INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Transporte de Hidrogénio via Amoníaco

FRANCISCO VELOSO REIS
outubro de 2024

POLITÉCNICO
DO PORTO

ISEP INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

Transporte de hidrogénio via amoníaco

Francisco Veloso Reis

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Área de Especialização em Energia

Orientador: Leonardo José da Silva Ribeiro

Júri:

Presidente:

Dr. Rui Filipe Neves de Araújo Rego, Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Vogais:

Dr. Adélio Manuel de Sousa Cavadas, Professor Adjunto, Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Dr. Leonardo José da Silva Ribeiro, Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Porto, setembro de 2024

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio incondicional e exemplo de dedicação. Sem o seu amor e incentivo, esta conquista não seria possível.

Às minhas queridas avós, que, embora não se encontrem presentes fisicamente, sempre acreditaram no meu potencial e me encorajaram a perseguir os meus sonhos.

Agradecimentos

Gostaria de dedicar esta dissertação à minha amada mãe, Ana Martins Veloso Reis, e ao meu estimado pai, Armando de Sousa Reis. Nenhuma realização académica seria possível sem o vosso amor incondicional, encorajamento constante e apoio incansável ao longo de toda esta jornada. As vossas palavras de sabedoria e o exemplo inspirador moldaram o caminho que percorri até aqui. Esta conquista é também vossa, pois cada passo que dei foi sustentado pelo vosso carinho e orientação. Obrigado por serem os pilares inabaláveis da minha vida e por acreditarem incondicionalmente nos meus sonhos.

À memória das minhas queridas avós, Maria da Glória da Conceição Martins e Urânia de Sousa Carvalho, que mesmo ausentes fisicamente, continuam a inspirar-me com o seu amor incondicional e sabedoria. O seu legado e força moldaram a pessoa que sou hoje, e esta conquista é também um reflexo da sua influência nas minhas escolhas e aspirações. Para sempre vivas nos meus pensamentos e no meu coração.

Aos familiares e amigos, que estiveram ao meu lado durante os momentos de desafio e celebração, expresso a mais profunda gratidão. O vosso apoio e incentivo foram fundamentais para a minha jornada académica.

Seguidamente, gostaria de expressar o meu profundo agradecimento e apreço ao meu orientador, Professor Doutor Leonardo José da Silva Ribeiro, pela sua incansável dedicação, orientação precisa, sabedoria compartilhada, vasta experiência, e disponibilidade constante ao longo desta jornada académica. Sem a sua colaboração, confiança, paciência e persistência, nunca teria sido possível alcançar a conclusão desta dissertação.

Por fim, agradeço às empresas SANIPOWER, S.A e José Ferraz & Associados – Engenharia e Consultoria, S.A, pelo apoio e pela disponibilidade que me facultaram ao longo deste ciclo de estudos, tornando possível a sua conclusão.

A todos, o meu mais profundo obrigado.

Resumo

O mundo enfrenta desafios crescentes em termos de energia e emissões devido ao aumento do consumo de combustíveis fósseis. Para descarbonizar a economia, diferentes vetores energéticos, como o hidrogénio e o amoníaco, tem vindo a ser considerados. Esta dissertação visa avaliar a eficiência energética e as exigências de energia no transporte de hidrogénio via amoníaco, comparando-o com diferentes fluidos, nomeadamente o gás natural e o hidrogénio gasoso, para tubagens com diâmetros de 300, 400 e 500 mm, e um comprimento fixo de 200 km, operando a 298 K. A rugosidade interna das tubagens foi mantida constante em 0,015 mm, e a pressão de operação foi fixada em 5 MPa. Calcularam-se detalhadamente as perdas de carga ao longo das tubagens, assim como a potência de compressão e a taxa de energia despendida.

Os resultados mostram que, para todos os diâmetros, o transporte de hidrogénio gasoso apresenta maiores perdas de carga do que o gás natural. Ambos apresentam perdas superiores às do amoníaco líquido nas mesmas condições de transporte, devido à viscosidade cinemática. Além disso, o transporte de hidrogénio gasoso requer maior trabalho de compressão comparado ao gás natural, enquanto o trabalho de compressão necessário para o gás natural e o hidrogénio é superior ao trabalho de bombagem para o amoníaco líquido nas mesmas condições.

O transporte de hidrogénio via amoníaco requer menos energia por unidade de energia transportada em comparação com o gás natural e o hidrogénio. Isto deve-se à maior densidade volumétrica de energia do amoníaco, que permite um caudal volúmico menor, resultando numa perda de carga reduzida, tornando o amoníaco uma opção mais eficiente e economicamente viável para o transporte de energia a grandes distâncias.

Também foram analisados os custos de capital relacionados com a construção e operação dos gasodutos. Para o gás natural e o hidrogénio gasoso, os custos de material foram idênticos, dado o uso do mesmo tipo de aço (L290) e condições de transporte. Contudo, o transporte de hidrogénio via amoníaco, que requer um aço de alta resistência (P265NL), apresentou custos de material superiores devido à maior espessura necessária e ao custo mais elevado do material.

Os custos totais, incluindo material e instalação, aumentam significativamente com o diâmetro da tubagem. No caso do transporte de hidrogénio via amoníaco, os custos foram consistentemente mais altos em comparação com o gás natural e o hidrogénio, devido à complexidade do material e às especificações técnicas exigidas. A análise dos custos anuais de capital, nivelados ao longo de 40 anos com uma taxa de juros de 8%, destaca a diferença nos custos operacionais entre os fluidos. O transporte de hidrogénio via amoníaco, embora energeticamente mais eficiente, apresenta custos de capital mais elevados, especialmente para tubagens de maior diâmetro.

Palavras-chave: Hidrogénio, Amoníaco, Gasodutos, Oleodutos, Perda de carga, Vetor energético.

Abstract

The world is facing growing challenges in terms of energy and emissions due to the increased consumption of fossil fuels. To decarbonize the economy, different energy carriers, such as hydrogen and ammonia, have been considered. This dissertation aims to evaluate the energy efficiency and energy requirements of hydrogen transport through ammonia, comparing it with different fluids, namely natural gas and gaseous hydrogen, in pipelines with diameters of 300, 400, and 500 mm, and a fixed length of 200 km, operating at 298 K. The internal roughness of the pipelines was kept constant at 0,015 mm, and the operating pressure was set at 5 MPa. Detailed calculations were made for pressure losses along the pipelines, as well as for compression power and energy consumption.

The results show that, for all diameters, the transportation of gaseous hydrogen presents higher pressure losses than natural gas. Both present higher losses than liquid ammonia under the same transport conditions, due to kinematic viscosity. Additionally, the transportation of gaseous hydrogen requires more compression work compared to natural gas, while the compression work required for natural gas and hydrogen is higher than the pumping work for liquid ammonia under the same conditions.

Hydrogen transport through ammonia requires less energy per unit of energy transported compared to natural gas and hydrogen. This is due to the higher volumetric energy density of ammonia, which allows for a lower volumetric flow rate, resulting in reduced pressure losses, making ammonia a more efficient and economically viable option for long-distance energy transport.

Capital costs related to the construction and operation of the pipelines were also analysed. For natural gas and gaseous hydrogen, the material costs were identical, given the use of the same type of steel (L290) and transport conditions. However, hydrogen transport through ammonia, which requires high-strength steel (P265NL), showed higher material costs due to the increased thickness required and the higher cost of the material.

Total costs, including material and installation, increase significantly with the diameter of the pipeline. In the case of hydrogen transport through ammonia, the costs were consistently higher compared to natural gas and hydrogen, due to the complexity of the material and the required technical specifications. The analysis of annual capital costs, levelled over 40 years with an interest rate of 8%, highlights the differences in operational costs between the fluids. Hydrogen transport through ammonia, although more energy-efficient, presents higher capital costs, especially for larger diameter pipelines.

Keywords: Hydrogen, Ammonia, Gas Pipeline, Oil Pipeline, Pressure loss, Energy vector.

Índice

1. Introdução 1
1.1. Contextualização 1
1.2. Objetivos da revisão bibliográfica 2
2. Revisão Bibliográfica 3
2.1. Características do hidrogénio 3
2.2. Características do amoníaco 3
2.3. Aspetos de segurança do hidrogénio 4
2.4. Aspetos de segurança do amoníaco 5
2.5. Métodos de produção de hidrogénio 6
2.5.1. Produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis 6
2.5.2. Produção de hidrogénio a partir da biomassa 7
2.5.3. Produção de hidrogénio a partir da água 8
2.5.4. Código de cores do hidrogénio 9
2.6. Métodos de produção de amoníaco 10
2.6.1. Processo de Haber-Bosch 11
2.6.2. Produção termocíclica 12
2.6.3. Produção eletroquímica do amoníaco 14
2.7. Métodos de armazenamento de hidrogénio 15
2.7.1. Armazenamento subterrâneo 16
2.7.1.1. Cavernas de sal 16
2.7.1.2. Reservatórios esgotados 17
2.7.1.3. Aquíferos 18
2.7.2. Armazenamento físico 19
2.7.2.1. Hidrogénio comprimido 19
2.7.2.1. Hidrogénio criogénico 21
2.7.2.2. Hidrogénio criocomprimido 21
2.7.3. Armazenamento baseado em materiais 22
2.7.3.1. Hidretos metálicos 22
2.7.3.2. Transportadores líquidos orgânicos 23
2.7.3.1. Amoníaco 23
2.7.3.2. Metano 24
2.8. Transporte de hidrogénio 25
2.8.1. Transporte de hidrogénio gasoso comprimido 25
2.8.2. Transporte de hidrogénio líquido via camião 26
2.8.3. Transporte de hidrogénio comprimido por via marítima 27
2.8.4. Transporte de hidrogénio líquido por via marítima 27
2.8.5. Transporte de hidrogénio via amoníaco 28

2.8.6. Transporte de hidrogénio na forma de LOHCs por via marítima 29
2.8.7. Transporte de hidrogénio via gasoduto 30
2.8.7.1. Gasodutos de hidrogénio atuais 30
2.8.7.2. Componentes dos gasodutos 31
2.8.7.3. Materiais e dimensões dos gasodutos 31
2.8.7.4. Estações de compressão e tipos de compressores utilizados 33
2.8.7.5. Estações de redução de pressão 34
2.8.8. Transporte de hidrogénio via amoníaco 35
2.8.8.1. Oleodutos de amoníaco atuais 35
2.8.8.2. Aços de alta resistência e baixa liga 36
2.8.8.3. Tipos de bombas utilizadas nos oleodutos 37
2.8.8.4. Decomposição de amoníaco assistida por plasma 38
2.8.8.5. Decomposição do amoníaco através da eletrólise 38
2.8.8.6. Reforma do amoníaco 39
2.8.8.7. Purificação do Hidrogénio 39

3. Métodos e Aplicação 41
3.1. Suposições técnicas e termodinâmicas 41
3.2. Equação da Energia 41
3.3. Perda de Carga 42
3.4. Número de Reynolds 43
3.5. Fator de atrito e equação de Colebrook-White 44
3.6. Trabalho de compressão 45
3.7. Custos com tubagem 45
3.8. Perdas energéticas na rede energética nacional 46

4. Resultados e Discussão 48
4.1. Propriedades dos fluidos analisados 48
4.2. Perda de Carga 49
4.2.1. Diâmetro de 300 mm 49
4.2.2. Diâmetro de 400 mm 50
4.2.3. Diâmetro de 500 mm 50
4.3. Potência de compressão 51
4.3.1. Diâmetro de 300 mm 52
4.3.2. Diâmetro de 400 mm 52
4.3.3. Diâmetro de 500 mm 53
4.4. Custo de Tubagem 55
4.5. Perdas energéticas na rede energética nacional 58

5. Conclusão 59
5.1. Conclusões finais 59
5.2. Trabalhos futuros 59

Referências..... 61

Lista de Figuras

Figura 1 - Perda de carga para D = 300 mm. 49
Figura 2 - Perda de carga para D = 400 mm. 50
Figura 3 - Perda de carga para D = 500 mm. 51
Figura 4 - Potência de compressão para D =300 mm. 52
Figura 5 - Potência de compressão para D =400 mm. 53
Figura 6 – Potência de compressão para D =500 mm. 54
Figura 7 - Custo de aquisição de material 55
Figura 8 - Custos de instalação de tubagens 56
Figura 9 - Custos totais com tubagens 56
Figura 10 - Custo anual nivelado 57

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação dos recipientes de pressão, adaptado de [62]. 20
Tabela 2 – Normas e aços para gasodutos de transporte de hidrogénio, adaptado de [99]. ... 32
Tabela 3 - Parâmetros técnicos do gasoduto/oleoduto. 41
Tabela 4 - Preço médio de instalação de tubagens, adaptado de [128]. 46
Tabela 5 - Propriedades dos fluidos em análise 48

Acrónimos e Símbolos

Lista de Acrónimos

API	Instituto Americano do Petróleo
ASME	Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos
ATR	Reforma Auto-Térmica
CcH_2	Hidrogénio Criocomprimido
CGH_2	Hidrogénio Gasoso Comprimido
CH_4	Metano
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
EN	Norma Europeia
EPIs	Equipamentos de Proteção Individual
GEV	Green Energy Ventures
GH_2	Hidrogénio Verde
GNL	Gás Natural Liquefeito
GWP	Potencial de Aquecimento Global
H2	Hidrogénio (molecular)
HB	Haber-Bosch
IEA	Agência Internacional de Energia
IMDL	Imediatamente Perigoso para a Vida ou Saúde
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
ISO	Organização Internacional de Normalização
LH_2	Hidrogénio Líquido
LOHC	Transportadores Líquidos Orgânicos de Hidrogénio
NH_3	Amoníaco
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
POX	Oxidação Parcial
P.Porto	Instituto Politécnico do Porto
PSA	Adsorção por Variação de Pressão
PTN	Condições de Pressão e Temperatura Normais
SMR	Reforma de Metano a Vapor
UHS	Armazenamento de Hidrogénio Subterrâneo

Lista de Símbolos

$P_{máx}$	Pressão máxima	Pa
σ_{min}	Tensão de cedência	Pa
s	Espessura da parede do tubo	m
d_0	Diâmetro externo do tubo	m
SF	Fator de segurança	-
Z	Altura do fluido	m
P	Pressão do fluido	Pa
ρ	Massa volúmica do fluido	Kg/m^3
g	Aceleração gravítica	m/s^2
V	Velocidade do fluido	m/s
H_p	Altura manométrica	m
H_f	Perda de carga total	m
$h_{f,lin}$	Perda de carga linear	m
f	Fator de atrito de Darcy-Weisbach	-
L	Comprimento da tubagem	m
Re	Número de Reynolds	-
Dh	Diâmetro hidráulico	m
μ	Viscosidade dinâmica	Pa·s
ν	Viscosidade cinemática	$m^2 \cdot s$
ε	Rugosidade absoluta	m
W_{ideal}	Trabalho ideal	W
ΔP	Variação de pressão	Pa
Q	Caudal volúmico	m^3/s
η	Eficiência	%
W_{real}	Trabalho real	W
PMC	Custo material total	€
C	Custo material	€/ton
PIC	Custo instalação total	€
AC	Custo instalação	€/m
E	Energia transportada	MW
PC	Custo tubagem	€
CRF	Fator de recuperação de capital	-
i	Taxa de juro por período	-
n	Número de períodos	-
TCOST	Custo total	€
CF	Fator de capacidade	-

1. Introdução

1.1. Contextualização

A crescente procura por soluções energéticas sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias para o transporte e armazenamento de hidrogénio. O hidrogénio é visto como um vetor energético essencial na transição para uma economia de baixo carbono. No entanto, a sua baixa densidade energética volumétrica representa um grande desafio, visto que, implica a aplicação de condições de pressão elevada ou temperaturas criogénicas para proceder ao seu armazenamento e transporte. Estas condições implicam uma elevada necessidade energética e diversas complexidades de natureza técnica, o que pode comprometer a viabilidade do hidrogénio como vetor energético.

