua inclusão na carga ao HR) e, assim, definir a estratégia a aplicar. Assim, a margem corresponde à diferença entre as receitas, custos de operação (OPEX) e o custo dos equipamentos anualizados para 10 anos (anualização do CAPEX) (equação 4), sendo que:

$$\text{Margem} = \text{Receitas} - \text{Custos Operacionais} - \text{Custo de Capital de Equipamentos} \quad (4)$$

- as receitas correspondem ao produto entre o caudal de H₂ produzido e/ou purificado e o preço do H₂; as receitas são iguais em todos os cenários considerados;
- os custos operacionais incluem, quando aplicável: o consumo de água de refrigeração nos *intercoolers*; o consumo de energia elétrica nos compressores; o consumo de gás natural para a compensação da rede de FG, carga ao SMR e consumo específico do SMR; as emissões de CO₂ provenientes da compensação da rede de FG, operação do SMR e do consumo específico do SMR;
- o custo associado à amortização do equipamento corresponde à anualização do custo dos equipamentos (“Ex Works”) total de cada Cenário (*Equivalent Annual Cost, EAC*) (Invesopedia, 2020) através da equação 5. Para aplicar o EAC foi considerado um período de amortização (n) de 10 anos e uma taxa de desconto (“discount rate”) de 10%. Todos os preços foram atualizados através do índice CEPCI para o ano de 2021 (Anexo IV, confidencial).

$$EAC = CAPEX \times \frac{\text{Discount Rate}}{1 - (1 + \text{Discount Rate})^{-n}} \quad (5)$$

O *Equivalent annual cost* (EAC) é o custo anual de operar e manter um ativo durante toda a sua vida útil. Em ambiente industrial o EAC é utilizado para auxiliar decisões de orçamento de capital, pois permite comparar a relação custo-benefício de vários ativos com vida útil desigual.

Neste sentido, uma estratégia só é viável se a sua margem foi positiva, e uma estratégia é mais atrativa do que outra se a sua margem for superior.

A tabela seguinte resume os pressupostos para efetuar a estimativa de custos de operação e capital associado a cada cenário, quando aplicável. De notar que o CAPEX apresentado é exclusivamente “Ex Works”.

Tabela 15- Pressupostos considerados para a previsão de custos operacionais e custos de capital dos equipamentos.

Equipamento	Parâmetro	
PSA	CAPEX	Obtido através da Regra de Williams: como referência foi utilizado o custo da PSA associada ao HR em 2008 em função do caudal volumétrico de entrada da PSA. Segundo (Towler <i>et al.</i> , 1996) o custo dos processos de PSA é independente da pureza do hidrogénio produzido.
Membrana	CAPEX	Obtido através da Rega de Williams: como referência foi utilizado o custo das membranas dimensionadas no estudo da AirLiquide em 2021 em função do caudal volumétrico da corrente de produto. (Towler <i>et al.</i> , 1996) comprova que o CAPEX de uma unidade de membranas é proporcional ao caudal de hidrogénio recuperado.
SMR	CAPEX	Não aplicável, uma vez que as unidades de SMR da refinaria de Sines já estão amortizados e não se considerou o investimento de uma nova unidade de SMR.
	OPEX	Consumo específico de 454,33 kg GNE/ ton de H ₂ produzido e com um fator de emissões associado de 2,76 ton CO ₂ /ton GN.
Compressor	CAPEX	O seu dimensionamento seguiu o procedimento descrito por Coulson (Coulson& Richardson, 1983) para compressores centrífugos. O CAPEX foi estimado através de uma curva obtida com os custos de compressores da Refinaria de Sines em função do consumo de energia elétrica (kW).
	OPEX	Consumo de energia elétrica.
Intercooler/ Permutadores de calor	CAPEX	O seu dimensionamento seguiu o procedimento descrito por (Coulson& Richardson, 1983) para permutadores de calor. O CAPEX foi estimado através de uma curva obtida com os custos de compressores da Refinaria de Sines em função da área de transferência de calor (m ²).
	OPEX	Consumo de água de refrigeração.
Piping	CAPEX	10% do CAPEX total (Rabie, 2012).
Válvulas de Expansão	Devido à diferença de ordem de grandeza dos custos associados com este equipamento em relação aos restantes, os seus custos não foram considerados.	

O consumo específico do SMR consiste na soma do consumo em gás natural e *fuel gas* nos pilotos do forno por tonelada de hidrogénio produzido. Em termos práticos, o consumo dos fornos do SMR é superior ao valor considerado uma vez que também ocorre a queima do *tail gas* da PSA associada, porém como é um subproduto da reação este parâmetro é negligenciável.

A variação da composição em hidrogénio de cada corrente foi obtida através da normalização da composição da corrente real apresentada no Anexo I para incrementos de 2%vol. em hidrogénio entre 0 e 100%vol., assumindo, assim, uma variação dos restantes componentes proporcional face à composição real da corrente a tratar. O caudal mássico e pressão da corrente original a tratar foi mantido constante. Para cada composição obtida foi calculada a densidade em condições normais e *standard*, peso molecular, fator de emissão, PCI, Cp e Cp/Cv. Os valores de Cp e Cp/Cv de cada componente à temperatura de 40°C,

utilizados no cálculo da estimativa de consumo de utilidades dos compressores e *intercoolers*, foram retirados do (Perry). Considerou-se que o Cp e Cv constantes com a variação da temperatura.

Como primeira análise, para efetuar a valorização desta análise foram utilizados os preços de 2021 resumidos na tabela 16. Mais à frente será efetuada a análise de sensibilidade a estes preços. Foi considerado 1 ano de produção de 8400h.

Tabela 16- Preço de CO₂, gás natural, energia elétrica e água de refrigeração em 2021 na Península Ibérica (Galp, 2022).

	Preço 2021
CO ₂ , €/ton	49,6
Gás natural (TTF), €/ton	623
Energia Elétrica, €/MWh	102,8
Água Refrigeração, €/ton	0,1

Os subcapítulos seguintes têm por objetivo, primeiramente, definir a estratégia a aplicar a cada uma das correntes (tabela 8 e 11) para efetuar a recuperação de hidrogénio, e a construção de uma ferramenta de apoio à tomada de decisão da escolha do processo de purificação aplicável a qualquer corrente. Esta ferramenta visa orientar numa primeira análise o utilizador na escolha da melhor estratégia a aplicar a determinada corrente de modo a minimizar os custos do projeto, sem afetar as unidades consumidoras de hidrogénio ou de *fuel gas*, não substituindo, por isso, a necessidade de efetuar uma análise detalhada à corrente em estudo.

4.2.2. Aplicação das tecnologias de purificação de H₂

Para definir a estratégia a aplicar a cada uma das correntes para efetuar a recuperação de hidrogénio, a partir dos pressupostos apresentados anteriormente, foi necessário estimar os custos de operação (OPEX) e o custo dos equipamentos (EAC) de cada metodologia para cada corrente (figura 25). Os resultados obtidos para a estimativa do número de compressores e *intercoolers*/ permutadores de calor necessários, bem como o seu consumo de utilidades e o balanço às emissões de CO₂ e ao consumo de gás natural estão resumidos nas tabelas 17 a 19 para cada estratégia considerada (recuperação do hidrogénio através da instalação de uma nova ROG PSA, de um sistema híbrido membrana-PSA ou através da sua inclusão na carga ao HR). Os valores apresentados estão apresentados por ton de hidrogénio recuperado (tabela 20). O resultado do balanço às emissões de CO₂ e ao consumo de gás natural ser menor que zero é indicativo que a recuperação de hidrogénio leva à redução destes parâmetros.

Tabela 17- Estimativa do número de compressores e intercoolers e o seu consumo de utilidades e o balanço às emissões de CO₂ e ao consumo de gás natural, por ton de H₂ recuperado para a metodologia ROG PSA.

ROG PSA						
Classe	Número de compressores utilizados	Potência dos compressores (MW/ton H ₂ recuperado)	Número de intercoolers	Consumo de água de refrigeração (ton/ton H ₂ recuperado)	Balanço às emissões de CO ₂ (ton/ton H ₂ recuperado)	Balanço ao consumo de GN (ton/ton H ₂ recuperado)
A	1	0,1	2	26,2	-5,4	-1,9
B	3	2,1	5	388,5	-5,2	-1,8
C	2	0,7	3	430,0	-5,4	-1,9
D	2	1,3	4	226,5	-4,8	-1,8

Tabela 18- Estimativa do número de compressores e intercoolers e o seu consumo de utilidades e o balanço às emissões de CO₂ e ao consumo de gás natural, por ton de H₂ recuperado para a metodologia Membrana-PSA.

Membrana + ROG PSA						
Classe	Número de compressores utilizados	Potência dos compressores (MW/ton H ₂ recuperado)	Número de intercoolers	Consumo de água de refrigeração (ton/ton H ₂ recuperado)	Balanço às emissões de CO ₂ (ton/ton H ₂ recuperado)	Balanço ao consumo de GN (ton/ton H ₂ recuperado)
A	-	-	-	-	-	-
B	3	1,3	9	667,3	-5,5	-1,9
C	2	2,9	6	691,1	-5,3	-1,8
D	2	2,3	8	506,7	-5,7	-2,0

Tabela 19- Estimativa do número de compressores e intercoolers e o seu consumo de utilidades e o balanço às emissões de CO₂ e ao consumo de gás natural, por ton de H₂ recuperado para a metodologia SMR.

SMR						
Classe	Número de compressores utilizados	Potência dos compressores (MW/ton H ₂ produzido)	Número de intercoolers	Consumo de água de refrigeração (ton/ton H ₂ produzido)	Balanço às emissões de CO ₂ (ton/ton H ₂ produzido)	Balanço ao consumo de GN (ton/ton H ₂ produzido)
A	2	0,2	2	36,5	-0,8	-2,3
B	2	0,4	5	91,8	-0,5	-0,2
C	1	0,3	2	73,1	0,2	0,1
D	1	0,9	3	151,4	-1,7	-0,6

De seguida, e através dos preços apresentados na tabela 16, calculou-se a margem de cada estratégia para cada corrente ou conjunto de correntes. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 20 e a figura 26 discrimina os custos na margem global por ton de hidrogénio recuperado associados a cada estratégia para cada corrente.

Tabela 20- Margem e hidrogénio recuperado por metodologia para cada corrente/mistura de correntes analisada.