Em resposta a estes desafios, o amoníaco (NH_3) tem vindo a ser considerado como uma alternativa promissora para o transporte de hidrogénio por apresentar diversas vantagens ao nível do armazenamento e do transporte. Além de possuir uma densidade energética gravimétrica mais elevada, o amoníaco apresenta a capacidade de ser liquefeito sob condições menos exigentes. A infraestrutura existente para o transporte de amoníaco, amplamente utilizada na indústria de fertilizantes , oferece uma base que pode ser adaptada para o transporte de hidrogénio através da sua conversão em amoníaco.

Esta dissertação tem como objetivo avaliar a eficiência energética e a viabilidade económica do transporte de hidrogénio via amoníaco, comparando-o com diferentes fluidos, nomeadamente o gás natural e o hidrogénio gasoso. Serão analisadas as perdas de carga, a potência necessário para compressão ou bombagem, a taxa de energia despendida e os custos associados ao material e instalação das infraestruturas de transporte. Além disso, será realizada uma comparação das perdas energéticas com as perdas típicas observadas na rede energética nacional.

1.2. Objetivos da revisão bibliográfica

A presente dissertação tem como objetivo avaliar a eficiência energética e as exigências de energia no transporte de hidrogénio via amoníaco, comparando-o com diferentes fluidos, nomeadamente o gás natural e o hidrogénio gasoso, e considerando os custos com material e instalação do gasoduto/oleoduto. Para alcançar este objetivo, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a energia e os custos associados ao transporte de hidrogénio via amoníaco através de oleodutos:
    - Calcular as perdas de carga associadas ao transporte de hidrogénio via amoníaco;
    - Determinar a potência de bombagem necessária ;
    - Analisar os custo de material e instalação associados.
- Avaliar a energia e os custos associados ao transporte de hidrogénio gasoso através de gasodutos:
    - Calcular as perdas de carga associadas ao transporte de hidrogénio gasoso;
    - Determinar a potência de compressão necessária;
    - Analisar os custo de material e instalação associados.
- Avaliar a energia e os custos associados ao transporte de gás natural através de gasodutos:
    - Calcular as perdas de carga associadas ao transporte de gás natural;
    - Determinar a potência de compressão necessária.
    - Analisar os custo de material e instalação associados.
- Comparar as perdas energéticas associadas ao transporte de cada fluido com as perdas registadas na rede energética nacional.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Características do hidrogénio

O hidrogénio atómico é o elemento mais abundante e simples, podendo ser encontrado em moléculas de água e em compostos orgânicos [1]. Diferentemente do hidrogénio atómico, que não ocorre em condições normais, o hidrogénio é frequentemente encontrado como a molécula diatómica H_2.O hidrogénio (H_2) apresenta uma massa atómica de 2,016 g/mol [2].

Em condições de pressão e temperatura normais (PTN), o hidrogénio é um gás insípido, incolor e combustível. Ele existe no estado gasoso, com um ponto de ebulição muito próximo do zero absoluto, a -252,8°C [1]. A liquefação do hidrogénio requer condições de pressão e temperatura abaixo do seu ponto crítico, ou seja, temperaturas abaixo de -240°C e pressão acima de 13 bar [3].

O hidrogénio exibe um coeficiente de Joule-Thomson negativo, uma propriedade única que o distingue de outros gases. Em condições normais, o ar arrefece quando se expande adiabaticamente, mas o hidrogénio aquece quando sujeito ao mesmo tipo de expansão. Para que tal ocorra a sua temperatura deverá ser inferior à do seu ponto de inversão, -73°C [4].

A massa volúmica do hidrogénio varia significativamente com as mudanças de estado. Quando no estado gasoso a 0°C, a massa volúmica é de 0,089 g/L, enquanto no ponto de ebulição, é de 70,8 g/L. Com a liquefação, a massa volúmica aumenta significativamente, tornando-se um vetor de energia altamente denso [5],[2].

Embora o hidrogénio tenha um alto poder calorífico, com valores de PCI e PCS até 120,1 MJ/kg e 141,8 MJ/kg, respetivamente, a sua densidade energética volumétrica é relativamente baixa, com apenas 0,01 MJ/L. Esta característica exige a implementação de processos de compressão de modo que o armazenamento e transporte de energia sejam eficientes [6], [1], [2].

O hidrogénio é altamente difusivo, podendo-se difundir para outros meios a uma taxa de 0,61 cm^2/s, causando fragilização de materiais porosos e metálicos [6]. É altamente inflamável, com uma chama praticamente invisível à luz do dia devido à baixa irradiação de calor e alta componente de radiação ultravioleta. A sua temperatura de autoignição é de 585°C, com uma energia mínima de ignição de apenas 0,02 mJ [7]. A velocidade máxima da chama do hidrogénio é superior a outros combustíveis, atingindo cerca de 346 cm/s [2].

2.2. Características do amoníaco

O amoníaco (NH_3) é um composto formado pela combinação dos gases nitrogénio (N_2) e hidrogénio (H_2). Em condições normais de temperatura e pressão, o amoníaco é altamente solúvel em água, onde forma hidróxido de amónio, e pode existir tanto no estado líquido como gasoso. É incolor e tem um odor pungente distintivo que é detetável mesmo em baixas concentrações [8].

Do ponto de vista químico, o amoníaco atua como uma base fraca devido à sua capacidade de aceitar protões. É uma substância altamente reativa, capaz de reagir com ácidos para formar sais de amónio. Além disso, o amoníaco desempenha um papel crucial como agente redutor em diversas reações químicas, sendo fundamental na produção de fertilizantes nitrogenados, ácido nítrico, sulfato de amónio, entre outros produtos químicos industriais [8].

À temperatura e pressão atmosférica, o amoníaco é um gás, com um ponto de ebulição de cerca de -33,34°C e um ponto de fusão de -77,7°C, o que permite a sua liquefação sob pressões moderadas ou a baixas temperaturas. A sua densidade é de aproximadamente 0,769 kg/m³, similar à do metano, 0,72 kg/m³, mas muito superior à do hidrogénio, 0,089 kg/m³ [8], [9].

Relativamente ao poder calorífico inferior (PCI), o amoníaco possui um valor de aproximadamente 18,6 MJ/kg. Comparado ao gás natural, que tem um PCI em torno de 50 MJ/kg para o metano, e ao hidrogénio, com um PCI de aproximadamente 120 MJ/kg. Esta diferença ocorre devido à estrutura molecular dos compostos, onde o gás natural e o hidrogénio possuem ligações mais energéticas que proporcionam um maior conteúdo energético [9].

Em termos de viscosidade dinâmica, para uma temperatura de 298K e 1 atm o amoníaco possui um valor de aproximadamente $1{,}0 \times 10^{-5}$ Pa·s, o que o coloca entre o hidrogénio, $8{,}92 \times 10^{-6}$ Pa·s, e o gás natural, $1{,}127 \times 10^{-5}$ Pa·s. Já em termos de viscosidade cinemática, o hidrogénio apresenta a maior viscosidade, com aproximadamente $1{,}083 \times 10^{-4}$ m²/s, devido à sua baixa massa volúmica. O amoníaco tem uma viscosidade cinemática inferior à do hidrogénio, aproximadamente $1{,}415 \times 10^{-5}$ m²/s, e também inferior à do gás natural, que é cerca de $1{,}610 \times 10^{-5}$ m²/s, [10].

Para além destas propriedades, o amoníaco apresenta características adicionais importantes. É altamente tóxico, com uma concentração imediatamente perigosa para a vida ou saúde (IMDL) de cerca de 300 ppm, o que o torna perigoso em ambientes mal ventilados, [11]. Apesar de ter uma faixa de inflamabilidade limitada no ar, é considerado não inflamável durante o armazenamento e transporte. O amoníaco pode ser corrosivo para alguns metais e materiais, especialmente em concentrações elevadas ou na presença de humidade. Além disso, necessita de uma gestão cuidadosa a fim de minimizar os impactos ambientais, uma vez que contribui para a formação de poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogénio (NO_x) durante processos de combustão [8].

2.3. Aspetos de segurança do hidrogénio

O hidrogénio carrega consigo uma conotação negativa no que toca à segurança, em grande parte devido ao desastre ocorrido com o dirigível Hindenburg em 1937, um evento que instilou receio generalizado na população [12]. Este acontecimento histórico serve como um ponto de referência que contribuiu significativamente para a perceção desfavorável do hidrogénio no contexto da segurança [12].

Para uma correta compreensão da discussão sobre segurança do hidrogénio, é imperativo compreender os conceitos fundamentais: Perigo, Risco e Segurança. Neste sentido,

o perigo refere-se a qualquer condição física ou química com o potencial de causar danos a pessoas, propriedades ou ao meio ambiente. Por sua vez, o risco é definido como a combinação da probabilidade e das consequências de um evento ocorrer num momento específico. Por fim, a segurança é caracterizada pela ausência de riscos intoleráveis [3].

Os riscos associados ao hidrogénio podem ser categorizados em três áreas distintas: fisiológicos, físicos e químicos. Estes incluem uma série de perigos como congelamento, asfixia, fragilização de materiais, falhas de componentes, incêndio e explosão [3], [13].

O hidrogénio apresenta diversos desafios em termos de segurança devido às suas propriedades, que incluem uma vasta faixa de inflamabilidade, baixa energia de ignição e detonação, chama não luminosa e elevada difusibilidade. Este possui ainda uma temperatura de autoignição elevada, sendo que a energia requerida é consideravelmente inferior comparativamente a outros combustíveis [13].

Durante o processo de ignição e combustão do hidrogénio, é essencial ter muito cuidado com a chama produzida, uma vez que esta é praticamente invisível. A chama, frequentemente, assume a forma de tocha ou jato, tornando-a difícil de detetar [13]. A presença de hidrogénio pode provocar a fragilização e redução da ductilidade de materiais metálicos, num fenómeno conhecido como fragilização por hidrogénio. O hidrogénio infiltra-se na estrutura dos materiais devido à sua reduzida dimensão e elevada energia cinética, desencadeando falhas estruturais [14].

A velocidade de evaporação do hidrogénio líquido é muito superior à de outros combustíveis, resultando num tempo de ignição extremamente curto. A combustão do hidrogénio gera água como subproduto, que pode ser inalada sem representar risco de asfixia. Embora o hidrogénio não seja intrinsecamente explosivo, a presença de um agente oxidante, como o oxigénio ou o ar, pode desencadear explosões [3].

A temperatura extremamente baixa do hidrogénio quando no estado líquido provoca dificuldades no seu transporte e armazenamento. O contacto direto com o hidrogénio líquido pode resultar em queimaduras térmicas graves, incluindo congelamento instantâneo. A inalação de hidrogénio gasoso a temperaturas extremamente baixas pode provocar danos significativos no sistema respiratório, podendo, em casos extremos, levar à asfixia [3].

2.4. Aspetos de segurança do amoníaco

O amoníaco (NH_3) é um composto químico crucial em várias indústrias, especialmente na produção de fertilizantes e como frigorigéneo. No entanto, a manipulação, armazenamento e transporte deste gás altamente reativo e tóxico apresenta riscos à segurança, requerendo a aplicação de medidas rigorosas para prevenir acidentes e reduzir possíveis danos [15], [16].

O amoníaco possui efeitos severos na saúde humana. A inalação de vapores pode irritar o sistema respiratório, causar tosse, irritação na garganta e, em concentrações elevadas, edema pulmonar e dificuldades respiratórias. Além disso, o contato com amoníaco líquido pode resultar em queimaduras químicas e congelamento devido à rápida evaporação e absorção de calor dos tecidos circundantes [15], [16].

No ambiente, o amoníaco pode ser prejudicial à vida aquática devido à sua alta solubilidade em água, tornando-se tóxico para os ecossistemas marinhos em caso de fuga. Em termos de inflamabilidade, apesar de ter uma temperatura de autoignição elevada, 651°C, e de requerer uma alta energia de ignição, 680 mJ, o amoníaco forma misturas explosivas no ar entre 15,15% e 27,35% de concentração. Vazamentos de recipientes de armazenamento de alta pressão podem resultar na rápida vaporização do amoníaco e na formação de nuvens inflamáveis, podendo causar incêndios repentinos, jatos de fogo ou explosões de nuvens de vapor [15], [16].

Além disso, o amoníaco é altamente corrosivo para vários materiais. Reage com a humidade para formar hidróxido de amônio, corroendo metais como aço e alumínio, além de danificar plásticos e borrachas não resistentes. Mudanças abruptas na velocidade de escoamento de amoníaco podem causar choques hidráulicos, danificando equipamentos e tubagens [15], [16].

Para mitigar estes riscos, é necessária a implementação de medidas de segurança, incluindo o uso adequado de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) como proteção respiratória, luvas e óculos de proteção, bem como sistemas de ventilação adequados e detetores de fugas a fim de minimizar a exposição e prevenir fugas de amoníaco. Para além disso devem ser estabelecidos planos de resposta a emergências, incluindo procedimentos de evacuação e protocolos de primeiros socorros [15], [16].

2.5. Métodos de produção de hidrogénio

O hidrogénio pode ser obtido tanto a partir de combustíveis fósseis como de fontes de energia renováveis. Devido aos custos mais baixos de produção, os combustíveis fósseis continuam a ser a principal fonte para a produção de hidrogénio. Entre as tecnologias de produção de hidrogénio baseadas em combustíveis fósseis, destacam-se a gasificação do carvão, a pirólise de hidrocarbonetos e a reforma de hidrocarbonetos. Neste último caso, existem três tipos principais de processos: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica [13].

Em relação à produção de hidrogénio a partir de fontes renováveis, existem dois métodos principais: a produção a partir da biomassa e a divisão da água. Para a produção de hidrogénio a partir da biomassa por meio de processos termoquímicos, podemos identificar a pirólise, a gasificação e a liquefação hidrotérmica. Nos processos biológicos, as principais técnicas são a fermentação escura e a fotofermentação [13].

Quanto à divisão da água, os métodos mais relevantes incluem a biofotólise, a fotoeletrólise, a termólise e a eletrólise. [13].

2.5.1. Produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis

A produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis abrange uma variedade de métodos, cada um com características específicas e implicações ambientais distintas. Entre os

métodos mais comuns, destaca-se a reforma de hidrocarbonetos, considerada a técnica mais avançada para gerar hidrogénio a partir de combustíveis fósseis [13].

A reforma de hidrocarbonetos, também conhecida como reforma a vapor (SMR), requer reagentes adicionais como vapor de água ou oxigénio, além dos próprios hidrocarbonetos. Neste processo, o vapor de água reage com hidrocarbonetos, geralmente gás natural, a temperaturas entre 800 e 1 000°C. Apesar de ser altamente eficiente na produção de hidrogénio, este método também gera monóxido de carbono como subproduto [17].

Outro método importante é a oxidação parcial (POX), que difere do SMR ao converter óleo combustível ou carvão numa mistura de hidrogénio e monóxido de carbono utilizando altas temperaturas. Uma vantagem deste processo passa pelo facto de ser um processo exotérmico, o que elimina a necessidade de fontes de calor externas [18].

A combinação dos processos de SMR e POX resulta na reforma auto-térmica (ATR), caracterizada pela neutralidade térmica. Neste caso, a energia necessária para a reforma a vapor é fornecida pela oxidação parcial, reduzindo significativamente o consumo total de energia [13].

Apesar da eficácia destes métodos, é importante realçar que a produção de hidrogénio a partir de combustíveis fósseis enfrenta desafios em relação às emissões de gases com efeito de estufa. O potencial de aquecimento global da reforma de hidrocarbonetos e da reforma auto-térmica é consideravelmente elevado, variando entre 11 e 13 kg de CO_2 equivalente por quilograma de hidrogénio produzido e atingindo até 13,3 kg de CO_2 equivalente por quilograma de hidrogénio, respetivamente. Contudo, é possível reduzir estas emissões para valores significativamente inferiores através da implementação de tecnologias de captura e armazenamento de carbono [19].

A pirólise é um processo termoquímico que envolve a decomposição térmica de hidrocarbonetos na ausência de oxigénio, convertendo diversos hidrocarbonetos líquidos em carbono e hidrogénio, oferecendo uma alternativa para a produção de hidrogénio a partir de matérias-primas orgânicas [13].

A gasificação de carvão, por sua vez, é um processo que converte carvão em gás de síntese, uma mistura de hidrogénio e monóxido de carbono, através de altas temperaturas e pressões, utilizando vapor e oxigénio/ar. Embora eficaz na produção de hidrogénio, este método está frequentemente associado a emissões significativas de dióxido de carbono e outros gases de efeito estufa [20].

2.5.2. Produção de hidrogénio a partir da biomassa

Recentemente, a produção de hidrogénio por processos biológicos tem aumentado, impulsionada pelo crescente interesse no desenvolvimento sustentável e na redução de resíduos. Entre os principais métodos encontra-se a fermentação escura e os processos fotofermentativos. Na fermentação escura, bactérias anaeróbias são usadas para gerar hidrogénio, ácidos orgânicos e dióxido de carbono a partir de substratos ricos em hidratos de carbono, em condições de baixa presença de oxigénio e sem necessidade de luz. O hidrogénio

é produzido independentemente da exposição à luz. Já na fotofermentação, bactérias fotossintéticas utilizam a energia solar e pequenas moléculas orgânicas na biomassa para produzir hidrogénio e dióxido de carbono. Geralmente, a taxa de produção de hidrogénio é menor na fermentação escura em comparação com a produção sob exposição solar [21].

Para obter gases ricos em hidrogénio a partir da biomassa, alguns dos métodos mais eficazes são os processos termoquímicos, como a pirólise, a gasificação e a liquefação hidrotérmica. Tanto a gasificação quanto a pirólise convertem a biomassa seca de forma semelhante aos combustíveis fósseis, produzindo monóxido de carbono e metano, que podem ser usados para aumentar a produção de hidrogénio por meio de reações de reforma a vapor e de reação de mudança do vapor de água. A reforma de biogás tem um potencial de aquecimento global médio de 3,61 kg de CO_2 equivalente por quilograma de hidrogénio, variando de valores negativos a mais de 8 kg de CO_2 equivalente por quilograma de hidrogénio, dependendo das circunstâncias [22].

O hidrogénio pode ser obtido a partir de biomassa húmida combinando liquefação hidrotérmica e reforma a vapor. A reforma em fase aquosa é uma tecnologia promissora para produzir hidrogênio a partir de compostos orgânicos dissolvidos. A pirólise, que envolve reações químicas para produzir produtos sem oxigénio, é o ponto de partida para todas as tecnologias de conversão termoquímica. A biomassa seca é geralmente sujeita à pirólise entre 300 e 1 000 °C, resultando em biocarvão, bio-óleo e gases como hidrogénio, metano e outros hidrocarbonetos gasosos. A gasificação de biomassa, que converte biomassa seca numa mistura de combustível gasoso a temperaturas entre 800 e 900 °C, aumenta a produção de hidrogénio. No final do processo, a biomassa é convertida principalmente em monóxido de carbono e hidrogénio, além de água, dióxido de carbono e metano. Este processo requer oxidantes como ar, oxigénio ou vapor. A liquefação hidrotérmica da biomassa húmida, realizada a temperaturas entre 250 e 370 °C e pressões entre 4 e 22 MPa, desintegra a estrutura polimérica da biomassa [13].

Este método resulta na produção de biocrude líquido, um fluxo gasoso, uma fase aquosa e um subproduto sólido. A reforma a vapor subsequente produz um gás de síntese rico em hidrogénio. A gasificação de biomassa tem um GWP médio de 1,67 kg de CO_2 equivalente por quilograma de hidrogénio [22].

2.5.3. Produção de hidrogénio a partir da água

O hidrogénio também pode ser produzido a partir da água. Dos processos existentes destaca-se a eletrólise, a termólise, a fotoeletrólise e a biofotólise. [13].

A eletrólise é uma técnica comum para a produção de hidrogénio a partir da água. Este processo envolve a passagem de corrente elétrica através da água, resultando na divisão das moléculas de água em hidrogénio e oxigénio. Apesar da eficácia deste método, os desafios relacionados com os custos de produção limitam a sua aplicação em larga escala [23].

A termólise é outra abordagem para a produção de hidrogénio, que utiliza altas temperaturas para decompor a água em hidrogénio e oxigénio. Embora direta, esta técnica

enfrenta desafios energéticos significativos devido à necessidade de temperaturas extremamente elevadas, tornando-a desafiadora em termos de custos e materiais [24].

A fotoeletrólise combina a eletrólise com a absorção de energia solar através de células fotoelétricas. Esta abordagem oferece o potencial de produção de hidrogénio renovável e sustentável, aproveitando a abundância de energia solar disponível. No entanto, questões relacionadas com a eficiência e os custos associados à tecnologia fotovoltaica ainda representam desafios a serem superados [25].

A biofotólise é uma abordagem única que utiliza microorganismos, como algas verdes ou cianobactérias, para produzir hidrogénio a partir da água através da fotossíntese. Embora promissora, esta técnica requer uma pesquisa extensiva para otimizar o rendimento e a eficiência, bem como abordar questões relacionadas com a escala e a viabilidade comercial [26].

2.5.4. Código de cores do hidrogénio

O hidrogénio pode ser categorizado através de um código de cores, dependendo do método de produção e da pegada de carbono associada. Isto permite a indicação das seguintes cores [13]:

Hidrogénio preto e castanho

O hidrogénio associado à cor preta e castanha são produzidos a partir da gasificação do carvão. Neste processo ocorre a libertação de quantidades elevadas de gases com efeito de estufa como o CO_2 e o CO [27]. A cor atribuída ao hidrogénio depende do tipo de carvão utilizado. Caso o carvão seja betuminoso, o hidrogénio estará associado à cor preta. Caso o carvão seja lignito o hidrogénio estará associado à cor castanha [28].

Hidrogénio cinzento

Atualmente, o hidrogénio cinzento é a técnica predominante de produção [29]. Neste método, o hidrogénio é gerado a partir de combustíveis fósseis. Embora seja menos prejudicial ao ambiente do que o hidrogénio negro ou castanho, a quantidade significativa de CO_2 libertada para a atmosfera ainda tem um impacto considerável no aquecimento global [30].

Hidrogénio turquesa

O hidrogénio obtido por meio da pirólise de metano é identificado, no código, com a cor turquesa [13]. Este método de produção, de caráter mais recente, difere dos demais por extrair carbono sólido ao invés de emitir CO_2 [13]. O carbono sólido obtido é uma matéria-prima crucial na fabricação de pneus, plásticos, baterias, e outros produtos. Alimentado pelo gás natural, o processo pode ter a sua pegada de carbono reduzida a quase zero caso a energia utilizada seja proveniente de fontes renováveis [13]

Hidrogénio azul

À semelhança do hidrogénio cinzento, o hidrogénio classificado com a cor azul deriva de combustíveis fósseis [31]. Contudo, ao contrário do método de produção do hidrogénio

cinzento, parte do CO_2 emitido durante o processo é capturado e armazenado no subsolo ou extraído no estado sólido para posterior utilização [32].

Hidrogénio amarelo

O hidrogénio produzido através do processo de eletrólise da água, quando este é alimentado pela eletricidade proveniente da rede, apresenta-se classificado no código como amarelo. A sua pegada de carbono depende da forma como a eletricidade proveniente da rede é produzida [33].

Hidrogénio cor-de-rosa, vermelho e roxo

O hidrogénio proveniente da eletrólise da água com recurso a eletricidade de centrais nucleares, apresenta no código as cores rosa, vermelho e roxo [31]. O hidrogénio com cor vermelha também pode ser obtido através da termólise. Neste processo os produtos químicos utilizados são reutilizados num circuito fechado. O hidrogénio roxo pode ser obtido através da combinação de energia de origem nuclear e calor com eletrólise químico-termal para a divisão da água [34].

Hidrogénio branco

O hidrogénio de ocorrência natural apresenta-se classificado, no código, com o branco [13].

Hidrogénio verde

O hidrogénio verde é uma forma crucial de hidrogénio produzido a partir de fontes de energia renovável, desempenhando um papel vital na transição para um futuro energético mais sustentável e com baixas emissões de carbono. Este tipo de hidrogénio, também conhecido como GH_2, é produzido através da eletrólise da água utilizando eletricidade proveniente de fontes renováveis, tais como energia eólica, solar, hidráulica, geotérmica, maremotriz e outras fontes de energia oceânica [13] .

A sua definição essencial envolve a produção de hidrogénio sem emissões significativas de gases com efeito de estufa, com um limite de emissões de CO_2 inferior a 1 kg por kg de H_2 produzido, mantido por um período mínimo de 12 meses. Esta característica distingue o hidrogénio verde de outras formas de hidrogénio, garantindo um impacto ambiental reduzido e uma contribuição eficaz para a mitigação das alterações climáticas [13].

2.6. Métodos de produção de amoníaco

Neste capítulo, será explorado em detalhe o principal processo de produção de amoníaco, o Processo de Haber-Bosch, bem como duas outras formas inovadoras de produção de amoníaco com eficiência melhorada. A produção eficiente e sustentável de amoníaco é de extrema importância no contexto atual, dada a crescente necessidade de processos mais ecológicos e menos dependentes de combustíveis fósseis.

2.6.1. Processo de Haber-Bosch

O processo Haber-Bosch (HB) é responsável por mais de 96% da produção mundial de amoníaco (NH_3) [35]. Este processo converte as matérias-primas hidrogénio (H_2) e azoto (N_2) em amoníaco. O hidrogénio é normalmente produzido a partir de combustíveis fósseis, enquanto o azoto é obtido através da separação do ar. O processo HB convencional, que utiliza gás natural como principal matéria-prima, domina a produção global de NH_3 quando comparado com outras tecnologias disponíveis, como a integração de unidades de separação de ar, gasificação, dessulfurização de gás ácido, remoção de gás ácido e unidades de síntese de NH_3, que são empregues para produzir amoníaco a partir de carvão ou biomassa [36], [37].

A reação básica do processo HB pode ser expressa da seguinte forma:

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3, \Delta\mathrm{H} = -92{,}5\ \mathrm{kJ/mol} \tag{1}$$

Numa planta de produção de amoníaco, o metano (CH_4) é utilizado como principal fonte de combustível e hidrogénio [35], [37]. A produção de hidrogénio começa com a reforma a vapor do metano, seguida pela reação de mudança do vapor de água, produzindo hidrogénio gasoso. Este hidrogénio é então alimentado no reator Haber-Bosch, onde reage com o azoto para produzir amoníaco. A reação ocorre sob condições de alta pressão, 15 a 25 MPa, e temperatura , 400 a 450°C, catalisada por materiais à base de ferro, como magnetite ou wustite [35], [37].

Após o processo de síntese, o amoníaco é separado por condensação, enquanto os gases não reagidos, N_2 e H_2, são reciclados de volta ao reator. Esta reciclagem requer compressores, que são acionados por vapor produzido a partir do calor libertado pela reforma a vapor e pela reação de reação de mudança do vapor de água [60]. Desde a década de 1950 que se procura melhorar a eficiência energética do processo HB, reduzindo o consumo de energia de 60 GJ por tonelada de NH_3 para 27,4 a 31,8 GJ por tonelada de NH_3 [35]. Desde então, avanços em equipamentos, como compressores centrífugos e permutadores de calor, bem como em sistemas de recuperação de hidrogénio, têm contribuído significativamente para a redução do consumo de energia [37].

Embora o processo HB tenha sido otimizado ao longo dos anos, as mudanças mais significativas derivam do desenvolvimento de catalisadores. Tradicionalmente, a magnetite é utilizada, mas a wustite permite operar a pressões mais baixas, 10 MPa [37]. Catalisadores à base de ruténio (Ru) podem realizar a síntese de amoníaco a temperaturas mais baixas, 300 a 400°C, e pressão atmosférica, mas a baixa pressão parcial de NH_3 dificulta a condensação, tornando o processo mais caro em termos de energia e capital [37], [38].

Para superar esse desafio, passou-se a utilizar sais cristalinos para absorver NH_3, permitindo a separação a pressões muito baixas, 0,2 a 10 kPa, embora a temperatura de operação permaneça elevada, 200 a 300°C [37]. Apesar de promissor, este método ainda requer grandes compressores e permutadores de calor [35]. No entanto, abre a possibilidade de operar o processo HB a pressões moderadas, 2 a 3 MPa, reduzindo potencialmente os custos de capital [35].

A produção de amoníaco através do processo HB é intensiva em energia e, devido ao uso de combustíveis fósseis, contribui significativamente para as emissões globais de CO_2. Estima-se que a produção de NH_3 baseada em gás natural, petróleo e carvão resulte em 1,5 a 1,6 toneladas de CO_2 por tonelada de NH_3, representando 1,2% das emissões globais antropogénicas de CO_2. Para mitigar esse impacto, a transição para fontes de energia renováveis ou processos avançados baseados em eletricidade é essencial [37].