Corrente/ mistura de correntes		Mistura A	Mistura B	Offgas do Hydrocracker	Offgas do HG
ROG PSA	Margem (M€/ano)	4,72	0,63	0,99	0,82
	H ₂ Recuperado (ton/h)	0,42	0,13	0,21	0,04
	EAC (M€/ano)	0,33	0,73	0,70	0,26
Membranas + ROG PSA	Margem (M€/ano)	-	0,52	0,57	-0,03
	H ₂ Recuperado (ton/h)	-	0,11	0,19	0,03
	EAC (M€/ano)	-	0,74	0,77	0,33
SMR	Margem (M€/ano)	2,52	0,28	-2,08	0,05
	H ₂ Produzido através da corrente (ton/h)	0,54	0,56	1,32	0,07
	EAC (M€/ano)	0,25	0,39	0,34	0,16
Estratégia Seleccionada		ROG PSA	ROG PSA	ROG PSA	ROG PSA

Da análise da tabela 20 é possível concluir que a estratégia que permite obter uma maior margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio é, para todas as correntes em estudo, a ROG PSA, permitindo recuperar 0,8 ton/h de hidrogénio. Da análise desta tabela, observa-se também que entre a ROG PSA e o sistema híbrido Membranas-PSA, a tecnologia que permite uma maior recuperação de hidrogénio é a ROG PSA, uma vez que no sistema membranas-PSA para obter a pureza desejada ocorre uma maior perda de hidrogénio para o rejeitado e *tail gas* das membranas e PSA, respetivamente, do que só com a ROG PSA isolada. De notar que a Mistura A tem uma pureza em hidrogénio superior à pureza obtida através das membranas estudadas, pelo que as membranas não efetuariam um processo de purificação. Por outro lado, o hidrogénio que entra na unidade de HR é recuperado diretamente na PSA associada à unidade, pelo que na prática, Considerando que esta PSA tem a mesma taxa de recuperação da ROG PSA, a quantidade de hidrogénio recuperado nos dois cenários seria igual, porém, a partir da mesma corrente, o cenário que consiste em incluir a corrente como carga ao SMR permite obter um maior caudal de produto purificado visto que parte dos hidrocarbonetos da alimentação são convertidos em hidrogénio também.

Ao contrário do cenário de aplicar a tecnologia de purificação PSA ou membranas-PSA em que é possível reduzir globalmente as emissões de CO₂ através da redução do andamento ao SMR, tal não se verifica no cenário SMR para a corrente de *fuel gas* do hydrocracker, em que se dá a substituição na carga de gás natural por uma corrente com fator de emissão superior, não existindo alteração do andamento do SMR. Também não se verifica redução do consumo de gás natural no balanço global e, por isso, a sua margem anual é negativa.

No caso da corrente de *offgas* do HG, o cenário de aplicar a tecnologia membranas-PSA, apesar de apresentar globalmente redução nas emissões de CO₂ e consumo de gás natural, o investimento em

capital associado a este cenário é mais elevado do que a valorização destas reduções, levando a que a margem anual deste cenário seja negativa. O elevado capital com equipamento deste cenário deve-se não só ao investimento das duas tecnologias, mas essencialmente ao investimento do sistema de compressão para elevar a pressão da corrente desde 5 barg até 71 barg.

Para compreender a distribuição dos custos na margem global por ton de hidrogénio recuperado associados a cada estratégia para cada corrente, efetuaram-se os gráficos representados na figura 26, em que os custos correspondem ao investimento de capital da tecnologia de purificação, de compressão e permuta de calor, bem como o consumo de utilidades (negativo) e as receitas correspondem à valorização da redução de emissões de CO₂ e consumo de gás natural (positivo), quando verificadas. Assim, os cenários que apresentam margens anuais positivas são aqueles cujas receitas são superiores aos custos. As receitas para as tecnologias PSA e membranas-PSA por ton de hidrogénio recuperado são iguais entre si em todas as correntes.

Ao analisar cada tecnologia observa-se que, tal como era espectável a tecnologia com maior capital associado é o sistema membranas-PSA, pois não só tem o investimento de duas tecnologias como também tem um elevado custo de compressão, pois é preciso elevar a pressão da corrente até à elevada pressão de operação das membranas (71 barg). A tecnologia com menores custos associados é a PSA. Independentemente da tecnologia, a corrente com maior investimento em capital é a corrente de *offgas* do HG, uma vez que é a corrente com menor pressão operacional, sendo, por isso, necessário uma grande razão de compressão e, conseqüentemente, um grande investimento em compressores para atingir a pressão de operação das tecnologias. No mesmo sentido, a corrente/mistura de correntes com maior pressão, a Mistura A, é aquela que apresenta menor EAC para ambas as tecnologias aplicáveis. O investimento em novos compressores e respetivos *intercoolers* representam a maior parcela dos custos em capital, traduzindo-se em cerca de 43-54% do EAC total para a tecnologia ROG PSA, 49-58% para as membranas-PSA e 91% para o SMR, seguida da parcela dos custos associados ao investimento da tecnologia de purificação, ROG PSA ou membranas e PSA, para os respetivos cenários.

A recuperação de 0,8 ton/h de hidrogénio através da instalação de uma nova ROG PSA tem um investimento de capital associado de aproximadamente 12M€.

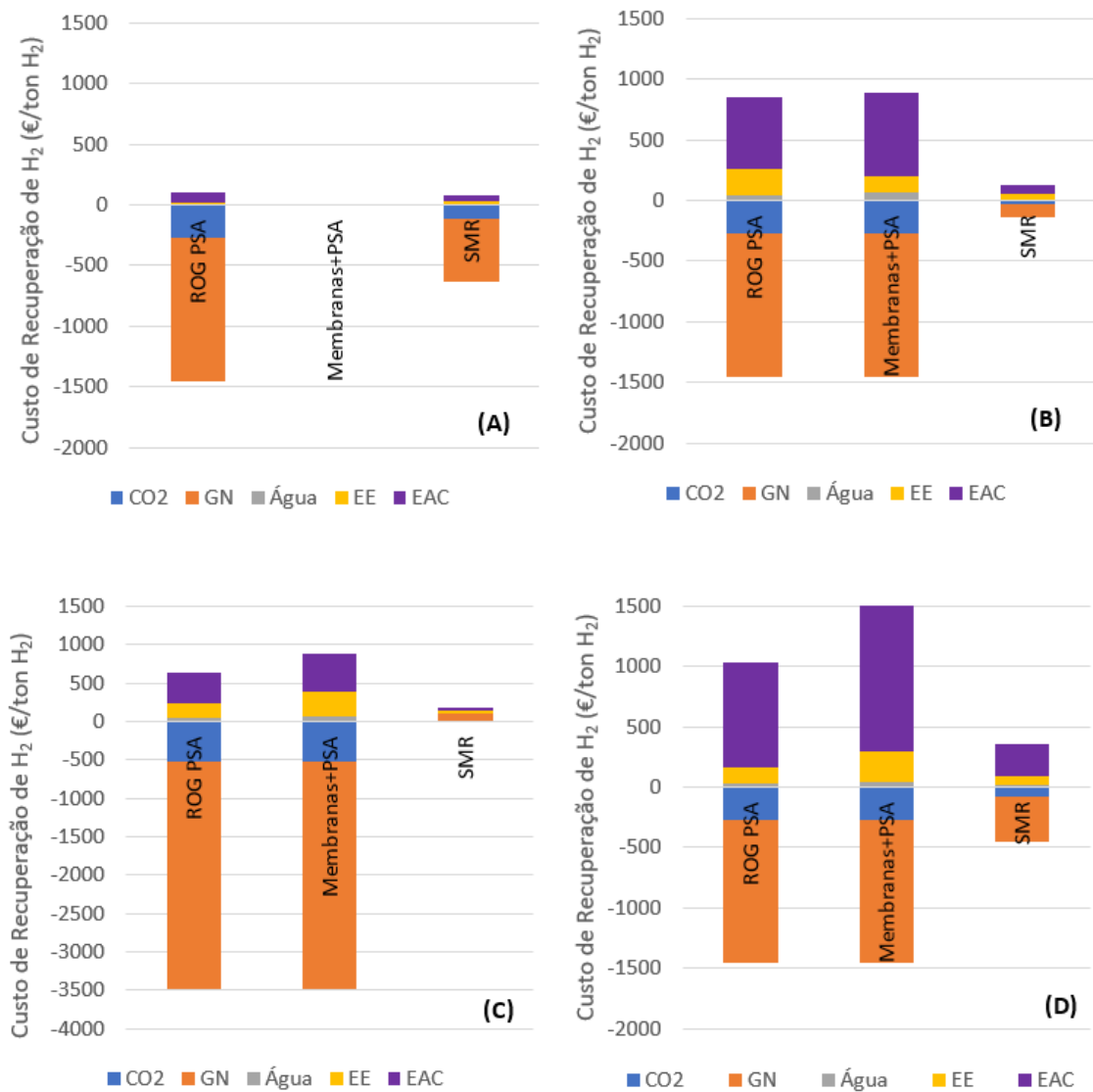


Figura 26- Custo de recuperação do hidrogénio por ton de hidrogénio recuperado para diferentes estratégias para as correntes de (A) Mistura A, (B) Mistura B, (C) Fuel Gas do Hydrocracker e (D) Offgas do HG.

A tabela 21 representa a variação nas emissões de CO₂ e gás natural obtido no SMR e na rede de fuel gás após a purificação das correntes em estudo através da ROG PSA. Apesar de tanto as emissões de CO₂ como o consumo de gás natural aumentar devido à compensação da rede de fuel gás, a redução nestes parâmetros obtida por diminuir a produção *on-purpose* de hidrogénio é superior. Assim, conclui-se que no total, após a recuperação de hidrogénio destas correntes, é possível reduzir 4,49 ton/h em emissões CO₂, o que equivale a cerca de 38 kton/ano de emissões de CO₂, e reduzir 1,59 ton/h de consumo de gás natural (GN).

Tabela 21- Resultado do balanço ao SMR e rede de fuel gas em CO₂ e gás natural (GN) para cada corrente/mistura de correntes analisada para a ROS PSA e balanço total do sistema.

Corrente/ mistura de correntes		Mistura A	Mistura B	Offgas do Hydrocracker	Offgas do HG	Total
CO ₂	Varição no HR, ton/h	-5,04	-2,07	-2,55	-0,42	-10,08
	Varição na rede fuel gas, ton/h	+2,80	+1,15	+1,41	+0,23	+5,59
	Total, ton/h	-2,25	-0,92	-1,13	-0,19	-4,49
GN	Varição no HR, ton/h	-1,83	-0,75	-0,92	-0,15	-3,65
	Varição na rede fuel gas, ton/h	+1,03	+0,42	+0,52	+0,09	+2,06
	Total, ton/h	-0,80	-0,33	-0,40	-0,07	-1,59

Como foi visto no capítulo 1.1., devido à atual situação socioeconómica, os preços do CO₂ e GN têm sofrido grandes variações nos últimos anos, atingindo valores históricos no segundo trimestre de 2022. Muitos autores prevêm, no entanto, que o preço do GN diminua para os valores que apresentava em 2021. Atendendo a este aumento dos preços (capítulo 1.1.), foi efetuada a análise de sensibilidade aos preços do CO₂, GN e energia elétrica, tomando por base os preços de 2021 apresentados na tabela 16 (capítulo 4.2.1.), para estudar a sua influência na margem. Os resultados desta análise podem ser observados nos gráficos seguintes.