Diversas iniciativas têm sido realizadas para desvincular o processo HB dos combustíveis fósseis. Uma delas demonstrou a produção de hidrogénio via eletrólise alcalina alimentada por energia hidroelétrica, enquanto outra mostrou que a eletrólise da água pode reduzir as emissões de CO_2 para 0,38 toneladas de CO_2 por tonelada de NH_3, em comparação com a produção de hidrogénio baseada em metano [37], [39]. A utilização de eletricidade de fontes renováveis pode reduzir significativamente as emissões de CO_2 do processo HB [35].

A eletrificação do processo HB pode aumentar a eficiência energética em 50% e reduzir as emissões de CO_2 em 78% [35]. Contudo, a viabilidade dessa transição depende da eficiência dos eletrolisadores. Eletrolisadores alcalinos, células de eletrólise de membrana de troca protónica e células de eletrólise de óxido sólido estão em constante desenvolvimento, com eficiências variando de 46 a 81% [40]. Cada tipo de eletrolisador tem requisitos diferentes para armazenamento de energia, sendo necessário um equilíbrio entre a capacidade do eletrolisador e o banco de baterias necessário para garantir a operação contínua [41].

2.6.2. Produção termocíclica

Nos processos industriais modernos, mais de 96% do consumo total de amoníaco (NH_3) é sintetizado pelo conhecido processo Haber-Bosch (HB) [35]. A reação do processo HB é exotérmica, produzindo energia térmica e ocorrendo espontaneamente. No entanto, para ativar as moléculas de N_2, é necessário um elevado montante de energia devido à alta energia de dissociação do N_2 (941 kJ/mol) [42]. A energia de ativação pode ser reduzida utilizando um catalisador, o que também afeta a cinética da reação. Com a introdução do catalisador, a temperatura de síntese do NH_3 pode ser reduzida para abaixo de 400°C [35]. Contudo, a reação catalisada tem um rendimento relativamente baixo devido ao equilíbrio termodinâmico desfavorável [37].

Como alternativa ao uso de catalisadores, têm sido explorados processos cíclicos de óxido de metal, dividindo a síntese do NH_3 em duas reações distintas que utilizam um ciclo de redução e oxidação de compostos metálicos. Um desses métodos envolve a redução de Al_2O_3 em atmosfera de N_2, seguida pela oxidação de AlN (hidrólise a vapor), retornando a Al_2O_3 juntamente com a produção de NH_3. Este mecanismo é semelhante ao processo de *looping* químico, onde um óxido metálico é utilizado como agente transportador numa reação cíclica de redução e oxigenação em dois reatores separados [37].

A vantagem do *looping* químico na geração de energia térmica é a produção separada de gás de combustão (CO_2) e ar esgotado, facilitando o tratamento do gás de combustão. Comparado ao processo HB, a síntese de NH_3 adotando um processo cíclico termodinâmico pode ser realizada à pressão atmosférica sem necessidade de catalisador e sem a produção de

H_2, que é um processo intensivo em energia. Assim, os custos e o consumo de energia são significativamente reduzidos [37], [43].

Tipicamente, a reação termocíclica para produção de NH_3 envolve duas etapas. A primeira é a redução de N_2 com um óxido metálico, uma reação endotérmica que requer energia térmica fornecida por energia solar concentrada ou combustão, resultando em nitretos metálicos. Na etapa subsequente, o nitreto metálico é oxidado com vapor, retornando ao óxido metálico e produzindo NH_3. Ambas as reações ocorrem à pressão ambiente, sem a necessidade de catalisador e sem produção de H_2, o que requer alta quantidade de energia [37].

A reação de redução do Al_2O_3 em ambiente de N_2, utilizando C como agente redutor, é uma reação endotérmica realizada a 1 300°C, produzindo AlN como produto sólido e CO gasoso. Na etapa seguinte, o AlN é oxidado por vapor a alta temperatura, convertendo-se novamente em Al_2O_3 sólido e produzindo NH_3 gasoso:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \leftrightarrow 2AlN + 3CO, \Delta\mathrm{H} = 708{,}1\ \mathrm{kJ/mol} \quad (2)$$

$$2AlN + 3H_2O \leftrightarrow Al_2O_3 + NH_3, \Delta\mathrm{H} = -274{,}1\ \mathrm{kJ/mol} \quad (3)$$

Neste processo, a Al_2O_3 é reduzida no reator de redução, onde o reagente sólido Al_2O_3 é misturado com C em ambiente de N_2. A reação de redução produz CO gasoso e AlN sólido, que é alimentado ao reator de oxidação. No segundo reator, o AlN é oxidado por vapor a alta temperatura, retornando a Al_2O_3 e produzindo NH_3 [37].

Além do carbono fixo, que pode ser obtido pela carbonização da biomassa, o CH_4 também pode ser usado como agente redutor na redução de Al_2O_3, produzindo gás de síntese contendo CO e H_2. Com uma certa razão molar H_2/CO, pode ser utilizado como combustível, material de transição para produção de metanol e outros produtos Fischer-Tropsch [37].

Estudos teóricos e experimentais analisaram a termodinâmica da reação de redução do Al_2O_3 para AlN e a hidrólise de AlN para Al_2O3. A reação de redução é endotérmica, começando a cerca de 1 300°C e aumentando significativamente a taxa de reação a 1 500°C. A energia térmica necessária para a reação endotérmica pode ser fornecida por energia solar concentrada para evitar emissões de gases de efeito estufa e outros poluentes [83, 84]. A reação de hidrólise é exotérmica e ocorre a temperaturas mais baixas, entre 950 e 1 200°C [37].

Um estudo adicional avaliou um sistema integrado para produzir NH_3 através do processo termocíclico, combinando produção de N_2 e geração de energia. O calor necessário para a reação de redução é fornecido pelo calor das reações de oxidação e combustão. Um sistema integrado de alta eficiência térmica é alcançado convertendo o calor não utilizado em eletricidade e aplicando a integração de processos em todo o sistema. O NH_3 produzido a alta temperatura pode transferir energia térmica para geração de energia e ser pressurizado para produzir NH_3 líquido a 35°C [43].

Além de AlN, vários estudos investigaram a utilização de nitretos metálicos para a produção de NH_3. Nitretos como Si_3N_4, TiN e ZrN são produzidos pela redução térmica de SiO_2,

TiO_2 e ZrO_2 com C em atmosfera de N_2, respetivamente. A produção de NH_3 com redução carbotérmica requer um agente redutor carbonáceo, sendo tecnicamente desafiador para temperaturas acima de 1 700°C. Outros nitretos metálicos, como Cr, Mn e Mo, produzem NH_3 sem necessidade de agente redutor sólido a temperaturas abaixo de 1 500°C, mas com menor fixação de N_2 [44], [45].

Estudos indicam que nitretos de metais de transição, dopados para controle de ligação de nitrogênio, têm potencial para produção de NH_3 a partir de N_2 e H_2O em pressão ambiente, empregando a oxidação de MO_2N a 500°C e a redução de MoO_2 com N_2/CO a 750°C. Alternativamente, a oxidação de Mn_5N_2 com H_2O a 500°C e a redução de MnO com N_2/H_2 entre 1 000 e 1 200°C também foram investigadas [45].

Outros nitretos metálicos, como Ni_3N, Cu_3N, Zn_3N_2 e Ta_3N_5, convertem até 30% do nitrogênio da sua rede em NH_3 quando reagem com H_2 sob condições altamente pressurizadas [37]. A produção de NH_3 a baixa pressão foi reportada com Co_3Mo_3N, que produz NH_3 a 400°C em 60 minutos de reação com H_2. Estes estudos ressaltam o potencial de diferentes nitretos metálicos na produção de NH_3, destacando a necessidade contínua de inovação tecnológica para melhorar a eficiência e reduzir o impacto ambiental do processo HB [37], [45].

2.6.3. Produção eletroquímica do amoníaco

O processo tradicional de síntese de amoníaco é dominado pelo método de Haber-Bosch [46], [47]. Embora eficiente em termos de produção em larga escala, este método apresenta desafios significativos devido ao seu elevado consumo de energia e à sua considerável pegada de carbono [48]. Em resposta a estas limitações, a produção eletroquímica de amoníaco surgiu como uma alternativa promissora, oferecendo potencial para operar em condições mais brandas e com maior eficiência energética [49].

A produção eletroquímica de amoníaco envolve a conversão de nitrogénio (N_2) e hidrogénio (H_2) em amoníaco (NH_3) utilizando células eletroquímicas e eletrólitos específicos. Este processo realiza-se através de reações de redução e oxidação que ocorrem nos elétrodos cátodo e ânodo, respetivamente [50]. A operação deste método em temperaturas e pressões inferiores às do processo de Haber-Bosch constitui uma vantagem significativa, podendo alcançar uma eficiência energética até 20% superior [51].

Existem quatro tipos principais de eletrólitos utilizados na síntese eletroquímica de amoníaco: eletrólitos líquidos, sais fundidos, eletrólitos compósitos e eletrólitos em estado sólido. Os eletrólitos líquidos operam sob condições de temperatura e pressão atmosféricas. Alguns exemplos incluem $LiClO_4$ em tetrahidrofurano e $LiClO_4$ em H_2SO_4. Embora sejam simples de operar e ofereçam uma eficiência moderada, a sua aplicação prática está atualmente limitada a testes laboratoriais, não estando ainda prontos para implementação em larga escala.

Os eletrólitos de sais fundidos operam tipicamente a temperaturas entre 300 e 500 °C. Exemplos de sais fundidos incluem LiCl, KCl e CsCl com Li_3N dissolvido. Estes eletrólitos destacam-se pela sua capacidade de operar a temperaturas moderadas, oferecendo uma eficiência energética relativamente alta. No entanto, a manutenção de condições operacionais

precisas é crucial para evitar a degradação dos materiais e assegurar uma performance consistente [52].

Os eletrólitos compósitos combinam sólidos com sais de baixo ponto de fusão e operam a temperaturas entre 300 e 700 °C. Materiais como carbonatos e óxidos de metais alcalinos, dopados com Sm_2O_3, são frequentemente utilizados. Estes eletrólitos oferecem uma combinação de condução iónica robusta e propriedades térmicas e mecânicas melhoradas. A sua eficiência e robustez tornam-nos uma opção atraente, embora a complexidade de fabrico possa ser um fator limitativo [53].

Os eletrólitos em estado sólido operam numa ampla gama de temperaturas, desde a temperatura ambiente até cerca de 800 °C. Materiais como perovskitas, fluorites, pirocloros e outros são utilizados. Estes eletrólitos apresentam desafios como a estabilidade estrutural e a necessidade de temperaturas de sinterização elevadas. No entanto, são capazes de alcançar eficiências energéticas elevadas e oferecem grande versatilidade nas condições operacionais, tornando-os promissores para aplicações futuras [54].

O processo eletroquímico, comparado com o método de Haber-Bosch, oferece a promessa de simplificação do sistema e redução dos custos de investimento devido à sua configuração mais simples e menos complexa [55].

Em resumo, a produção eletroquímica de amoníaco apresenta-se como uma alternativa potencialmente mais sustentável e eficiente ao método tradicional de Haber-Bosch. Embora os desafios tecnológicos ainda persistam, o avanço contínuo na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e sistemas eletroquímicos poderá viabilizar esta tecnologia em larga escala no futuro, contribuindo para uma produção de amoníaco mais verde e energeticamente eficiente [55]. Comparativamente, os eletrólitos líquidos e compósitos oferecem simplicidade operacional e eficiência moderada, enquanto os sais fundidos e eletrólitos em estado sólido proporcionam eficiências superiores e maior robustez em condições operacionais variadas [54].

2.7. Métodos de armazenamento de hidrogénio

Há já algum tempo que se reconhece a necessidade de mudar a forma como produzimos e consumimos energia, com o mote de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. No entanto, isso não se limita apenas à produção de energia; é fundamental também abordar questões relacionadas com o seu armazenamento. Como podemos garantir o fornecimento de energia quando a produção é inferior à procura? Com o aumento do uso de fontes de energia renovável, como o vento e o sol, que são imprevisíveis e intermitentes, torna-se crucial armazenar o excesso de energia para utilização em períodos de baixa produção. Estas fontes de energia são altamente valorizadas pela sua capacidade de produzir energia, contudo as flutuações ao nível da produção exigem sistemas de armazenamento que possam compensar essas variações. As baterias são eficazes para o armazenamento de energia elétrica a curto prazo, mas não são adequadas para armazenar grandes quantidades de energia por longos períodos. Por outro lado, o armazenamento de energia baseado em hidrogénio oferece a capacidade de armazenar energia em grande escala. O hidrogénio é uma das opções mais

promissoras para o armazenamento de energia a longo prazo, especialmente quando se trata de energia renovável. As necessidades de armazenamento de energia variam de acordo com a aplicação do utilizador final, mas numa economia de hidrogénio desenvolvida, espera-se que este seja utilizado tanto em aplicações estacionárias como em aplicações móveis. Nos subcapítulos que se seguem iremos abordar as diversas formas de armazenamento, desde o armazenamento subterrâneo, ao armazenamento físico e ao armazenamento baseado em materiais.

2.7.1. Armazenamento subterrâneo

A tecnologia *Power-to-Gas* tem suscitado um interesse generalizado devido à sua capacidade de otimizar a utilização das fontes de energia renovável e reduzir as emissões de poluentes e gases com efeito de estufa. Com a crescente necessidade de armazenamento de energia em larga escala para gerir a imprevisibilidade da produção de energia proveniente de fontes renováveis, como o vento e o sol, o armazenamento subterrâneo de hidrogénio tornou-se essencial. Este método permite o armazenamento a longo prazo de grandes quantidades de hidrogénio no estado gasoso [56].

Comparativamente com as opções de armazenamento à superfície, o armazenamento subterrâneo é preferível devido às elevadas pressões de armazenamento, aos padrões de segurança e à proteção contra influências externas proporcionadas pela sua localização. Além disso, os custos de investimento e armazenamento são reduzidos, e a capacidade é suficiente para satisfazer a procura durante períodos de escassez de energia. No entanto, este método enfrenta desafios. A reatividade química do hidrogénio com diversos materiais, como hidretos metálicos e solutos dissolvidos, é uma preocupação, assim como o risco de fuga devido à sua baixa viscosidade. A interação entre a geração excessiva de energia renovável e a produção de hidrogénio pode causar flutuações de pressão no sistema, enquanto atividades sísmicas ou vulcânicas podem resultar em fugas de hidrogénio para a atmosfera [56].