Esta análise teve em consideração a evolução dos preços de gás natural e CO₂ apresentada no capítulo 1.1. e Anexo IV (confidencial) e o preço da energia elétrica teve em consideração a evolução apresentada em (Statista 2022).

Analisando o impacto da variação do preço destas variáveis na margem verificou-se que, em todas as correntes, a ROG PSA é a tecnologia que permite obter maior margem e, portanto, seria a tecnologia selecionada para a recuperação de hidrogénio. A título de exemplo, as figuras 27 a 29 representam a variação da margem para as três metodologias estudadas (ROG PSA, membrana-PSA e SMR) na corrente D (corrente com menor pressão operatória).

O aumento do preço da energia elétrica (figura 27) leva à diminuição da margem do projeto. O aumento deste preço tem maior impacto no cenário membranas-PSA, sendo que representa uma diminuição de 225% na margem, enquanto, para o mesmo aumento de preço, a margem para os cenários ROG PSA e SMR diminui, respetivamente, 34% e 96%. Assim, quanto maior a razão de compressão necessária, maior será o consumo em energia elétrica, e maior será a sua dependência com a variação do preço.

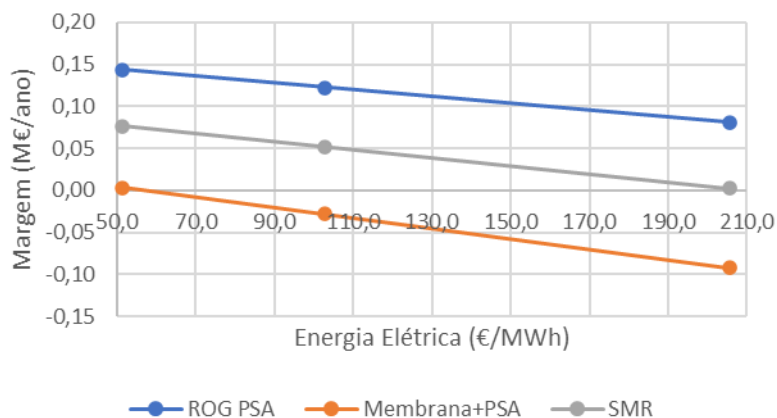


Figura 27- Variação do preço de energia elétrica (cenário base de 2021, -50% do preço base, e +100% preço base) nas diferentes tecnologias para a corrente D.

O aumento do preço do gás natural (figura 28 e 29) leva ao aumento da margem, pois em todos os cenários ocorre redução do consumo de gás natural. O aumento do preço do CO₂ leva ao aumento da margem, pois em todos os cenários ocorre redução das emissões de CO₂.

De seguida, efetuou-se o estudo do efeito conjunto da variação de preço do gás natural e CO₂. Observou-se que para todas as correntes (A, B, C e D) a PSA continuou a ser o cenário com margem superior. Da análise destas figuras é possível concluir que, tal como era espectável, o aumento do preço do GN e do CO₂ favorece este projeto, uma vez que aumento do preço do CO₂ e do gás natural levam ao aumento da margem. Com o aumento do preço destes dois compostos, obteve-se um aumento na margem de até 5,5% para a corrente A, 5,1% para a corrente B, 4,6% para a corrente C e 7,9% para a corrente D.

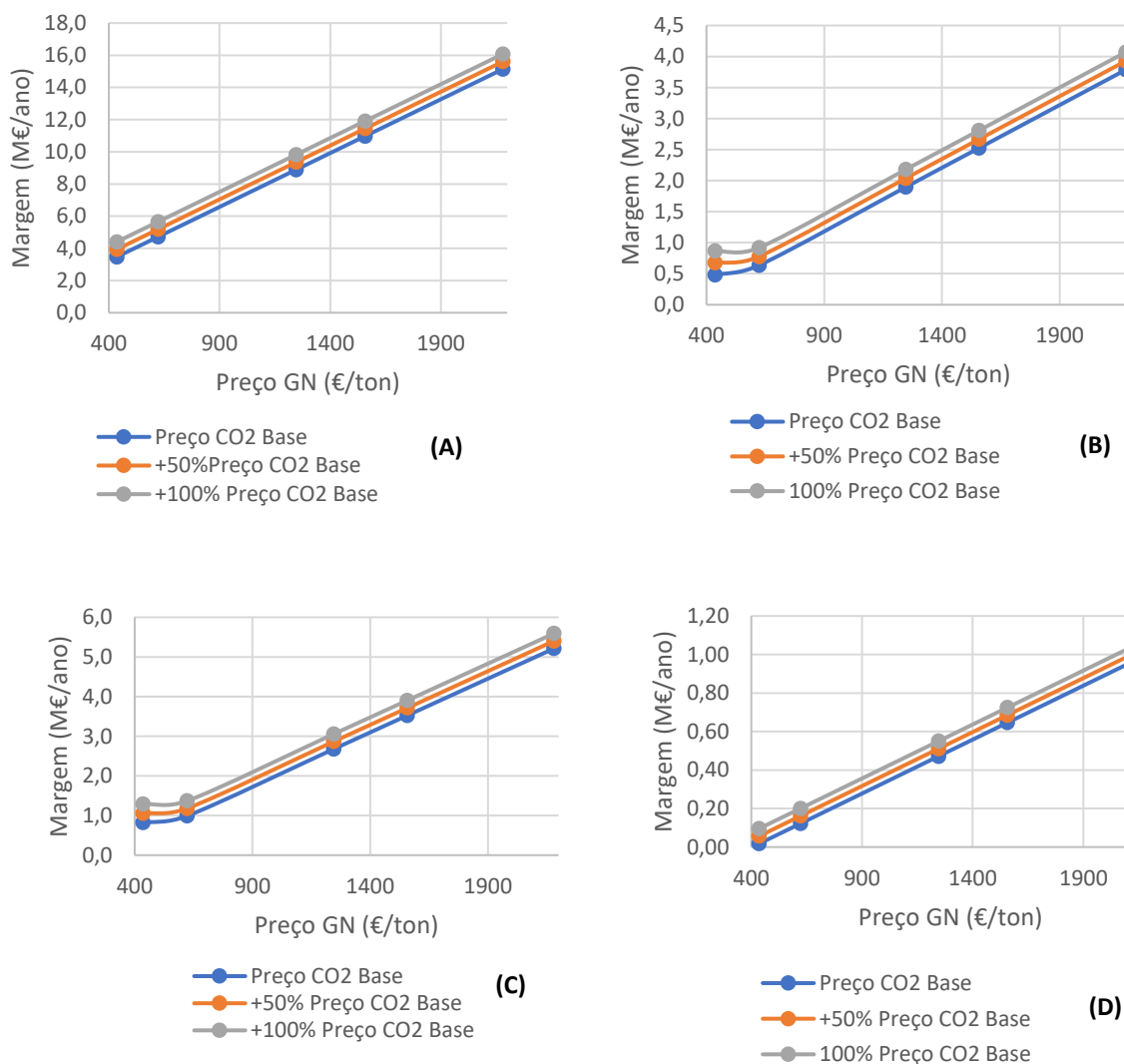


Figura 28-Análise de sensibilidade ao preço do CO₂ e GN face aos preços de 2021 (49,6 €/ton CO₂ e 623 €/ton GN) para as correntes de (A) Mistura A, (B) Mistura B, (C) Fuel Gas do Hydrocracker e (D) Offgas do HG.

Não foram contempladas análises de sensibilidade à pressão, caudal ou composição das correntes, pois estes parâmetros serão analisados na construção do modelo para a tomada de decisão da escolha do processo de purificação de hidrogénio.

4.2.3. Modelo para a tomada de decisão da escolha do processo de purificação de H₂

Para a construção do modelo de decisão, efetuou-se a variação da composição em hidrogénio de cada corrente para incrementos de 2%vol. em hidrogénio entre 0 e 100%vol., e aplicaram-se novamente os pressupostos anteriores para toda a gama de concentração de hidrogénio, de modo a obter quatro modelos, um por cada classe de corrente. Os gráficos seguintes (figura 29 a 32) demonstram os resultados obtidos para cada modelo. De notar que, como foi mencionado anteriormente, acima dos 92%vol. H₂ as

membranas não são aplicáveis e que a ROG PSA não é aplicável para concentrações inferiores de 30%vol., sendo a sua concentração ótima de aplicabilidade a cima dos 75%vol.

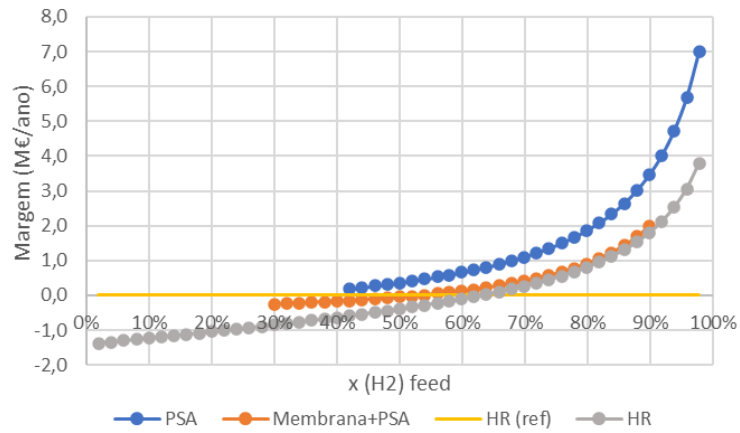


Figura 29- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe A).

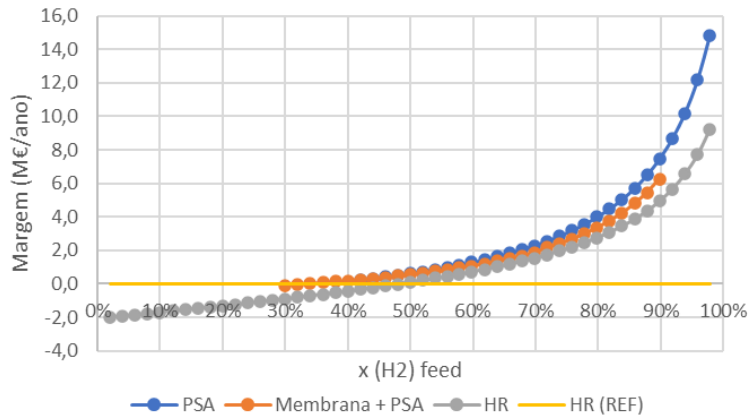


Figura 30- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe B).

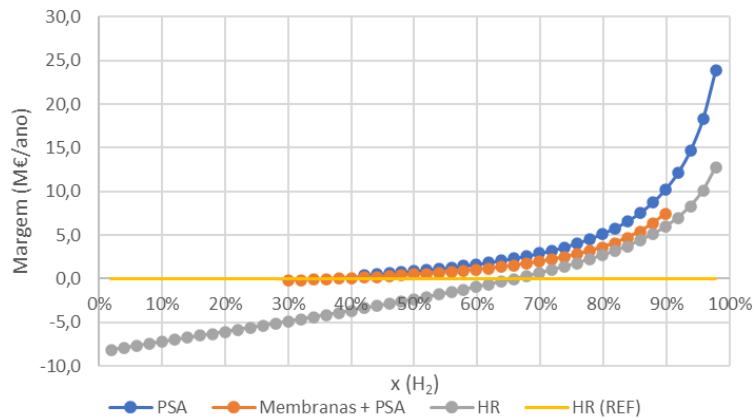


Figura 31- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe C).

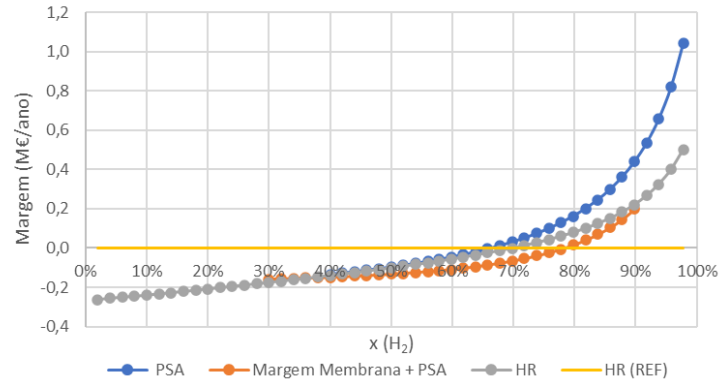


Figura 32- Margem anual para a produção de 7 ton/h de hidrogénio em função da variação de composição em hidrogénio para cada tecnologia (Classe D).

Efetuiu-se ainda o estudo da margem em função da concentração em hidrogénio para diferentes caudais para cada tecnologia estudada. A título de exemplo, este estudo está apresentado no Anexo II para a corrente A, permitindo concluir que à medida que o caudal aumenta, maior é a margem obtida.

Assim, da análise efetuada a cada corrente, aos gráficos da variação da margem em função da composição em hidrogénio e aplicação do estudo a correntes “dummy” foi possível obter a seguinte árvore de decisão, aplicável a qualquer corrente, obtendo assim uma ferramenta para guiar a tomada de decisão da melhor tecnologia para a recuperação de hidrogénio da corrente em estudo.

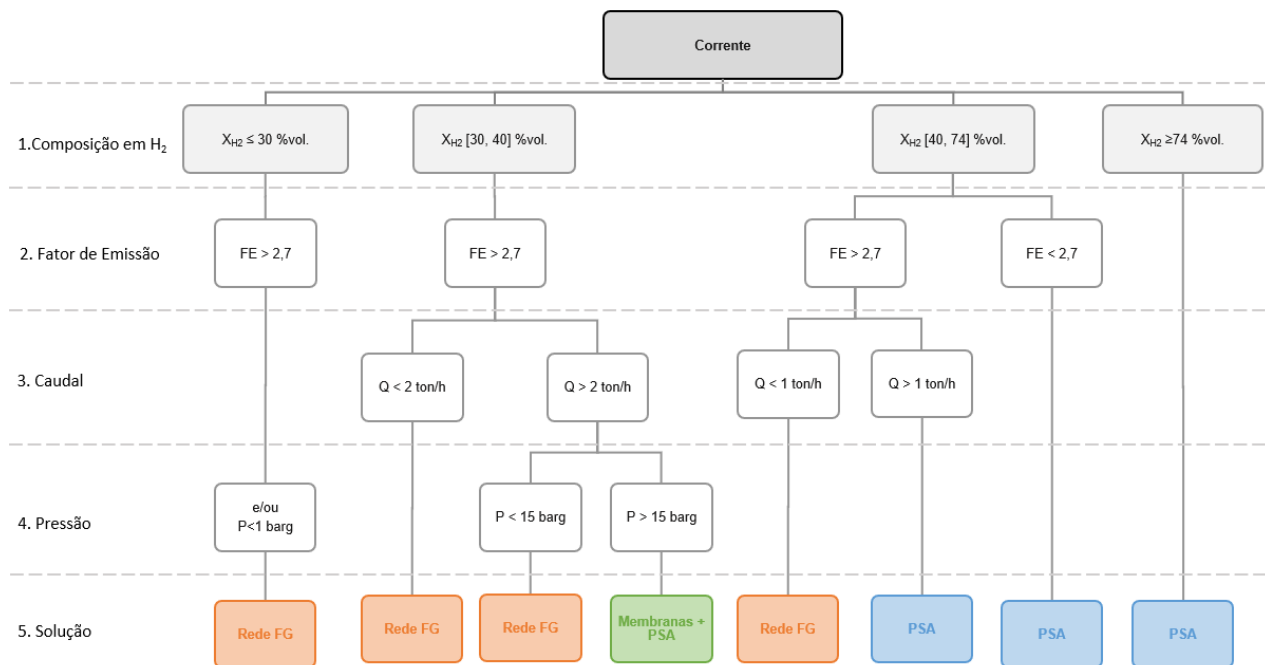


Figura 33- Modelo de decisão: modelo de apoio à tomada de decisão da melhor abordagem para a recuperação de hidrogénio de uma corrente.

A primeira linha de decisão representa a composição em hidrogénio da corrente a tratar. Se a corrente tiver uma composição em hidrogénio inferior a 30%vol. deverá ser encaminhada ou mantida na rede de *fuel gas*, pois nenhuma das tecnologias tem a capacidade de recuperar hidrogénio com uma

pureza tão baixa, por outro lado, adicionar esta corrente à carga do SMR também não seria vantajoso, visto que a quantidade de emissões de CO₂ emitidas e consumo de GN seriam ou superiores ou semelhantes às do caso base, pelo que não haveria incentivo. A mesma linha de raciocínio pode ser aplicada para o caso da pressão da corrente ser inferior a 1 barg, pois o custo associado à compressão da corrente até à pressão de operação do SMR, seria superior aos ganhos com as reduções nas emissões de CO₂ e consumo de GN.

O segundo intervalo, foi definido por ser um intervalo fora do intervalo de operacionalidade da ROG PSA, mas cuja tecnologia das membranas pode ser aplicada. Assim, para composições em hidrogénio entre 30% e 40%vol., observou-se que se o caudal for reduzido (aproximadamente inferior a 2 ton/h) não há incentivo para a recuperação de hidrogénio, enquanto para caudais superiores a 2 ton/h, quanto mais elevada for a pressão e, conseqüentemente, menor a razão de compressão necessária para a aplicação da tecnologia de recuperação de hidrogénio, maior é o intervalo de operacionalidade da tecnologia membrana-PSA. A pressão de 15 barg é a pressão à qual se observou que, para este intervalo, a metodologia que permite obter maior margem é membrana-PSA. Neste intervalo, as reduções nas emissões de CO₂ e GN, se observadas, não são significativas, pois o fator de emissão será sempre superior ou próximo (entre 2,7 e 3,0) ao fator de emissão do gás natural.

O terceiro intervalo, entre 40% e 74%vol., segundo a literatura pertence ao intervalo de operacionalidade de todas as tecnologias em análise, sendo que 40%vol. corresponde à composição mínima de hidrogénio recomendada para a recuperação por PSA (Towler, 1996). Para composições de hidrogénio neste intervalo, observou-se que a composição em hidrocarbonetos tem um grande peso na tomada de decisão, uma vez que neste intervalo estão incluídas correntes que podem ter um fator de emissão aproximadamente igual, inferior ou até superior ao gás natural. Assim, optou-se pela criação da segunda linha de decisão com base no fator de emissão. Se o fator de emissão for inferior a 2,7 e, portanto, inferiores ao do gás natural (2,76), a redução nas emissões de CO₂ é significativa e juntamente com a redução no consumo de gás natural, permite abater os custos com investimento, favorecendo, portanto, a tecnologia com menores custos de capital, a ROG PSA. Por outro lado, se o fator de emissão for superior a 2,7 (entre 2,7- 2,8), o seu caudal vai ser decisivo.

O último intervalo corresponde ao intervalo de composições de hidrogénio ótimo de aplicabilidade da PSA. Para valores de composição de hidrogénio superiores a 74%vol., todas as tecnologias apresentam uma margem de recuperação positiva, visto que as receitas (poupanças em GN e CO₂) são superiores aos custos, pelo que a seleção da melhor estratégia depende daquela que apresente menores custos por ton de hidrogénio recuperado, ou seja, a ROG PSA.

Assim, a composição em hidrogénio correlaciona a tomada de decisão com a fração leve da corrente (hidrogénio), enquanto o fator de emissão correlaciona com a fração pesada (hidrocarbonetos) e, por sua vez, o caudal e a pressão fazem a ligação com o investimento em capital para a recuperação do hidrogénio, bem como a quantidade de hidrogénio possível de recuperar.

Se ao aplicar esta ferramenta, esta indicar que a corrente em estudo deve ser encaminhada ou mantida na rede de *fuel gas*, deve ser ponderado misturar esta corrente com outra, com uma composição em hidrogénio superior, a fim de obter uma nova mistura com teor em hidrogénio superior.

Não foi observado em nenhuma das análises a seleção do SMR como sendo o melhor método para o tratamento da corrente. De acordo com a literatura (Patel and Morris, 2005)(Klein, 2007), uma corrente só deve ser encaminhada para a alimentação a um SMR, se tiver um teor em hidrogénio inferior a 50%vol., caso contrário, deve ser feito um *by-pass* à secção reacional e ser incorporada diretamente na PSA da unidade, uma vez que o hidrogénio que entra na secção reacional não sofre nenhuma alteração, pelo que se limita a reduzir a capacidade disponível do equipamento. Assim, para esta ser a metodologia que apresenta maior margem de entre as estudadas seria espectável ser no primeiro (<30%vol.) ou no segundo (30-40%vol.) intervalo de composições de hidrogénio. Porém, como pode ser observado pela tabela 19 o SMR é aquele que apresenta menores reduções nas emissões de CO₂ e consumo de gás natural por ton de hidrogénio recuperado e, conseqüentemente, menor margem.

Não estarem presentes em todos os ramos todos os parâmetros estudados não implicam que estes não tenham relevância no processo de decisão da tecnologia. Esta é apenas uma ferramenta de apoio para guiar o utilizador no processo de decisão e não inviabiliza que seja efetuado um estudo mais exaustivo para a tomada de decisão, sendo os seus valores limites apenas indicativos. Por exemplo, de um modo geral, observou-se que o aumento da pressão da corrente aumenta o intervalo de recuperação das tecnologias membranas-PSA e PSA, para os intervalos de [30,40] %vol. H₂ e [40,74] %vol. H₂, respetivamente, desfavorecendo a sua inclusão na rede de *fuel gas*. Assim como quanto menor for o fator de emissão em comparação ao fator de emissão do gás natural, maior será a redução nas emissões de CO₂ observada, favorecendo a recuperação do hidrogénio.

Ao efetuar a análise de sensibilidade ao preço da EE, do CO₂ e do gás natural para compreender o seu impacto no modelo de decisão. As figuras seguintes representam variações do preço da EE, do CO₂ e do gás natural em função da composição em hidrogénio.