As instalações de armazenamento subterrâneo de hidrogénio podem ser classificadas em duas categorias principais: estruturas naturais, como campos petrolíferos esgotados e aquíferos de água, e estruturas artificiais, como cavernas de sal, cavernas de rocha ou minas abandonadas. Independentemente do tipo de estrutura, é necessário o uso de gás amortecedor para garantir a estabilidade da pressão do gás armazenado e facilitar o seu processamento e transporte. A eficácia destas estruturas de armazenamento de energia depende da disponibilidade de energia armazenada e dos requisitos de tempo de armazenamento para a sua utilização futura [56].

2.7.1.1. Cavernas de sal

As cavernas de sal são utilizadas como meio de armazenamento de hidrogénio, sendo formadas através de um processo de mineração conhecido como lixiviação em formações naturais de sal, como domos. Geralmente encontram-se localizadas a profundidades de até 2000 metros abaixo da superfície do solo. Estas cavernas são construídas através da injeção controlada de água de baixa salinidade nas formações de sal, dissolvendo-as gradualmente.

Posteriormente, a solução salina resultante é removida da caverna, enquanto a geometria da mesma é mantida, muitas vezes utilizando o mesmo poço para reduzir os custos. No entanto, este processo de lixiviação é limitado pela localização geográfica, o que representa uma desvantagem em comparação com outras tecnologias de armazenamento de hidrogénio. Ao contrário dos métodos de armazenamento porosos, que requerem a deslocação de partículas, a remoção e eliminação da salmoura aumentam os custos associados ao armazenamento de hidrogénio em cavernas de sal. Para manter a integridade da caverna, esta é então preenchida com gás de amortecimento, que cria a pressão interna mínima necessária. Contudo, este gás é considerado um custo capital, uma vez que não é recuperável e tipicamente ocupa até 33% da capacidade volumétrica de armazenamento [57], [58].

Embora o armazenamento de gás natural em cavernas de sal seja uma prática comum globalmente, apenas quatro locais em todo o mundo empregam o armazenamento de hidrogénio desta forma. As principais vantagens desta técnica incluem a capacidade de vedação e a resistência química ao hidrogénio oferecidas pelas cavernas de sal. Além disso, este tipo de armazenamento apresenta capacidade para fornecer hidrogénio rapidamente e realizar múltiplos ciclos de carga/descarga anualmente. No entanto, o armazenamento de hidrogénio em cavernas de sal é limitado em termos de disponibilidade quando comparado com o armazenamento de hidrogénio poroso, enfrentando ainda outros desafios como a gestão da água, a formação de cavernas irregulares e questões de estabilidade térmica e mecânica [59], [60].

Os critérios geológicos desempenham um papel crucial na seleção de uma rocha hospedeira adequada para um projeto de armazenamento de hidrogénio em cavernas de sal. A análise da natureza da formação rochosa é o ponto de partida na busca por rochas hospedeiras potenciais, sendo os domos frequentemente escolhidos devido aos seus grandes depósitos, pouca profundidade, composição uniforme, resistência à água estagnada e compatibilidade com o gás de amortecimento injetado. Estes fatores são determinantes na avaliação das opções para armazenar hidrogénio comprimido em cavernas de sal [61].

2.7.1.2. Reservatórios esgotados

Os campos petrolíferos ou de gás esgotados surgem como opções promissoras para o armazenamento de hidrogénio, apresentando vantagens significativas em termos de infraestrutura já existente, disponibilidade geográfica e requisitos reduzidos de gás de amortecimento. Este método de armazenamento aproveita as estruturas geológicas anteriormente utilizadas para a extração de combustíveis fósseis, adaptando-as para receber o hidrogénio [61].

Uma das principais vantagens é a capacidade de reutilizar a infraestrutura já instalada, o que não apenas reduz os custos de implementação, mas também acelera todo o processo. No entanto, é importante ressaltar que o armazenamento de hidrogénio em campos petrolíferos ou de gás esgotados enfrenta desafios semelhantes aos encontrados em aquíferos, especialmente devido aos mecanismos de armazenamento porosos e à complexidade das estruturas geológicas, bem como à mistura de múltiplas fases e componentes [61].

Um dos desafios significativos é o aproveitamento da infraestrutura existente, que pode encontrar obstáculos como a formação de falhas internas e a criação de hidretos. Além disso, a mistura de diferentes componentes e fases no reservatório pode levar à contaminação do hidrogénio extraído e aumentar os custos de purificação [61].

Em termos de critérios geológicos, é fundamental avaliar os campos petrolíferos ou de gás esgotados para garantir que atendem aos requisitos necessários para o armazenamento de hidrogénio. É necessário considerar a formação de armadilhas favoráveis, como estruturas anticlinais íngremes, que evitem a dispersão lateral do hidrogénio. Para além disso, a profundidade das estruturas deve ser suficiente para garantir uma capacidade de armazenamento adequada. A estanquidade das formações rochosas também é um parâmetro crucial de modo a evitar potenciais fugas de hidrogénio [61].

2.7.1.3. Aquíferos

O armazenamento de hidrogénio em aquíferos é uma estratégia inovadora que visa aproveitar as características porosas e inertes das rochas subsuperficiais encontradas em bacias sedimentares. Enquanto o armazenamento de gás natural nestes locais é uma prática bem estabelecida, o armazenamento de hidrogénio ainda não foi totalmente alcançado, apesar do seu potencial [13].

Este método de armazenamento envolve a substituição da água presente naturalmente nos aquíferos por hidrogénio, aproveitando a porosidade dos reservatórios de rochas sedimentares. Para isso, o hidrogénio é injetado a pressões que excedem a pressão capilar do reservatório e inferiores à pressão capilar do teto do reservatório. Isso permite que os poros do reservatório sejam preenchidos com hidrogénio, enquanto a água é forçada para baixo e para fora, formando uma vedação que impede a fuga de hidrogénio através do teto de rocha [13].

Um dos principais benefícios do armazenamento de hidrogénio em aquíferos é a sua capacidade para armazenar grandes volumes de hidrogénio. Com uma única instalação é possível armazenar até 53 200 toneladas de hidrogénio [13].

No entanto, existem vários desafios técnicos e económicos associados ao armazenamento de hidrogénio em aquíferos. Um dos principais desafios é o custo elevado da caracterização do local, que envolve perfuração e recolha de dados de modo a avaliar a adequação do reservatório e do teto de rocha para o armazenamento de hidrogénio [13].

Outros desafios incluem a formação de dedos viscosos e a sua ascensão cónica, que podem resultar na perda de hidrogénio durante o armazenamento. Para mitigar esses desafios, são necessárias abordagens técnicas como ajustes na taxa de injeção de gás e o uso de gases de amortecimento alternativos [13].

Além disso, é crucial avaliar cuidadosamente as características geológicas do aquífero e do teto de rocha, incluindo a permeabilidade do reservatório, a capacidade de vedação do teto de rocha e a presença de reações biogeoquímicas que possam afetar a integridade do armazenamento de hidrogénio [13].

Apesar desses desafios, o armazenamento de hidrogénio em aquíferos representa uma oportunidade significativa para a transição para uma economia de energia mais sustentável. Com o avanço da tecnologia e o aumento da procura por soluções de armazenamento de energia, é possível que o armazenamento de hidrogénio em aquíferos desempenhe um papel importante na redução das emissões de carbono [13].

2.7.2. Armazenamento físico

No presente subcapítulo iremos explorar os métodos de armazenamento físico do hidrogénio, dos quais se destacam o armazenamento de hidrogénio comprimido, o armazenamento de hidrogénio criogénico e o armazenamento de hidrogénio criocomprimido. Será realizada uma breve análise do funcionamento, vantagens e desafios enfrentados em cada um destes métodos.

2.7.2.1. Hidrogénio comprimido

O armazenamento físico de hidrogénio comprimido é uma prática comum em diversas indústrias, sendo amplamente adotado devido à sua eficácia e versatilidade. Este método envolve a compressão do hidrogénio gasoso em recipientes capazes de suportar pressões elevadas, permitindo uma maior densidade de armazenamento [62].

Os recipientes utilizados para o armazenamento de hidrogénio comprimido são classificados em cinco tipos padrão, com base nos materiais de construção, tal como pode ser observado na Tabela 1. Estes recipientes desempenham um papel crucial no processo, pois garantem não apenas a segurança do armazenamento, mas também a integridade do gás comprimido [62].

Tabela 1 - Classificação dos recipientes de pressão, adaptado de [62].

	Tipo I	**Tipo II**	**Tipo III**	**Tipo IV**	**Tipo V**
Construção	Totalmente metálica	Em aço com revestimento compósito de fibra de vidro	Em alumínio com revestimento em compósito	Em fibra de carbono com revestimento interno de HDPE	Integralmente em compósito sem revestimento
Pressão	Até 50 MPa	Maior tolerância à pressão	Tipicamente, cerca de 45 MPa e apresentou problemas para 70 MPa	Até 100 MPa	Em desenvolvimento
Densidade gravimétrica	~1% em massa	≤2,1% em massa	≤4,2% em massa	4,4 - 5,7 % em massa	Em desenvolvimento
Peso	Peso relativo elevado	30 - 40% menos do que o Tipo I	Cerca de metade do peso do Tipo II	Mais leve do que o Tipo III	Tem potencial para ser o mais leve

A densidade gravimétrica é uma medida crucial neste contexto. Ela indica a quantidade de hidrogénio presente em relação à massa total do conjunto, ou seja, o peso do recipiente e do gás nele contido, permitindo assim diferenciar os diversos recipientes pela sua eficiência de armazenamento [62].

Os recipientes do Tipo I, Tipo II e Tipo III são constituídos em parte ou na totalidade por elementos metálicos. Esta constituição permite reduzir os custos de construção, no entanto diminui a densidade gravimétrica. Para além disso, estes tipos de recipientes encontram-se sujeitos a fragilização do metal devido à exposição prolongada ao hidrogénio [62].

Por outro lado, os recipientes do tipo IV, são fabricados com materiais compósitos à base de polímeros e fibras. Os recipientes deste tipo proporcionam uma maior pressão de armazenamento e são mais leves, contribuindo para um maior valor da densidade gravimétrica [62].

No entanto, é importante reconhecer que os recipientes de compósitos também apresentam vulnerabilidades. Fissuras nas fibras e na matriz podem ocorrer devido a impactos mecânicos acidentais, resultando em potenciais fugas de hidrogénio e comprometendo a segurança do armazenamento [62].

2.7.2.1. Hidrogénio criogénico

O transporte de hidrogénio líquido criogénico representa uma abordagem crucial em aplicações onde a densidade energética é essencial, como nos setores aeroespacial e de aviação. Ao armazenar o hidrogénio em estado líquido criogénico, alcança-se uma densidade de energia volumétrica considerável, superando significativamente o hidrogénio comprimido em termos de eficiência [62], [63].

A viabilidade deste método reside na capacidade do hidrogénio líquido de atingir uma densidade de energia volumétrica de 8 MJ/L, resultado da sua massa volúmica de até 71 g/L a temperaturas extremamente baixas de -253°C. Em comparação, o hidrogénio gasoso comprimido a 700 bar oferece uma densidade de energia volumétrica consideravelmente inferior, devido à sua massa volúmica de apenas 42 g/L [62], [63].

Contudo, o processo de liquefação do hidrogénio requer uma quantidade substancial de energia, aproximadamente 30% ou mais do conteúdo energético armazenado. Esta exigência energética representa um desafio significativo, especialmente em termos de custo, embora seja compensada pela densidade de energia superior obtida [62], [63].

Além disso, o armazenamento de hidrogénio líquido criogénico apresenta desafios adicionais, como a vaporização do hidrogénio, que se estima ocorrer entre 1,5% a 3% diariamente. Para mitigar este fenómeno, são utilizados recipientes de parede dupla a vácuo, com um isolamento térmico considerável, reduzindo assim as perdas por vaporização [62].

Apesar dos desafios técnicos e custos associados, o hidrogénio líquido criogénico continua a ser amplamente utilizado em aplicações aeroespaciais devido à sua alta densidade energética. No entanto, para aplicações terrestres, especialmente em veículos de pequeno a médio porte, as condições extremas de temperatura e os custos de liquefação representam obstáculos significativos, tornando este método menos viável [62].

Portanto, o potencial do transporte de hidrogénio líquido criogénico é mais evidente em situações em que o período de armazenamento é curto e a procura energética é elevada [62].

2.7.2.2. Hidrogénio criocomprimido

O hidrogénio criocomprimido (CcH_2) é um método de armazenamento físico de hidrogénio que combina características do hidrogénio gasoso e do hidrogénio líquido. Este é produzido através da compressão do hidrogénio a temperaturas extremamente baixas (-233°C), funcionando como uma alternativa viável ao armazenamento convencional de hidrogénio líquido. Esta abordagem resulta numa densidade de armazenamento de 80 g/L, que supera os valores obtidos tanto para o hidrogénio líquido como para o hidrogénio gasoso [13], [62].

Este método de armazenamento físico requer a utilização de recipientes capazes de armazenar hidrogénio a temperaturas extremamente baixas e pressões elevadas. A capacidade do recipiente termicamente isolado de suportar altas pressões permite um aumento significativo de pressão dentro do tanque em comparação com o armazenamento criogénico

convencional. Este prolongado período de manutenção leva a uma maior densidade de armazenamento de energia volumétrica e a perdas reduzidas devido à evaporação [13], [62].

Os recipientes do Tipo III destinados ao armazenamento de hidrogénio criocomprimido consistem num revestimento de liga rodeado por fibra de carbono e uma fina camada externa de aço inoxidável ou alumínio. O espaço entre o revestimento interno e externo é preenchido com uma camada de vácuo a fim de maximizar o isolamento térmico [13], [62].

O armazenamento físico de hidrogénio criocomprimido apresenta densidades de energia gravimétrica e volumétrica bastante elevadas, bem como custos de capital reduzidos, quando comparado com os métodos de armazenamento físico apresentados anteriormente. Em contraste, o custo de liquefação do hidrogénio é bastante elevado e a eficiência energética global é mais baixa [13], [62].

2.7.3. Armazenamento baseado em materiais

2.7.3.1. Hidretos metálicos

Os hidretos metálicos são uma opção promissora para o armazenamento de hidrogénio, sendo o resultado da interação do hidrogénio com metais, onde as moléculas de hidrogénio são desassociadas em hidrogénio atómico ao entrar em contacto com a superfície do metal. Estes hidretos podem ser formados através de dois processos: da reação direta do hidrogénio com o metal ou pela dissociação eletroquímica da água [64], [65].

Uma das principais vantagens dos hidretos metálicos passa pela capacidade de armazenamento, que é significativamente superior aos métodos de armazenamento físico convencionais. Estes operam em temperaturas e pressões moderadas, tornando-os mais práticos em comparação com outras tecnologias. No entanto, há desafios a serem superados, como a baixa cinética de adsorção e libertação de hidrogénio, as altas temperaturas necessárias para o processo e a formação de subprodutos indesejáveis durante a liberação de hidrogénio [64], [65].