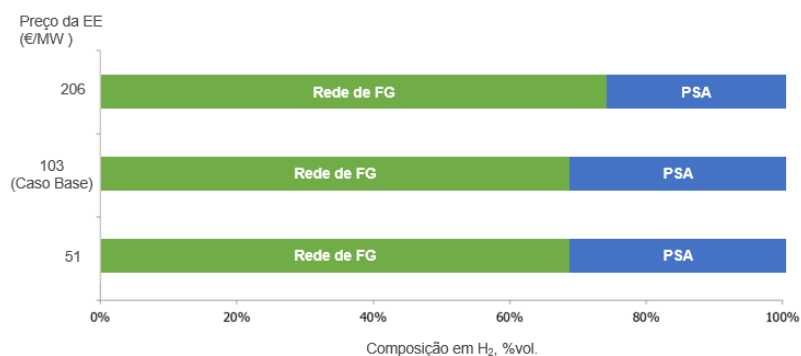


Figura 34— Análise de sensibilidade do modelo ao preço da energia elétrica aplicado à corrente de Offgas do HG.

Da análise da figura 34 observa-se que o aumento do preço da energia elétrica desfavorece a recuperação do hidrogénio, diminuindo o intervalo de aplicabilidade da tecnologia, devido à necessidade de compressão para efetuar esta operação.

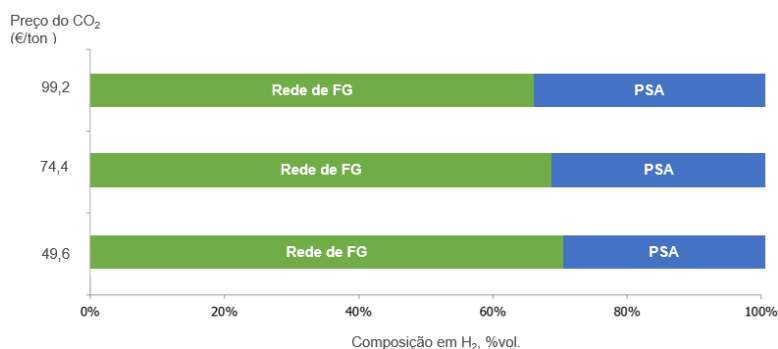


Figura 35 – Análise de sensibilidade do modelo ao preço de CO₂ aplicado à corrente de Offgas do HG.

A partir da figura 35, observou-se que a variação do preço do CO₂ tem pouca influência na escolha da tecnologia de recuperação de hidrogénio, no entanto, quanto maior for o seu preço maior é o intervalo de operacionalidade da PSA. A título de exemplo optou-se por apresentar esta análise para a corrente de offgas do HG, porém foram obtidos resultados idênticos para todas as classes de correntes.

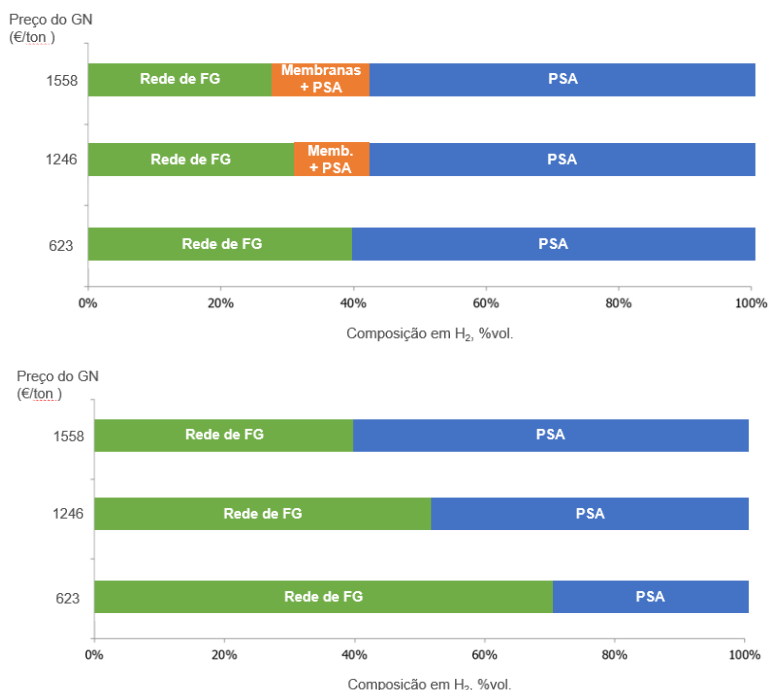


Figura 36- Análise de sensibilidade do modelo ao preço de gás natural aplicado à mistura A (cima) e à corrente de Offgas do HG (baixo).

Da figura 36 é possível observar que o aumento do preço do gás natural favorece a recuperação do hidrogénio em correntes com teor de hidrogénio mais baixo. Optou-se por demonstrar estes resultados para as correntes do tipo A e D, por serem correntes com propriedades muito distintas. A corrente de classe tipo A encontrasse a uma pressão superior a 15 barg, pelo que o aumento do preço do

gás natural leva à recuperação de hidrogénio entre 30-40%vol. preferencialmente através da tecnologia membranas-PSA, enquanto para a corrente de classe D, que se encontra à pressão de 5 barg, o aumento do preço do gás natural aumenta o intervalo de operacionalidade da PSA.

4.3. Proposta de integração entre refinaria de Sines e complexo petroquímico

4.3.1. Definição do *business case* e objetivos

Como foi mencionado anteriormente a abordagem da corrente de *offgas* do FCC será distinta das restantes correntes apresentadas, uma vez que a sua composição em hidrogénio (26%vol.) é inferior ao limite mínimo de recuperação das tecnologias de purificação de hidrogénio em estudo e devido ao valor acrescentado de alguns dos seus componentes para um complexo petroquímico. Esta abordagem está desenvolvida no Anexo V (confidencial).

4.4. Conclusões das estratégias para as correntes de *offgas* da refinaria

Neste capítulo serão resumidas as principais conclusões relativas às duas metodologias consideradas para a recuperação de hidrogénio e redução das emissões de CO₂ e consumo de gás natural.

A tabela seguinte resume a abordagem que deve ser adotada para cada corrente estudada em comparação com a previsão através da aplicação do modelo. Da análise isolada das correntes é possível observar que o hidrogénio presente em correntes classificadas como A, B, C e D deve ser recuperado numa unidade ROG PSA e que as correntes classificadas como E devem ser inseridas ou mantidas na rede de *fuel gas* com exceção da corrente de *offgas* do FCC, cujo baixo teor em hidrogénio e elevado teor em olefinas não lhe permite ser tratada com nenhuma das tecnologias estudadas nem ser incluído na carga ao SMR. Ao aplicar o modelo de tomada de decisão criado, observa-se que os resultados obtidos por esta ferramenta vão de acordo com os resultados obtidos da análise das correntes. De realçar que segundo este modelo as correntes de *tail gas* da ROG PSA e *Offgas* e Gás de Retorno proveniente do complexo petroquímico deveriam ser encaminhadas para a rede de *fuel gas*, esta conclusão foi corroborada ao efetuar a análise de rentabilidade das Hipótese 1 e 2 e *Spin Off*,

No capítulo 3.1. foi analisada a variação de composição que as correntes podem sofrer de acordo com o regime de funcionamento das unidades. Ao aplicar o modelo de tomada de decisão não se verificou alteração da melhor estratégia a aplicar a cada corrente, com exceção do *offgas* do *Platforming* que consoante a sua composição em hidrogénio o modelo poderá encaminhá-la para a ROG PSA ou para a rede de *fuel gas*.

Tabela 22- Decisão da melhor estratégia para as correntes em estudo e comparação com a previsão obtida através da ferramenta de apoio à tomada de decisão.

Classe	Correntes	Decisão	Previsão segundo Modelo
B	Offgas do Sponge Absorber	ROG PSA	ROG PSA
A	Purga H ₂ do HD	ROG PSA	ROG PSA
D	Offgas do HG	ROG PSA	ROG PSA
A	Purga H ₂ do HG	ROG PSA	ROG PSA
B	Offgas do Platforming	ROG PSA	ROG PSA ou Rede de fuel gas
E	Offgas do FCC	Business case com petroquímica	Não aplicável
C	Offgas do Hydrocracker	ROG PSA	ROG PSA
A	Purga H ₂ do VO	ROG PSA	ROG PSA
E	Tail Gas da ROG PSA	Rede de fuel gas	Rede de fuel gas
E	Offgas do Complexo Petroquímico	Rede de fuel gas	Rede de fuel gas
E	Gás de Retorno do Complexo Petroquímico	Rede de fuel gas	Rede de fuel gas

O diagrama seguinte (figura 37) representa a proposta de integração das redes de hidrogénio e fuel gas resultantes desta análise. As linhas a tracejadas a verde representam a proposta de recuperação de hidrogénio impuro destas correntes. A aplicação desta solução teria associada um investimento em capital de aproximadamente 14 M€.

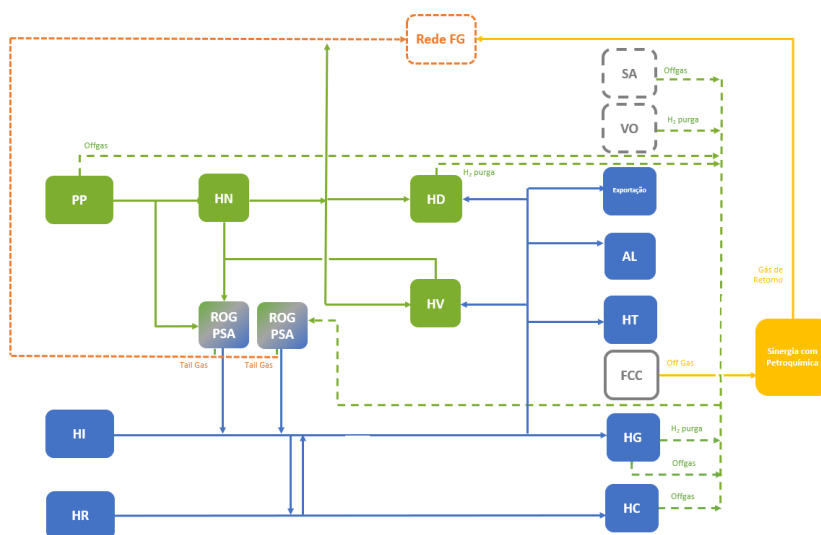


Figura 37- Proposta de integração entre a rede de hidrogénio e a rede de fuel gas. A azul está representada a rede de hidrogénio puro, a verde a rede de hidrogénio impuro, a cor-de-laranja as correntes que devem ser encaminhadas para a rede de fuel gas e a amarelo a sinergia com o complexo petroquímico. As unidades a cinzento tracejado são unidades resultantes futuros projetos da Galp.

As figuras seguintes resumem a análise ao balanço de hidrogénio recuperado e a redução das emissões de CO₂ e consumo de gás natural.

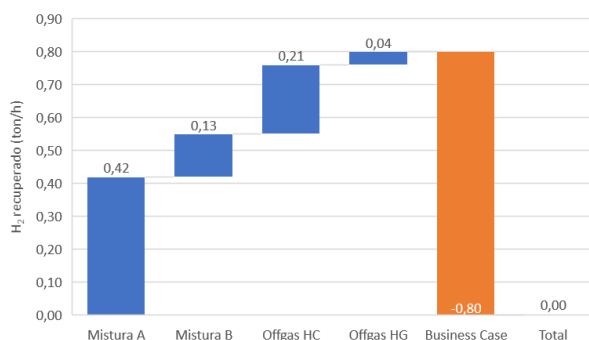


Figura 38- Evolução da recuperação de hidrogénio após implementação da proposta de integração da rede de hidrogénio e a rede de fuel gas.

Da análise da figura 48, observa-se que a aplicação das alterações à rede de hidrogénio e *fuel gas* demonstradas no diagrama anterior permitiriam a recuperação de cerca de 0,8 ton/h do hidrogénio que atualmente é encaminhado para a rede de *fuel gas*, porém a aplicação do business case leva à adição de 0,8 ton/h de hidrogénio à rede de *fuel gas*.

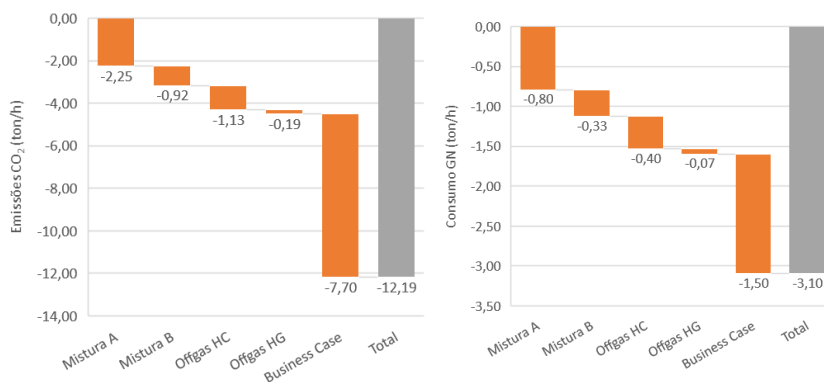


Figura 39- Evolução das emissões de CO₂ (esquerda) e do consumo de gás natural (direita) após implementação da proposta de integração da rede de hidrogénio e a rede de fuel gas.

A integração das duas redes permitiria a redução de 12,19 ton/h ou 102 kton/ano de CO₂ e de 3,10 ton/h de gás natural (figura 49), sendo que o principal contribuidor para a redução das emissões de CO₂ e consumo de gás natural é o business case, representando 63% e 48% das reduções observadas, respetivamente. A quantificação desta redução depende do gás com que é feito a compensação da rede de fuel (gás natural ou propano), assim como do composto para o make-up da alimentação do SMR (gás natural ou nafta).

Por outro lado, se analisarmos a corrente que resulta da mistura de todas as correntes em análise (correntes que compõem a mistura A e B, offgas do hydrocracker, offgas do HG, tail gas da ROG PSA e gás de retorno que resulta do *business case*) obtém-se uma corrente de caudal igual a 20 ton/h, com uma composição de 50%vol. em hidrogénio e um fator de emissão de 2,53. Se aplicarmos a ferramenta de decisão a esta mistura verifica-se que esta corrente deveria ser inserida na ROG PSA e, efetuando o balanço de massa a este sistema, conclui-se que seria possível recuperar 1,63 ton/h de hidrogénio, da qual resultaria uma redução de 8,83 ton/h ou 74 kton/ano de CO₂ e de 3,13 ton/h de gás natural. Isto é, a aplicação da recuperação de hidrogénio a esta mistura permitiria a recuperação de mais 0,83 ton/h de hidrogénio e uma redução no consumo de gás natural semelhante, porém uma redução nas emissões de CO₂ 72% menor face à análise anterior.

5. Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros

Neste capítulo, será apresentado um resumo das conclusões mais importantes retiradas dos resultados apresentados ao longo da tese, juntamente com algumas sugestões para trabalhos futuros.

O hidrogénio desempenha um papel fundamental nas refinarias, nomeadamente em processos de hidrotreatamento e hydrocracking. Os processos de hidrotreatamento podem ser utilizados para proteger catalisador da unidade jusante (exemplo, Catalytic Reforming) ou pode ser utilizado para garantir as especificações dos produtos (exemplo, controlo da quantidade de enxofre e azoto). Devido à crescente preocupação ambiental sentida na sociedade atual, não só estas especificações têm se tornado mais rigorosas, como também foram impostas metas exigentes para a diminuição das emissões dos gases de efeito de estufa. Por outro lado, a situação socioeconómica mundial levou à inflação do mercado de *commodities* e, por sua vez, um aumento exorbitante do preço das mesmas, nomeadamente, do gás natural. Assim, tornou-se imperativo o desenvolvimento de estratégias para a redução das emissões de CO₂ e a racionalização do hidrogénio e do consumo de gás natural para garantir às empresas a estabilização da sua posição no mercado. Esta tese teve por objetivo o desenvolvimento de estratégias para a recuperação e purificação de hidrogénio da rede de fuel gas na refinaria de Sines da empresa Galp Energia, permitindo a redução nas emissões de CO₂ e o consumo de matéria-prima, como gás natural, associadas à produção *on-purpose* de hidrogénio na unidade de Steam Methane Reformer (SMR), HR, através da proposta de integração das redes de hidrogénio e *fuel gas*.

Para o cumprimento deste objetivo, primeiramente, efetuou-se uma revisão bibliográfica (capítulo 2) sobre o mercado de hidrogénio e o seu papel na refinaria. A fim de compreender a presença do hidrogénio na rede de *fuel gas*, foram estudadas as unidades consumidoras e produtoras de hidrogénio existentes na refinaria, e ainda as tecnologias disponíveis no mercado e as estratégias de gestão para a recuperação e purificação de hidrogénio. Efetuou-se, ainda, a caracterização atual da rede de hidrogénio e da rede de *fuel gas* da refinaria, permitindo assim a identificação de nove correntes com hidrogénio na sua composição e com interesse a ser recuperado, que se classificaram em cinco classes distintas (capítulo 3).

Desde modo, conhecendo as estratégias de gestão da rede de hidrogénio e da rede de *fuel gas* e as limitações das tecnologias de purificação de hidrogénio, no capítulo 4 foi possível aplicar às correntes identificadas, o desenvolvimento de duas abordagens para a recuperação do seu hidrogénio e, conseqüentemente, redução das emissões de CO₂ e o consumo de gás natural.

A primeira abordagem (capítulo 4.2.) consistiu na análise da aplicabilidade das diferentes tecnologias para a recuperação de hidrogénio das correntes identificadas e seleção da metodologia que permitisse maximizar a redução das emissões de CO₂ e do consumo de gás natural e minimizar os custos de aplicação da mesma. As metodologias estudadas foram a recuperação através de uma ROG PSA ou de um sistema híbrido membrana-PSA ou a alimentação destas correntes à unidade SMR. Concluiu-se que os fatores com maior influência na escolha da melhor tecnologia são a composição da corrente em

hidrogénio e da fração pesada da corrente, correlacionada pelo fator de emissão da mesma, o seu caudal, e da pressão a que se encontra. A melhor metodologia para as correntes de *offgas* o Sponge Absorber, a purga de H₂ do HD do HG e do VO, o *offgas* do HG, o *offgas* do Platforming e o *offgas* do Hydrocracker é a recuperação e purificação do hidrogénio através de uma ROG PSA, permitindo assim, a recuperação de 0,8 ton/h de hidrogénio da rede de fuel gas, que corresponde a mais de 10% da produção *on purpose* de hidrogénio na refinaria, e redução de 38 kton/ano de CO₂ e de 13 kton/ano de gás natural. Como trabalho futuro é proposto que seja avaliada a possibilidade de fazer o *revamp* da unidade ROG PSA atualmente existente em comparação com a aquisição de uma unidade nova.

Esta abordagem permitiu ainda a criação de uma ferramenta de suporte à tomada de decisão da tecnologia mais adequada a cada corrente ou conjunto de correntes, cujas condições estejam dentro do limite de aplicabilidade das tecnologias de recuperação de hidrogénio. Esta ferramenta visa orientar, numa primeira análise, a empresa na escolha da melhor estratégia a aplicar a determinada corrente de modo a minimizar os custos do projeto, sem afetar as unidades consumidoras de hidrogénio ou de fuel gas, não substituindo a necessidade de efetuar uma análise detalhada à corrente em estudo, podendo auxiliar em futuros projetos.

A segunda abordagem (capítulo 4.3.) compreende o desenvolvimento de um business case em parceria com um complexo petroquímico para tirar maior partido das correntes cujas condições estão fora dos limites de aplicabilidade das tecnologias, nomeadamente o *offgas* do FCC (corrente rica em olefinas) e o *tail gas* da ROG PSA.

Da análise destas duas abordagens foi proposta a integração da rede de hidrogénio e de *fuel gas* com um investimento em capital associado de aproximadamente 14 M€ que permite a redução de 102 kton/ano de CO₂ e de 26 kton/ano de gás natural, se a compensação da rede de *fuel gas* e da carga ao SMR for efetuada com gás natural. Por outro lado, se analisarmos a corrente que resulta da mistura de todas as correntes em análise (correntes que compõem a mistura A e B, *offgas* do hydrocracker, *offgas* do HG, *tail gas* da ROG PSA e gás de retorno que resulta do *business case*) e aplicarmos a ferramenta de decisão a esta mistura verifica-se que esta corrente deveria ser inserida na ROG PSA. E, efetuando o balanço de massa a este sistema, conclui-se que seria possível recuperar 14 kton/ano de hidrogénio, da qual resultaria uma redução de 74 kton/ano de CO₂ e de 26 kton/ano de gás natural.

A empresa Galp tem uma abordagem integrada de criação de valor sustentável, maximizando iniciativas de eficiência energética e reduzindo as suas emissões de CO₂ através de o desenvolvimento de novos projetos, como produção de hidrogénio verde e a captura de carbono. Assim, uma outra proposta de trabalho futuro seria o estudo da viabilidade da recuperação de hidrogénio da rede de *fuel gas* e o impacto nas duas redes com a implementação da produção de hidrogénio verde para autoconsumo nas unidades de processamento presentes na Refinaria de Sines através da tecnologia de eletrólise com capacidade total de 2,0 MW. Outra proposta seria efetuar o estudo da viabilidade e simulação da utilização do *offgas* que integra a rede de *fuel gas* como alimentação às unidades de SMR associadas ao

processo de captura de carbono, a fim de substituir a rede de *fuel gas* por hidrogénio azul. Este trabalho incluiria o estudo da seleção da melhor tecnologia, o local do processo para proceder à captura de carbono e ainda a e identificação das alterações necessárias a implementar nos fornos atualmente instalados na refinaria de Sines e que não se encontram preparados para processar elevados teores de H₂.