A otimização das propriedades dos hidretos metálicos pode ser alcançada através de várias estratégias, incluindo a redução do tamanho das partículas, manipulação da nanoestrutura, adição de catalisadores e aditivos. Estas técnicas visam melhorar a eficiência de armazenamento e a velocidade de libertação de hidrogénio, tornando os hidretos metálicos mais viáveis para aplicações comerciais em larga escala [63], [66]

Um exemplo proeminente de hidreto metálico é o hidreto de magnésio (MgH_2), conhecido pela sua alta capacidade de armazenamento de hidrogénio. Apesar das suas vantagens, como a abundância e o baixo custo do magnésio, encontra-se associado a desafios como a baixa cinética e as altas temperaturas requeridas para a liberação de hidrogénio. A sua aplicação encontra-se limitada à escala comercial [63], [67].

2.7.3.2. Transportadores líquidos orgânicos

O armazenamento de hidrogénio em Transportadores Líquidos Orgânicos (LOHCs) é uma técnica promissora para a retenção química do hidrogénio. Os LOHCs são compostos orgânicos que, à temperatura ambiente, assumem um estado líquido ou semi-líquido e possuem ligações insaturadas que permitem a captura de moléculas de hidrogénio através de uma reação química conhecida como hidrogenação, a qual é auxiliada por catalisadores específicos. Esta reação é exotérmica e reversível. Para liberar o hidrogénio armazenado, é necessária uma reação de desidrogenação catalítica endotérmica sob condições de pressão e temperatura controladas [68], [69], [70].

No desenvolvimento destes materiais, vários critérios são considerados, incluindo segurança durante o transporte e uso, densidade de armazenamento de hidrogénio volumétrica (>56 kg/m³) e gravimétrica (>6 wt%), pontos de fusão baixos (<-30°C), ponto de ebulição relativamente alto (>300°C), estabilidade química adequada do LOHC hidrogenado, seletividade entre as formas hidrogenada e desidrogenada do LOHC ao longo de múltiplos ciclos, e baixos custos de produção [68], [69], [70].

Apesar dos avanços desde os anos 1980, nenhum dos LOHCs disponíveis atualmente atende completamente a todos esses critérios. Os estudos atuais concentram-se principalmente em dois grupos de compostos: LOHCs homocíclicos e heterocíclicos. Os LOHCs homocíclicos, como o metilciclohexano (MCH)/tolueno e o decalina/naftaleno, têm sido extensivamente investigados, mas enfrentam desafios relacionados com a energia necessária para a desidrogenação e a formação de subprodutos indesejados. Por outro lado, os LOHCs heterocíclicos, como os baseados em indol e fenazina, apresentam características cinéticas e termodinâmicas favoráveis, embora possam ter densidades de armazenamento de hidrogénio mais baixas [71], [72]

Realça-se o sistema LOHC de peridrofenazina/fenazina, com uma densidade de armazenamento de hidrogénio de 7,2% em peso, mas sólido à temperatura ambiente, exigindo solventes específicos para as reações de hidrogenação e desidrogenação. Outro exemplo é o sistema de peridro-2-(n-metilbenzil piridina)/2-(n-metilbenzil piridina), líquido à temperatura ambiente, com uma densidade de armazenamento de hidrogénio de 6,15% em peso, apresentando potencial para integração em infraestruturas de transporte existentes [73], [74], [75].

Apesar dos desafios, os LOHCs representam uma alternativa promissora para o armazenamento de hidrogénio, e a pesquisa contínua é fundamental para superar os obstáculos técnicos e económicos. Com avanços contínuos, os LOHCs podem desempenhar um papel crucial na transição para uma economia de hidrogénio sustentável e de baixo carbono [63], [76].

2.7.3.1. Amoníaco

O amoníaco tem-se destacado como um vetor de hidrogénio devido às suas propriedades físicas e à sua aplicação em várias áreas, desde o armazenamento até à produção

de energia. O processo Haber-Bosch, que converte hidrogénio gasoso e azoto em amoníaco, é o método principal para a produção de amoníaco a nível mundial. Este processo, normalmente catalisado por ferro, ocorre a altas temperaturas e pressões, tipicamente entre 300 e 500°C e 20 a 35 MPa, respetivamente. Está associado a um processo de reforma de metano a vapor, que fornece hidrogénio como reagente. O consumo total de energia varia entre 7,78 e 9,06 kWh/kg de amoníaco [77].

A eletrólise da água, quando utilizada com recurso a energia renovável, oferece uma alternativa ao método tradicional, permitindo a produção de hidrogénio verde. Estudos indicam que, ao integrar a eletrólise alcalina com o processo de Haber-Bosch, a produção de amoníaco pode ser mais eficiente em termos energéticos. No entanto, o processo global ainda requer uma quantidade significativa de energia, estimada entre 9 e 11 kWh para sintetizar 1 kg de amoníaco, incluindo a eletrólise da água e a separação e produção de azoto no estado gasoso [78].

Considerando a energia necessária para a eletrólise da água (aproximadamente 3,8 a 4,4 kWh/Nm³ de hidrogénio, correspondendo a 7,3 a 8,4 kWh/kg de amoníaco) e para a separação/produção de gás azoto a partir do ar (0,25 kWh/kg), estima-se que o consumo líquido de energia para produzir 1 kg de amoníaco diretamente utilizando hidrogénio e azoto como matérias-primas seja de aproximadamente 1,45 a 2,35 kWh. Isto equivale a cerca de 8,2 a 13,3 kWh para armazenar 1 kg de hidrogénio na forma de amoníaco. O poder calorífico superior (PCS) de 1 kg de hidrogénio é de 39,4 kWh/kgH_2 [78].

A capacidade de liquefação do amoníaco representa uma vantagem significativa em comparação com o hidrogénio. Enquanto o hidrogénio permanece no estado gasoso em condições normais de pressão e temperatura, o amoníaco pode ser facilmente liquefeito a -33°C sob pressão atmosférica ou a 20°C sob uma pressão de 7,5 bar. Esta característica faz do amoníaco uma opção altamente viável para o armazenamento de hidrogénio em grande escala [79].

O armazenamento de amoníaco pode ser realizado sob pressão em vasos à temperatura ambiente, geralmente entre 16-18 bar, ou a pressões reduzidas em vasos isolados a cerca de 0°C, tipicamente entre 3-5 bar [79].

A fissuração do amoníaco em hidrogénio e azoto requer condições específicas, sendo necessária uma temperatura superior a 650°C e um catalisador como o Ru/SiO_2. Este processo consome aproximadamente 6,3 kWh para cada quilograma de hidrogénio libertado. Alternativas à fissuração térmica, como a eletrólise ou eletro-oxidação do amoníaco, têm sido consideradas, embora o uso de catalisadores à base de platina resulte num aumento significativo no consumo de energia [80], [81], [82].

2.7.3.2. Metano

Armazenar hidrogénio na forma de "*power fuels*", como o metanol, é uma área de investigação bem estabelecida com aplicações comerciais desde o início do século XX. Este processo envolve a hidrogenação do dióxido de carbono (CO_2) na presença de catalisadores

heterogéneos à base de cobre, como Cu/ZrO_2 e $Cu\text{-}ZnO/ZrO_2$, a temperaturas entre 200 e 300°C e pressões entre 5 e 10 MPa [79], [83].

Uma característica importante deste processo é a capacidade de captar dióxido de carbono de várias fontes industriais, como centrais elétricas, fábricas de aço e cimento. No entanto, é importante notar que o CO_2 disponível a baixo custo provém principalmente de fontes fósseis. Isso significa que, embora o carbono seja reutilizado duas vezes no processo de armazenamento de hidrogénio, o impacto ambiental global continua positivo, especialmente se o CO_2 gerado durante a desidrogenação ou a queima do metanol for libertado na atmosfera. A reutilização do CO_2 emitido pode reduzir esse impacto, mas a tecnologia de captura e armazenamento de carbono pode tornar o processo menos competitivo em termos de custo [84].

A longo prazo, espera-se que o dióxido de carbono proveniente da atmosfera, seja através de captura direta do ar ou por meio de biomassa, se torne uma opção mais atrativa, sendo um passo importante rumo à sustentabilidade ambiental [84].

O metanol produzido pode ser utilizado de diversas formas, desde a produção de produtos industriais como olefinas, formaldeído e ácido acético, até servir como combustível alternativo para veículos e aquecimento. Adicionalmente, se o metanol for produzido apenas para armazenar hidrogénio, não há necessidade imediata de separá-lo da água [84].

A reforma a vapor do metanol e a oxidação parcial do metanol são métodos eficazes para libertar hidrogénio, sendo a reforma a vapor mais favorável devido ao maior rendimento de hidrogénio por molécula de metanol e ao consumo de energia relativamente mais baixo em comparação com outras reações catalíticas. Isso sugere que o metanol pode ser uma solução viável para armazenar e libertar hidrogénio de maneira eficiente e ambientalmente sustentável [79], [85].

2.8. Transporte de hidrogénio

À medida que o mundo adota formas de energia mais limpas, o hidrogénio surge como uma opção promissora para reduzir as emissões de carbono e enfrentar os desafios climáticos. No entanto, para que o hidrogénio seja eficaz, é crucial produzi-lo e transportá-lo de forma eficiente. O transporte de hidrogénio é essencial para ligar os locais de produção aos pontos de consumo em todo o mundo. Este subcapítulo explora vários métodos de transporte de hidrogénio.

2.8.1. Transporte de hidrogénio gasoso comprimido

O transporte de hidrogénio comprimido por camião é comum para atender às necessidades de médio e pequeno porte, em distâncias curtas, geralmente entre 100 e 200 km. Neste método, o hidrogénio é comprimido e armazenado em recipientes sob pressão. Estes recipientes podem ser cilindros de dimensões padrão para gases industriais, variando de 50 a

150 litros, ou recipientes maiores, especialmente projetados para transporte em camiões [79], [86].

Normalmente, os cilindros de hidrogénio são agrupados e preenchidos nas instalações da central de produção. Em seguida, esses conjuntos são entregues ao consumidor final, substituindo-se os cilindros vazios por cheios. Essa prática é eficaz em locais onde a infraestrutura de hidrogénio não está totalmente desenvolvida [86].

Considerando custos e fatores de segurança, o hidrogénio é mantido a uma pressão entre 20 e 50 MPa, permitindo que um camião transporte entre 200 e 1.000 kg de hidrogénio. Os reboques de tubos de gás, usados para fornecer gás natural, também são adequados para o transporte de hidrogénio. Nos Estados Unidos, a pressão máxima do hidrogénio é regulamentada em 25 MPa, o que permite que cada reboque transporte cerca de 380 kg de hidrogénio. Ao substituir os recipientes do tipo III por recipientes do tipo IV, um reboque de tubos pode transportar entre 560 e 900 kg de hidrogénio. Para melhorar a viabilidade económica deste método de transporte, estão a ser desenvolvidos cilindros capazes de suportar pressões de até 70 MPa. No entanto, a adoção de cilindros capazes de suportar uma pressão superior implica custos de investimento mais elevados, mas pode reduzir o custo por unidade de energia transportada [79].

Apesar de eficaz para necessidades de médio alcance, o transporte de hidrogénio comprimido por camião tem eficiência limitada pelo risco de perda de hidrogénio durante a transferência entre cilindros. Estima-se que até 20% do hidrogénio possa ser perdido durante este processo, levantando questões sobre a eficiência geral deste método de transporte [86].

2.8.2. Transporte de hidrogénio líquido via camião

O transporte de hidrogénio líquido por camião é uma opção viável para satisfazer grandes volumes de hidrogénio a médias e longas distâncias superiores a 130 km. Neste método, o hidrogénio é liquefeito numa central de liquefação, o que permite armazenar grandes quantidades de hidrogénio num espaço relativamente reduzido [79], [87].

Os camiões-tanque utilizados têm capacidades significativas, variando de 20.000 a 50.000 litros, podendo transportar até 4.000 kg de hidrogénio líquido a 20 K. A pressão dentro do tanque é geralmente baixa, entre 0,6 e 1 MPa, devido ao estado líquido do hidrogénio [79].

Embora eficaz para volumes maiores e distâncias mais longas, o transporte de hidrogénio líquido requer cuidados especiais devido aos riscos associados à sua inflamabilidade. A transferência para o destino final é crítica devido às diferenças de temperatura, podendo ocorrer vaporização, o que representa riscos para trabalhadores e equipamentos [79].

Apesar dos desafios, o transporte de hidrogénio líquido continua a ser uma solução eficaz para responder à procura de grandes quantidades de hidrogénio em locais onde outras opções, como transporte por gasoduto, não estão disponíveis ou são impraticáveis [79], [87].

2.8.3. Transporte de hidrogénio comprimido por via marítima

O transporte de hidrogénio comprimido por via marítima emerge como uma estratégia crucial na facilitação da distribuição global de uma das fontes de energia mais promissoras e versáteis do século XXI: o hidrogénio. Este método, que envolve a compressão do hidrogénio a altas pressões e o seu armazenamento em recipientes especialmente concebidos a bordo de navios, oferecendo uma série de vantagens para o desenvolvimento de uma economia de hidrogénio robusta e sustentável [88], [89].

Uma das principais vantagens do transporte de hidrogénio comprimido por via marítima é a sua eficiência energética. O processo de compressão do hidrogénio consome uma quantidade significativamente menor de energia quando comparado com outras formas de transporte, tornando-o uma opção atrativa em termos de custo e sustentabilidade. Além disso, o hidrogénio comprimido pode ser diretamente injetado nos tanques dos navios, minimizando a necessidade de infraestrutura adicional e simplificando o processo logístico [88], [89].

Um exemplo concreto deste método é o desenvolvimento do primeiro navio de carga de hidrogénio comprimido do mundo, o C-H2, pela Global Energy Ventures Ltd (GEV). Este navio encontra-se equipado com tanques cilíndricos de grande capacidade apresentando capacidade para transportar 430 t de hidrogénio a pressões operacionais de 25 MPa. Com planos futuros para expandir esta tecnologia e desenvolver navios de maiores dimensões e mais eficientes, a GEV está na vanguarda do transporte de hidrogénio por via marítima [88].

O transporte marítimo de hidrogénio comprimido proporciona acessibilidade global. Com rotas intercontinentais estabelecidas, permite um transporte eficiente entre diferentes regiões, facilitando a criação de uma rede global de energia baseada em hidrogénio [88].

2.8.4. Transporte de hidrogénio líquido por via marítima

Nos últimos anos, o transporte de hidrogénio na sua forma líquida tem-se tornado mais atrativo, impulsionado pela sua alta densidade volumétrica e pela facilidade de integração de tecnologias de criogenia. Este método beneficia da experiência acumulada na tecnologia de transporte de gás natural liquefeito (GNL), amplamente utilizada para transportar gás natural internacionalmente a temperaturas criogénicas (-162°C) [88].

Uma vantagem do transporte de hidrogénio líquido é a sua integração com terminais de GNL já existentes. Estes terminais podem ser adaptados para a importação e exportação de hidrogénio líquido, aproveitando as infraestruturas e sistemas já em funcionamento. Além disso, as plantas de liquefação de hidrogénio localizadas em países exportadores, onde a energia é prontamente disponível e barata, e a necessidade mínima de energia para armazenar e re-gaseificar o hidrogénio líquido em países importadores, contribuem para a viabilidade económica deste método [88], [90].