Referências Bibliográficas

- AACE International Recommended Practice No. 18R-97, Cost Estimate Classification System – As Applied In Engineering, Procurement, And Construction For The Process Industries, 2005
- AIChE, An Overview of Hydrotreating, 2021, [online] <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2021/october/overview-hydrotreating>, consultado a 25/08/2022
- Alqaheem, Y., Alomair, A., Vinoba, M., Pérez, A., “Polymeric Gas-Separation Membranes for Petroleum Refining”, Petroleum Research Centre, Kuwait Institute for Scientific Research, Ahmadi, Kuwait, International Journal of Polymer Science, 2017
- Baker, R., “Membrane Technology and Applications”, Membrane Technology and Research, Inc. Newark, California, A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2ª edição, 2004
- Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., Servili, S., “Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review”, Energy 33 pp. 554–570, 2008
- Benson, J., Celin, A., Recovering Hydrogen and Profits from hydrogen rich offgas, Air Products, CEP, January 2018
- Borrvalho, F., Detailed Modelling and Optimisation of an Ethylene Plant, Dissertação em Grau de Mestre, Instituto Superior Técnico, Lisbon, 2013
- Broadhurst, P., Hinton, G., Refinery fuel gas in steam reforming hydrogen plants, Johnson Matthey Catalysts, 2012
- Climate Change, The Paris Agreement, [online] <https://www.un.org/en/climatechange/paris-agreement>, consultado a 10/09/2022
- Correia, M., materiais de apoio da unidade curricular de Engenharia Biológica Integrada e Engenharia Química Integrada, IST, ULisboa, 2020/2021
- Dias, D., Simulação de Unidades de Hidrotratamento de Gasóleo e de Gasóleo de Vácuo, Dissertação em Grau de Mestre, Universidade de Lisboa- Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2016
- Dragomir, R., Praxair, H., *et al.*, Technologies For Enhancing Refinery Gas Value, Spring Proceedings, Aiche 2010
- Elsherif, M., Manan, Z., Kamsah, M., “State-of-the-art of hydrogen management in refinery and industrial process plants, Journal of Natural Gas Science and Engineering”, vol. 24, 2015
- European Commission, A European Green Deal, [online] <https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/>, consultado a 10/09/2022
- European Commission, Industry and the Green Deal, [online] https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/industry-and-green-deal_en, consultado a 10/09/2022
- Faraji, D., Rahmat, S.G., *et al.*, Hydrogen Recovery from Refinery Off-gases, Journal of Applied Sciences, 2005
- Ferreira, R., Desenvolvimento de uma metodologia para a simulação dinâmica do processo de purificação de hidrogênio, Dissertação em Grau de Mestre, Universidade Federal de Minas Gerais – Escola de engenharia departamento de engenharia química, Belo Horizonte, 2013
- Galp webpage, [online] www.galp.com, consultado a 5/09/2022
- Galp, relatório interno, 2022

- Global Energy Infrastructure, Hydrogen 2021, [online] <https://globalenergyinfrastructure.com/articles/2021/03-march/hydrogen-data-telling-a-story/> , consultado a 6/09/2022
- Gold Energy, Fator de Emissão, [online] <https://goldenergy.pt/glossario/fator-emissao/> , consultado a 05/05/2022
- Gregório, A., Catálise de Hydrocracking baseado em Zeólitos, Dissertação em Grau de Mestre, Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior De Engenharia De Lisboa, Lisboa, 2015
- HIS Marki, 2022, [online] <https://cleanenergynews.ihsmarkit.com/research-analysis/recordhigh-price-forecasts-across-global-carbon-markets-and-st.html>, consultado a 5/09/2022
- Hydrocarbon Processing, Low-carbon hydrogen demand in refining could reach 50 Mtpy by 2050, 2022
- Hydrocarbon Processing: History of the HPI: The 2000s: Net-zero, environmental regulations, capacity acceleration and digital transformation, 2022
- IMO, International Marine Organization, [online] <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>, consultado a 08/08/2022
- International Energy Agency, Gas Market Report, Q3-2022
- International Energy Agency, Global Hydrogen Review 2021, 2021
- Investing, CO₂ emissions, [online] <https://www.investing.com/commodities/carbon-emissions-historical-data>, consultado a 4/09/2022
- Investopedia, Equivalent Annual Cost (EAC): What It Is, How It Works, Examples, 2020, [online] <https://www.investopedia.com/terms/e/eac.asp> , consultado a 07/05/2022
- Iulianelli, A., Liguori, S., Wilcox, J., Basile, A., Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review, Catalysis Reviews, 2016
- Jaya, A., Kolmetz, K., Ethylene C2 Splitter Tower Selection, Sizing And Troubleshooting, Kolmetz Handbook of Process Equipment Design, 2012
- Klein, H., Hydrogen from refinery offgas, Linde Engineering Division, 2007
- Knoema, Natural Gas Price Forecast: 2021, 2022 and Long Term to 2050, [online] <https://pt.knoema.com/infographics/ncszerf/natural-gas-price-forecast-2021-2022-and-long-term-to-2050>, 2021, consultado a 5/09/2022
- Krohne, Hydrocracking in the oil & gas industry, [online] <https://si.krohne.com/en/industries/oil-gas-industry/refining-oil-gas-industry/hydrocracking-in-the-oil-and-gas-industry/> , consultado a 17/09/2022
- Li, J., Demirel, S., Hasan, M., Fuel Gas Network Synthesis Using Block Superstructure. Processes 2018
- Lu, H.T. , Li, W., Miandoab, E.S., Kanehashi, S., Hu, G., “The opportunity of membrane technology for hydrogen purification in the power to hydrogen (P2H) roadmap: a review”, Front. Chem. Sci. Eng., 2021.
- Marques, J. Galp’s Sines Refinery Hydrogen Network Optimisation, Dissertação em Grau de Doutor, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2018
- Matijašević, L., Petrić, M., Integration of Hydrogen Systems in Petroleum Refinery, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Croatia, 2016

- Mazzotii, M., Bauser, C., Streb, A., Treyer, K., Antonini, C., *et al* Hydrogen production from natural gas and biomethane with carbon capture and storage – A techno-environmental analysis,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, 2020
- Melo, F., Morlanés, N., Naphtha steam reforming for hydrogen production, Instituto de Tecnologia Química, UPV-CSIC, *Catalysis Today* 107–108, pp.458–466, 2005
- Methane Steam Reforming- Overview [online] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/methane-steam-reforming> , consultado a 15/03/2022
- Meyers, R., *Handbook of Petroleum Refining Process*, MacGraw- Hill Handbooks, 3rd edition, 2004
- Mivechian, A., Pakizeh, M., “Hydrogen recovery from Tehran refinery off-gas using pressure swing adsorption, gas absorption and membrane separation technologies: Simulation and economic evaluation.” *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013.
- Moreira, J., *Steam Cracking: Kinetics and Feed Characterisation*, Dissertação em Grau de Mestre, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2015
- Mulder, M., “Basic Principles of Membrane Technology”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2ªedição, 1996
- OCTAL, How to Calculate Steel Pipe Weight by Size and Chart, [online] <https://www.octalsteel.com/steel-pipe-weight-chart>, consultado a 04/06/2022
- Oil&Gas Journal, Oil and gas journal: Market conditions encourage refiners to recover by-product gases, 2013, [online] <https://www.ogj.com/refining-processing/gas-processing/article/17240870/market-conditions-encourage-refiners-to-recover-byproduct-gases> , consultado a 20/04/2022
- Patel, N., Baade, B., *Creating Value Through Refinery Hydrogen Management*, Air Producys, USA, 2006
- Patel, N., Ludwig, K., Morris, P., *Insert flexibility into your hydrogen network—Part 1*, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvania, 2005
- Perry’s Chemical Engineers’ Handbook* 9th edition, McGraw-Hill Education
- Peters, M., Timmerhaus, K., West, R., *Plant design and economics for chemical engineers* (5th ed.), McGraw-Hill Professiona, 2002
- Process Worldwide, *Refinery Expansion Project in Egypt Relies on UOP Technology*, 2015, [online] <https://www.process-worldwide.com/refinery-expansion-project-in-egypt-relies-on-uop-technology-a-503064/> , consultado a 17/09/2022
- Rabie, Z., *Hydrogen Management In Refineries, Petroleum & Coal*, Sharif University of Technology, Iran, 2012
- Ribeiro, F., *materiais de apoio à unidade curricular Refinação de Petróleos e Coprocessamento*, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2021/2022
- Richardson, J.F. , Coulson, J.M. , *Chemical Engineering Design*, Elsevier Butterworth-Heinemann, volume 6, 4th edition, 1983
- S&O Global, *Commodity Insights*, FEATURE: European refiners try to optimize amid gas crisis, North Sea decline, 2022, [online] <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/market-insights/latest-news/oil/080922-feature-european-refiners-try-to-optimize-amid-gas-crisis-north-sea-decline>, consultado a 6/09/2022
- Seider, W., Lewin, D., Seader, D., *et al*. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, 4th Edition, 2016

- Shalygin, M., Abramov, S., Netrusov, A., Teplyakov, V., Membrane recovery of hydrogen from gaseous mixtures of biogenic and technogenic origin, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 40, Issue 8, 2015
- Sircar, S., Rao, M., *et.al* "THAERON Selective Surface Flow Membrane for Gas Separation", *SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, pp. 2081–2093, 1999
- Statista, Average monthly electricity wholesale prices in selected countries in the European Union (EU) from January 2020 to September 2022 , [online] <https://www.statista.com/statistics/1267500/eu-monthly-wholesale-electricity-price-country/> consultado 31/07/2022
- Torres, T., Simulação de Unidades de Reforming Catalítico e criação de vectores para alimentar o Modelo de Programação Linear da Galp Energia, Dissertação em Grau de Mestre, IST, Lisboa, novembro 2015
- Towler, G., Mann, R., Serriene, *et.al*, Refinery Hydrogen Management: Cost Analysis of Chemically Integrated Facilities, Department of Process Integration, UMIST, Manchester, Ind. Eng. Chem. Res. 1996
- Trading Review, NG and Brent, [online] <https://www.tradingview.com/chart/?symbol=NYMEX%3ATTTF1%21> , consultado a 4/09/2022
- UK Low Carbon Hydrogen Standard, Guidance on the greenhouse gas emissions and sustainability criteria, Department for Business, Energy and Industrial Strategy, UK, 2022
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ethylene, Edited by Fritz Ullmann. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- Wu, B., Zhang, X., Xu, Y., Bao, D., Zhang, S., "Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents", *Journal of Cleaner Production*, 2015
- Zafirakis, V., Hofer, H., Zeolite based dryers in ethylene plants, Grace Materials Technologies, 2014

Anexos

Anexo I: Caracterização da rede de *fuel gas*

Propriedades da rede de hidrogénio puro e da rede de *fuel gas*

Tabela A-I. 1- Composição média da rede de hidrogénio puro.

	Composição, %vol.
H ₂	99,5%
C1	0,5%
CO+CO ₂ (ppm vol)	<10

Tabela A-I. 2- Composição média da rede de *fuel gas*.

	Composição, %vol.
H ₂	44%
C1	24%
C2	11%
C2=	5%
C3	6%
C3=	2%
C4	3%
C4=	0%
C5+	2%
N ₂	4%
H ₂ O	0%
CO	0%
CO ₂	0%
O ₂	0%

Tabela A-I. 3- Condições operatórias da rede de hidrogénio puro e da rede de *fuel gas*.

Pressão, barg	Temperatura, °C
22	40
3,4	40

Tabela A-I. 4- Composição média das correntes de *offgas* a tratar para recuperar o hidrogénio na sua composição.

Corrente	Sponge Absorber Offgas	HD purga H ₂	Fuel Gas HG	HG Purga H ₂	Platforming Off Gas	FCC Off Gas	Hydrocracker Fuel Gas	VO Purga H ₂	ROG PSA Tail Gas
H ₂	57%	89%	82%	98%	45%	2,3%	58%	94%	50%
C1	23%	0%	11%	2%	11%	19,2%	8%	2%	18%
C2	18%	9%	4%	0%	20%	13,9%	8%	0%	12%
C2=	0%	1%	0%	0%	0%	15,7%	0%	0%	0%
C3	2%	0%	2%	0%	16%	19,2%	20%	2%	10%
C3=	0%	0%	0%	0%	0%	14,9%	0%	0%	0%
C4	0%	0%	1%	0%	9%	0,4%	6%	0%	6%
C4=	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
C5+	0%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	0%	1%
N ₂	0%	0%	0%	0%	0%	13,3%	0%	0%	0%
H ₂ O	0%	0%	0%	0%	0%	0,6%	0%	0%	0%
CO	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	0%
CO ₂	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
O ₂	0%	0%	0%	0%	0%	0,6%	0%	0%	0%

Variação da composição em hidrogénio dos *offgases* e purgas

Estes histogramas resultam da análise da composição da rede de *fuel gas* na base de dados laboratoriais da refinaria de Sines no período de janeiro de 2020 a janeiro de 2022.

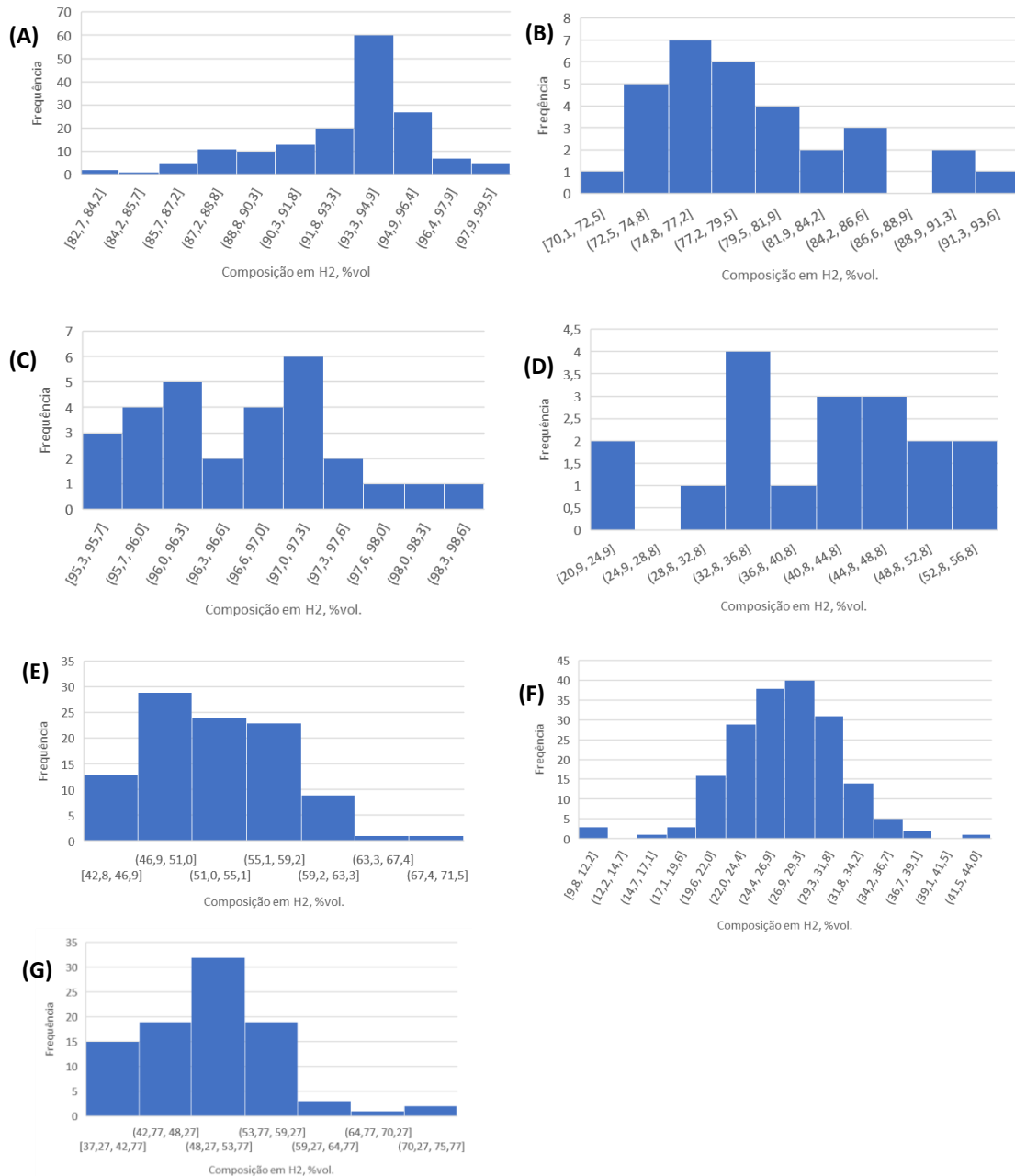


Figura A-I. 1 Variação da composição em hidrogénio das correntes (A) purga de H₂ do HD, (B) offgas do HG, (C) purga de H₂ do HG, (D) offgas do Platforming, (E) offgas do HC, (F) offgas do FCC, (G) tail gas da ROG PSA.

Anexo II: Apoio à análise das alternativas para a recuperação de hidrogénio

Caracterização das misturas A e B

Tabela A-II. 1- Propriedades calculadas para as correntes: mistura A, mistura B, offgas do Hc e offgas do HG.

Corrente	Mistura A	Mistura B	Offgas do Hydrocracker	Offgas do HG
Cp	30153	36785	45875	32586
Cp/Cv	1,39	1,33	1,31	1,37
MM (kg/kmol)	3,59	11,90	17,47	6,24
PCI (kcal/kg)	19806	12768	12306	15989
Fator emissão	1,26	2,54	2,78	2,12

Tabela A-II. 2- Composição calculada das correntes: mistura A e mistura B.

Corrente	Mistura A	Mistura B
Caudal (Nm ³ /h)	5611	3827
Composição (%vol.)		
H ₂	94%	56%
C1	3%	22%
C2	0%	18%
C2=	0%	0%
C3	2%	3%
C3=	0%	0%
C4	0%	1%
C4=	0%	0%
C5+	0%	0%
N ₂	0%	0%
H ₂ O	0%	0%
CO	1%	0%
CO ₂	0%	1%
O ₂	94%	56%

Propriedades do SMR com carga de gás natural

Tabela A-II. 3- Composição média do gás natural.

	Composição, %vol.
H ₂	0%
C1	93%
C2	4%
C2=	0%
C3	2%
C3=	0%
C4	0%
C4=	0%
C5+	0%
N ₂	0%
H ₂ O	0%
CO	0%
CO ₂	0%
O ₂	0%

Condições operatórias de entrada do SMR

Tabela A-II. 4-Condições operatórias de entrada do SMR.

Pressure, barg	Temperature, °C
45	40

Análise de sensibilidade ao caudal para as metodologias ROG PSA, membranas-PSA e SMR

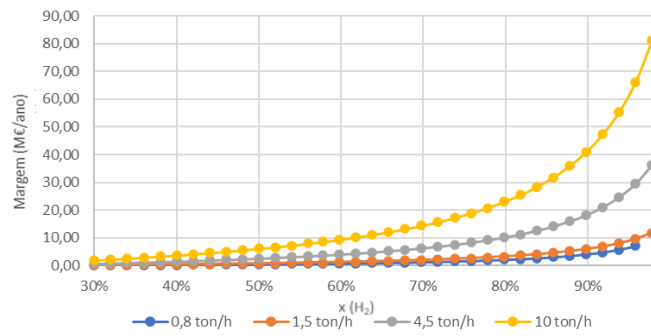


Figura A-II. 1- Análise de sensibilidade ao caudal para correntes de classe A em ROG PSA.

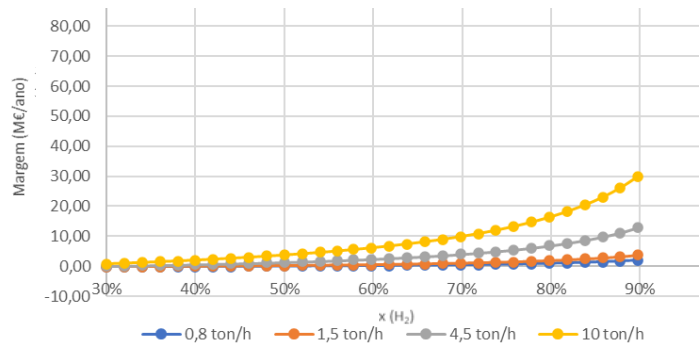


Figura A-II. 2- Análise de sensibilidade ao caudal para correntes de classe A em ROG PSA.

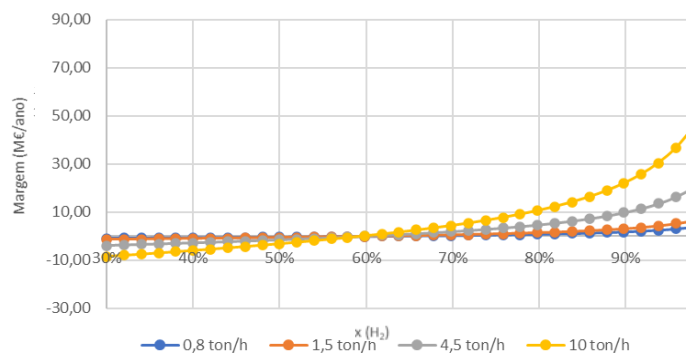


Figura A-II. 3- Análise de sensibilidade ao caudal para correntes de classe A em SMR.

Anexo III: Apoio à proposta de integração entre refinaria de Sines e complexo petroquímico

Confidencial

Anexo IV: Datos Económicos

Confidencial

Anexo V: Proposta de integração entre refinaria de Sines e complexo petroquímico

Confidencial