No entanto, o transporte de hidrogénio líquido enfrenta desafios, como a perda de gás por evaporação durante o transporte devido à ausência de sistemas de re-liquefação a bordo dos navios. Atualmente, a perda de gás por evaporação é gerida pela queima do hidrogénio

excedente como combustível ou pela ventilação do vapor de hidrogénio para a atmosfera [88], [89].

O projeto HySTRA sobressai como um dos mais bem-sucedidos no transporte intercontinental de hidrogénio líquido. Esta colaboração entre Austrália e Japão utiliza carvão para a produção de hidrogénio, com planos futuros de instalação de um sistema de captura e armazenamento de carbono para converter o hidrogénio em hidrogénio azul. O navio SUISO FRONTIER, desenvolvido pela Kawasaki, é um marco importante neste projeto, demonstrando a viabilidade técnica e operacional do transporte de hidrogénio líquido a longas distâncias [88].

2.8.5. Transporte de hidrogénio via amoníaco

O transporte de hidrogénio na forma de amoníaco tem ganho visibilidade como uma alternativa promissora, oferecendo uma logística mais acessível comparativamente aos métodos convencionais, como o transporte de hidrogénio comprimido (CGH_2), associado a altas pressões, ou liquefeito (LH_2), associado a baixas temperaturas. Enquanto estes métodos exigem condições extremas de armazenamento e transporte, como tanques altamente resistentes à pressão ou sistemas de refrigeração criogénica; o amoníaco oferece uma solução mais simples [91].

Os tanques de amoníaco usados para transporte podem operar à pressão atmosférica e temperatura de -33°C ou a 10 bar e 25°C, simplificando significativamente os requisitos de infraestrutura e custos associados. Esta facilidade logística é ampliada pela longa história e experiência na indústria de transporte marítimo de amoníaco, com uma rede global de 170 navios, 38 terminais de carregamento e 88 terminais de descarregamento já estabelecidos, transportando aproximadamente 17,5 milhões de toneladas de amoníaco por ano [91].

A maior parte do amoníaco transportado, cerca de oitenta por cento, é utilizada como fertilizante ou na produção de fertilizantes. A cadeia de abastecimento de hidrogénio que utiliza o amoníaco como transportador pode ser integrada na cadeia de produção de amoníaco existente, onde a produção, armazenamento e transporte são padronizados industrialmente [91].

No entanto, é importante notar que, embora o transporte de amoníaco seja relativamente simples, o processo de produção de amoníaco em si é energeticamente intensivo. A síntese de amoníaco a partir de hidrogénio e nitrogénio requer um grande consumo de energia, muitas vezes proveniente de fontes não renováveis. Além disso, no lado do importador, o amoníaco precisa ser decomposto para liberar o hidrogénio, um processo que consome energia adicional equivalente a cerca de 20% do Poder Calorífico Inferior (PCI) do hidrogénio [91].

Após a decomposição do amoníaco, é necessário separar o hidrogénio do nitrogénio antes que ele possa ser utilizado. Este processo de separação adiciona complexidade e custos à cadeia de abastecimento, reduzindo a eficiência geral do transporte de hidrogénio baseado em amoníaco [91].

Portanto, apesar da conveniência e da infraestrutura estabelecida, é importante avaliar cuidadosamente os custos energéticos e logísticos associados ao transporte de hidrogénio sob a forma de amoníaco. Embora possa ser uma solução intermediária viável, há desafios significativos a serem enfrentados para torná-la uma opção amplamente adotada e economicamente viável a longo prazo [91].

2.8.6. Transporte de hidrogénio na forma de LOHCs por via marítima

LOHC, abreviação para transportadores líquidos orgânicos de hidrogénio, são uma inovação na tecnologia de armazenamento e transporte de hidrogénio. Consistem em compostos orgânicos líquidos, geralmente à base de hidrocarbonetos, capazes de absorver e libertar hidrogénio através de reações químicas reversíveis. Esta tecnologia oferece uma alternativa ao armazenamento e transporte convencional, como é exemplo o transporte de hidrogénio comprimido ou liquefeito, devido à sua facilidade de manuseamento semelhante aos derivados do petróleo [92].

às Os LOHC têm a vantagem de poderem ser manipulados em condições de pressão e temperatura próximas às condições normais, o que simplifica significativamente os requisitos de armazenamento e transporte. No entanto, é importante ter em conta que alguns dos transportadores comuns, como o tolueno e o metanol, apresentam pontos de inflamação baixos e podem formar facilmente misturas inflamáveis. Por exemplo, o tolueno é transportado em navios químicos e é classificado como um produto químico perigoso de Categoria C, de acordo com as regulamentações da MARPOL, indicando um risco relativamente baixo em caso de derrame, mas que requer considerações operacionais especiais [92].

Existem diversos tipos de navios adequados para o transporte de LOHC, desde petroleiros a petroleiros químicos. Os petroleiros químicos, com capacidades que variam entre 5.000 e 59.000 toneladas, são equipados com cascos duplos e revestimentos especiais para o transporte de substâncias como o tolueno. Alternativamente, os "petroleiros limpos", categorizados como cargas IMO 3, também são utilizados para transportar LOHC, oferecendo capacidades de 43.000 a 50.000 toneladas [92].

O custo dos navios LOHC segue uma lógica de economia de escala, onde os navios maiores têm custos de capital mais baixos por tonelada transportada. Navios menores, com cerca de 20.000 toneladas, têm custos de capital mais elevados, enquanto navios maiores, com capacidades acima de 60.000 toneladas, têm custos mais baixos por tonelada de LOHC transportada. Apesar dos custos iniciais mais elevados em comparação com outros métodos de transporte de hidrogénio, como o transporte de amoníaco, os navios LOHC oferecem uma alternativa viável e eficiente para a distribuição de hidrogénio a longas distâncias [92].

2.8.7. Transporte de hidrogénio via gasoduto

2.8.7.1. Gasodutos de hidrogénio atuais

Atualmente, existem vários gasodutos em operação em todo o mundo dedicados exclusivamente ao transporte de hidrogénio, desempenhando um papel crucial na infraestrutura energética. No entanto, a escala desses gasodutos ainda é relativamente pequena em comparação com a infraestrutura existente para o transporte de gás natural, com muitos deles sendo projetos piloto ou em fase de desenvolvimento [93].

Um exemplo é o gasoduto Saltend, localizado em Hull, Inglaterra, que se estende por cerca de 20 quilómetros. Este gasoduto é vital para o fornecimento de hidrogénio ao complexo industrial de Saltend [94].

Na Alemanha, o gasoduto Brunsbüttel-Hamburgo, com aproximadamente 60 quilómetros de extensão, liga a planta de produção de hidrogénio em Brunsbüttel ao norte de Hamburgo. Este gasoduto facilita o abastecimento de hidrogénio para uso industrial e, potencialmente, para postos de abastecimento de hidrogénio [93].

No Reino Unido, o sistema de gasodutos em South Wales possui centenas de quilómetros de extensão e foi projetado para transportar hidrogénio verde, gerado por parques eólicos offshore, até áreas industriais e urbanas. Esta infraestrutura contribui significativamente para a transição para fontes de energia renováveis [93], [95]. No entanto, é importante notar que a adaptação de gasodutos existentes para o transporte de hidrogénio não é um processo simples. Modificações significativas são necessárias para garantir a compatibilidade dos materiais com o hidrogénio, além da implementação de medidas de segurança adicionais [93].

O hidrogénio verde, produzido a partir de fontes renováveis, é uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. No entanto, a produção em larga escala de hidrogénio verde enfrenta desafios consideráveis, incluindo a disponibilidade de energia renovável e a eficiência dos processos de eletrólise, o que influencia diretamente a viabilidade econômica destes projeto[93].

Além disso, a construção de uma infraestrutura completa de gasodutos de hidrogénio requer investimentos significativos e um planeamento a longo prazo. A logística de armazenamento e distribuição de hidrogénio também precisa ser cuidadosamente considerada, o que inclui a criação de estações de abastecimento dedicadas e a adaptação dos sistemas de armazenamento existente [93].

Esses exemplos demonstram como os gasodutos, apesar dos desafios, estão a desempenhar um papel fundamental na expansão da economia de baixo carbono e no combate às mudanças climáticas. Além disso, destacam a diversidade geográfica e a importância estratégica dos gasodutos dedicados ao transporte de hidrogénio, que são essenciais para a expansão e adoção global de energias mais limpas e sustentáveis [93].

2.8.7.2. Componentes dos gasodutos

O transporte de gás natural ocorre através de uma rede composta por estações de compressão, gasodutos e estações de distribuição, juntamente com instalações de armazenamento. As estações de compressão desempenham um papel crucial ao garantir o caudal de gás adequado de modo a atender às necessidades energéticas dos consumidores finais, além de aumentar a pressão do gás para facilitar o transporte ao longo do gasoduto. Os gasodutos são classificados em diferentes tipos, incluindo gasodutos de recolha, transmissão e distribuição. Os gasodutos de recolha geralmente recolhem gás de várias fontes de produção antes de serem transferidos para gasodutos de transmissão. Estes últimos transportam grandes volumes de gás a longas distâncias, geralmente de regiões produtoras para centros de consumo. Os gasodutos de distribuição são responsáveis por distribuir o gás aos consumidores finais, com pressões e diâmetros menores em comparação com os gasodutos de transmissão [96].

Além de fornecer energia aos consumidores, os gasodutos também podem permitir armazenamento de quantidades consideráveis de hidrogénio, conhecido como *linepack*, quando há excesso de produção em relação à procura. Este *linepack* refere-se à capacidade de armazenamento de gás nos próprios gasodutos, que pode ser usado para compensar variações na procura ou na produção [96].

Os materiais de construção dos gasodutos variam de acordo com suas finalidades e exigências. Embora o aço seja predominante utilizado em gasodutos de transporte devido às altas pressões envolvidas, os gasodutos de distribuição podem ser construídos com recurso a outros materiais, tais como o polietileno (PE), o ferro fundido, o cimento fibroso ou o PVC enriquecido com PE [96].

Quanto aos diâmetros dos gasodutos, estes podem variar consideravelmente dependendo da aplicação, não se limitando a uma faixa estreita de 51 mm a 1400 mm, podendo abranger uma gama mais ampla de tamanhos de tubos conforme necessário para atender à procura de transporte de gás [96].

2.8.7.3. Materiais e dimensões dos gasodutos

Para viabilizar o transporte em larga escala e sob altas pressões de hidrogénio, é crucial que os materiais utilizados na construção dos gasodutos demonstrem características físicas específicas, tais como elevada resistência, tenacidade, ductilidade e boa soldabilidade. Para além disso, a seleção dos materiais envolvidos deve ter em consideração a viabilidade económica deste método de transporte [97], [98].

Os materiais mais adequados para esta aplicação são os aços de baixa liga, com elevada resistência, compostos principalmente por ferro (98 a 99% em peso), carbono (<0,3% em peso), manganês (0,3 a 1,5% em peso) e pequenas proporções de outros elementos de liga, como molibdénio, vanádio e titânio [97], [98].

Na Tabela 2, são apresentadas normas relevantes e a designação dos graus de aço apropriados para os gasodutos.

Tabela 2 – Normas e aços para gasodutos de transporte de hidrogénio, adaptado de [99].

Norma	**Designação do Material**							
ISO 3183	L290	L320	L360	L390	L415	L450	L485	L555
EN 10208	L290	L320	L360	L390	L415	L450	L485	L555
DIN 17172	StE 290.7 TM	StE 320.7 TM	StE 360.7 TM	StE 385.7 TM	StE 415.7 TM	StE 445.7 TM	StE 480.7 TM	StE 550.7 TM
API 5L	X42	X46	X52	X56	X60	X65	X70	X80

Os gasodutos são normalizados pela Organização Internacional de Normalização (ISO) na norma ISO 3183, pela Associação Internacional de Produtores de Petróleo e Gás (IOGP) na norma ASME B31.8, e pela especificação API 5L do American Petroleum Institute. Por outro lado, a norma europeia EN 10208 designa tubos de aço através da letra L, seguida do nível mínimo de tensão antes da ocorrência de deformação permanente, em Megapascal (MPa) [97]. Alternativamente, a norma API 5L classifica os tubos de aço de alta resistência para gasodutos, tanto sem costura como soldados, sendo estes identificados pela classe X. Esta classe é distinguida por um número de dois dígitos, que indica a resistência mínima especificada ao escoamento, em (ksi) [97].

A pressão interna máxima permitida de um gasoduto pode ser determinada pela equação de Barlow,

$$P_{máx} = \frac{2\sigma_{min} s}{d_0 SF} \tag{4}$$

De acordo com esta equação, a pressão máxima de operação de um gasoduto é proporcional à espessura e resistência do material que o compõe e inversamente proporcional ao diâmetro do gasoduto. A utilização de aços de alta qualidade possibilita a operação a pressões mais elevadas, resultando em benefícios económicos. Contudo, aços de alta resistência são mais propensos a falhas causadas por fragilização pelo hidrogénio, o que limita a classe máxima de aços a serem utilizados em gasodutos [100], [101]. A fragilização pelo hidrogénio descreve a degradação de materiais metálicos devido à absorção, dissociação e difusão de hidrogénio [97], [102].

A norma ASTM STP 962 classifica os aços com um nível mínimo de tensão antes da ocorrência de deformação permanente de 200 a 580 MPa como não suscetíveis à fragilização pelo hidrogénio. Com base na experiência da operação de gasodutos de hidrogénio a nível mundial, os graus de aço L290, L360 e L415 têm sido regularmente selecionados para o transporte seguro e fiável de hidrogénio a pressões de até 14 MPa. A Associação Europeia de Gases Industriais recomenda o uso de aço L360 ou inferior [97].

Com o intuito de minimizar a probabilidade de ocorrência de falhas nos materiais, os gasodutos devem ser operados a pressões consideravelmente inferiores à pressão máxima de operação [97].

2.8.7.4. Estações de compressão e tipos de compressores utilizados

O transporte de um gás através de um dado gasoduto tem por base o princípio do caudal induzido pelo diferencial de pressão existente. A viscosidade do gás e o atrito com a parede interna do gasoduto atuam como resistência ao escoamento do gás. Quanto maior a velocidade do fluido, maior será a queda de pressão. De modo a garantir uma pressão mínima no interior do gasoduto é frequentemente necessário recomprimir o gás, quando o transporte ocorre para longas distâncias. A distância entre estações de compressão normalmente varia de 80 a 100 km [97].

Por outro lado, devido à sua baixa massa volúmica, o hidrogénio requer compressão para assegurar que a quantidade de energia transportada seja suficiente para tornar economicamente viável o seu transporte. Assim, as estações de compressão desempenham um papel crucial no transporte, armazenamento e liquefação do hidrogénio. Além disso, para garantir um fornecimento eficiente de hidrogénio a longas distâncias, são necessárias estações de compressão intermédias para compensar as perdas de pressão [97].

A compressão de gases para níveis de pressão elevados, como é o caso do hidrogénio, requer etapas alternadas de compressão e arrefecimento, devido ao aumento do consumo de energia a temperaturas elevadas. Independentemente do tipo de gás transportado, é essencial compreender os diferentes tipos de compressores disponíveis e os seus modos de operação [97].

Os compressores de deslocamento positivo e os compressores operados dinamicamente desempenham papéis distintos na indústria de transporte de gases. Os compressores mais avançados podem ser alimentados por gás combustível ou eletricidade, sendo comum o uso de turbinas a gás para compressores dinâmicos e motores a gás para compressores de deslocamento positivo. Alternativamente, ambos os tipos de compressores podem ser acionados eletricamente, proporcionando flexibilidade nas operações [97].

Compressores de deslocamento positivo:

Os compressores de deslocamento positivo podem ser divididos em compressores alternativos e rotativos. Os compressores alternativos incluem modelos de pistão ou diafragma, que operam em condições secas ou lubrificadas. Esta categoria também abrange compressores que utilizam líquidos iónicos. Por outro lado, os compressores rotativos comprimem o gás através da rotação de lóbulos, parafusos e engrenagens, sendo frequentemente utilizados em processos de liquefação de hidrogénio em pequenas e médias escalas [97], [103], [104].

Os compressores alternativos desempenham um papel significativo na compressão de hidrogénio gasoso. Estes compressores funcionam com movimentos alternativos, seja de um pistão ou de um líquido, para reduzir o volume do gás dentro de um cilindro, resultando no aumento da pressão. Os compressores de pistão, por exemplo, utilizam pistões acionados hidraulicamente para realizar a compressão, enquanto os compressores de membrana ou diafragma efetuam a compressão numa câmara de formato duplamente côncavo, com um diafragma oscilante [97], [103], [104].

Este tipo de compressores alternativos é amplamente utilizado em infraestruturas de gás existentes e em instalações de armazenamento de gás subterrâneas, especialmente para caudais volúmicos inferiores a 100.000 m³/h e razões de pressão iguais ou superiores a 2. De acordo com a literatura, as eficiências isentrópicas e mecânico-elétricas destes compressores variam entre 0,5 e 0,8, e entre 0,94 e 0,98, respetivamente [97], [104], [105], [106].

Compressores dinâmicos:

Os compressores dinâmicos englobam os compressores axiais e centrífugos. No caso dos compressores centrífugos, o gás é acelerado através de um ou mais impulsores, enquanto nos compressores axiais, a aceleração é alcançada pela rotação de um rotor equipado com pás. A compressão do gás num compressor centrífugo baseia-se em princípios termodinâmicos fundamentais: inicialmente, o gás é acelerado na palheta; em seguida, a energia cinética é gradualmente aumentada pela conversão da energia mecânica do impulsor em energia cinética. Finalmente, a energia cinética é transformada em energia potencial num difusor [107], [108].

Os compressores centrífugos são adequados para o transporte de gás natural devido à sua capacidade para operar com elevados caudais volúmicos. Estes compressores permitem o transporte de gases com caudais volúmicos de até 500 000 m³/h [103], [107], [108].

Contudo, é importante notar que os compressores centrífugos utilizados na infraestrutura de gás natural não são adequados para a compressão de hidrogénio. Tal limitação decorre do princípio de funcionamento dos compressores centrífugos, pois o baixo peso molecular do hidrogénio requer uma velocidade de ponta do impulsor três vezes superior à utilizada em aplicações com gás natural. Como resultado, a relação de pressão para gases leves como o hidrogénio é limitada a 1,2. No caso do hidrogénio, as eficiências isentrópicas e mecânicas-elétricas variam de 0,75 a 0,85 e de 0,94 a 0,98, respetivamente [97].

Os compressores podem ser alimentados por motores elétricos, turbinas ou motores a gás. Os motores elétricos apresentam uma eficiência entre 0,94 e 0,98, superando substancialmente a eficiência das turbina a gás, geralmente compreendida entre 0,31 e 0,44, ou de um motor a gás, geralmente entre 0,37 e 0,40 [97], [104].

2.8.7.5. Estações de redução de pressão

Nas redes de gasodutos é comum encontrar situações em que dois gasodutos operam a diferentes níveis de pressão e necessitam de ser interligados. Para dar resposta a esta disparidade, recorre-se às estações de redução de pressão. Nestas instalações, a pressão é diminuída através da expansão do gás por meio de uma válvula de estrangulamento. Esse processo de expansão resulta numa alteração na temperatura do gás, conhecida como o efeito Joule-Thomson [96].

O efeito Joule-Thomson é essencialmente a mudança na temperatura de um gás quando ele é expandido sob condições de baixa resistência térmica. Esta mudança de temperatura é determinada pelo coeficiente de Joule-Thomson, representado por μ, e pode ser calculada utilizando a equação (5),

$$T_2 = T_1 + \mu(P_2 - P_1) \quad (5)$$

Onde T_2 representa a temperatura final do gás, T_1 a temperatura inicial, P_2 a pressão final e P_1 é a pressão inicial do gás. É importante notar que todos os gases reais têm uma temperatura de inversão na qual o coeficiente de Joule-Thomson muda de sinal [96].

Para garantir um transporte eficiente e seguro, é fundamental compreender como as propriedades dos gases influenciam o processo. Por exemplo, enquanto a maioria dos gases tem um coeficiente de Joule-Thomson positivo à temperatura ambiente, o hidrogénio, néon e hélio são exceções a essa regra. Quer isto dizer que a expansão do gás natural resulta numa queda de temperatura significativa, podendo levar à formação de gelo no interior dos gasodutos. A formação de gelo pode obstruir o fluxo de gás e danificar os equipamentos, criando um risco significativo para a operação segura do sistema. Como medida preventiva, o gás muitas vezes é aquecido antes de entrar no sistema de transporte para evitar o risco de congelamento e garantir a continuidade e segurança do fluxo [96].

As estações de redução de pressão desempenham um papel crucial no transporte de gás, garantindo o controlo de pressão entre gasodutos a operar a pressões diferentes, minimizando os riscos operacionais e garantindo a integridade do sistema [96].

2.8.8. Transporte de hidrogénio via amoníaco

2.8.8.1. Oleodutos de amoníaco atuais

O amoníaco pode ser transportado tanto na sua forma gasosa quanto líquida. No caso do transporte gasoso, os gasodutos variam de 300 a 1 000 mm de diâmetro. No entanto, este método é menos económico devido à baixa densidade do gás, o que exige um caudal volúmicos elevado para transportar grandes quantidades, aumentando assim os custos operacionais. Em contrapartida, o transporte de amoníaco na forma líquida tende a ser mais eficiente em distâncias curtas, apesar dos desafios técnicos, como a necessidade de manter o amoníaco em estado líquido [109].

Na Europa, os oleodutos de amoníaco estão geralmente confinados a áreas industriais, com comprimentos inferiores a dez quilómetros e capacidades variando entre 120 e 14 000 toneladas diárias. Nos Estados Unidos, a situação é diferente, com uma rede mais extensa que atravessa a região centro-oeste. Esta rede, com 3 220 km de extensão e diâmetros entre 150 e 400 mm, consegue transportar cerca de 1,5 megatoneladas de amoníaco por ano [109].

Além disso, entre Tolyatti, na Rússia, e Odesa, na Ucrânia, existe um oleoduto de 2 424 km que transporta entre 3 e 5 megatoneladas de amoníaco anualmente, exemplificando a capacidade desses sistemas de conectar grandes centros de produção e consumo em diferentes países [109].

Os oleodutos de amoníaco oferecem uma solução relativamente segura e eficiente para o transporte de grandes volumes, mas têm suas limitações. Oleodutos refrigerados são mais adequados para distâncias curtas, devido ao alto custo de manutenção das temperaturas

exigidas. Por outro lado, oleodutos pressurizados podem ser usados em distâncias mais longas, mas requerem monitorização constante e bombas para manter a pressão e evitar a evaporação do amoníaco [109].

2.8.8.2. Aços de alta resistência e baixa liga

O transporte de amoníaco anidro no estado líquido por oleodutos requer a aplicação de materiais específicos que atendam a rigorosos requisitos de resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade. Além disso, estes materiais devem ser capazes de resistir à corrosão sob tensão, que constitui um dos principais desafios no transporte seguro de amoníaco. Os aços de alta resistência e baixa liga foram desenvolvidos para superar as limitações dos aços tradicionais, que, embora possuíssem elevada resistência, eram suscetíveis a fraturas frágeis e apresentavam baixa soldabilidade devido ao elevado teor de carbono. Estes novos aços são projetados para combinar a alta resistência mecânica com uma boa tenacidade e uma excelente soldabilidade, e caracterizam-se por baixos teores de carbono, entre 0,05% e 0,12%, e pela adição de elementos microligantes, como o nióbio e o vanádio, que melhoram significativamente as propriedades do aço. Processos termomecânicos, como a laminação controlada, são utilizados para obter as propriedades desejadas, resultando em resistências à tração que podem atingir até 690 MPa [110].

No contexto dos aços de alta resistência e baixa liga utilizados em oleodutos para o transporte de amoníaco, é importante destacar que estes podem possuir diferentes composições químicas e microestruturas. Alguns destes aços incluem os microligados ferríticos-perlíticos, que contêm elementos formadores de carbonitretos, como nióbio e vanádio, permitindo aumentar a resistência sem comprometer a tenacidade. Outros, como os aços ferríticos-bainíticos de baixo carbono, apresentam teores de carbono inferiores a 0,05%, resultando em elevada resistência ao escoamento, boa soldabilidade e tenacidade. Já os aços multifásicos apresentam uma matriz ferrítica com regiões martensíticas e bainíticas, além de carbonetos precipitados, proporcionando uma combinação de alta resistência e boa tenacidade [110].

A seleção dos materiais para o transporte de amoníaco a aços para o transporte de amoníaco é anidro é definida em normas específicas. Na Europa, a norma predominante é a EN 10216-3, que especifica os requisitos para tubos de aço sem costura utilizados em aplicações de elevada pressão e baixa temperatura. Desta surge o material P265NL, amplamente utilizado devido à sua resistência mecânica, tenacidade a baixa temperaturas e alta soldabilidade [111].

Como alternativa à norma europeia, a norma americana ASTM A333 também especifica o aço ASTM A333 Grade 6. Tal como o material especificado na norma europeia, este apresenta uma boa capacidade para operar a temperaturas extremamente baixas e uma boa resistência à fratura e corrosão [111].

A resistência à corrosão sob tensão é um fator crucial na seleção destes aços, pois a combinação de alta resistência, tenacidade e um ambiente de operação em contacto com o amoníaco pode resultar em falhas catastróficas se não forem tomadas as precauções adequadas. Tanto na API 5L quanto nas normas europeias, recomenda-se a adição de pelo

menos 0,2% de água ao amoníaco de modo a mitigar os riscos de corrosão sob tensão. Além disso, são recomendados tratamentos térmicos de alívio de tensões, tanto durante a produção dos tubos como na instalação em campo, de modo a minimizar as tensões residuais que podem dar início ao processo de corrosão sob tensão [112], [113], [114].

2.8.8.3. Tipos de bombas utilizadas nos oleodutos

No transporte de amoníaco anidro via oleoduto podem ser empregues diversos tipos de bombas centrifugas. O tipo de bomba centrifuga irá variar de acordo com as necessidades específicas do sistema. Destacam-se as bombas de dupla aspiração de estágio único, de dois estágios e bombas multiestágio [115].

As bombas de sucção dupla de estágio único são frequentemente utilizadas em operações em série em oleodutos de grande diâmetro, onde são necessárias elevadas capacidades, chegando a transportar 300 000 m^3 por dia. Por sua vez, as bombas de dois estágios de dupla sucção são recomendadas para aplicações que requerem uma maior altura manométrica. Estas unidades são capazes de atingir potências de 15 000 kW, sendo ideais para oleodutos com requisitos de pressão elevados, como em áreas montanhosas. Por outro lado, as bombas multiestágio são normalmente utilizadas em estações de bombeamento de oleodutos de menores dimensões e onde a altura manométrica diferencial necessária é elevada. A configuração em múltiplos estágios permite o ajuste do equipamento para diferentes condições de operação [115].

As bombas utilizadas no transporte de amoníaco são geralmente fabricadas com carcaças de aço carbono, sendo os materiais internos, como o impulsor e os anéis de desgaste selecionados de acordo com a agressividade do fluido. Estes podem ser construídos em aço inoxidável ou ligas de níquel. Os anéis de desgaste podem ser fabricados em carboneto de tungsténio [115].

Em termos de desempenho, as bombas de estágio único e de dois estágios têm uma altura manométrica típica de até 365 metros e um caudal volúmico de até 1 800 m^3/h. As bombas multiestágio podem alcançar até 2 300 metros de altura manométrica e um caudal volúmico de 2 400 m^3/h [115].

As bombas são geralmente configuradas em série para superar perdas de energia por atrito ao longo do oleoduto. Em sistemas onde a altura manométrica necessária é predominantemente estática, como em terrenos acidentados, a instalação em paralelo é preferida para garantir uma operação estável. Em certos casos, uma combinação de bombas em série e paralelo é utilizada para atender a requisitos de altura manométrica extremamente elevados [115].

Em suma, a escolha do tipo de bomba, dos materiais e da configuração depende diretamente das condições específicas do oleoduto, incluindo o comprimento, o diâmetro, a topografia e o tipo de fluido transportado [115].

2.8.8.4. Decomposição de amoníaco assistida por plasma

A decomposição de amoníaco assistida por plasma é uma técnica inovadora que utiliza eletrões de alta energia para dissociar rapidamente o amoníaco em nitrogénio e hidrogénio. Este processo ocorre em escalas de tempo microscópicas e a temperaturas moderadas, diferenciando-se dos métodos térmicos tradicionais que exigem condições extremas de temperatura, [15], [116].

Existem diferentes abordagens de plasma utilizadas na decomposição de amoníaco. O plasma térmico, por exemplo, utiliza arcos elétricos ou descargas de radiofrequência em alta pressão para alcançar temperaturas elevadas, promovendo uma dissociação eficiente do amoníaco. Este método favorece o deslocamento do equilíbrio termodinâmico para a formação de nitrogénio e hidrogénio. Por outro lado, o plasma não térmico, como a descarga de barreira dielétrica (DBD) e a descarga de cátodo oco micro (MHCD), opera a temperaturas mais baixas. Utilizando eletrões de alta energia, este método pode resultar numa maior eficiência energética devido à menor entrada de energia térmica, [15], [116].

Apesar das suas vantagens, a decomposição de amoníaco assistida por plasma enfrenta desafios técnicos significativos. O controlo preciso das condições de reação é essencial para evitar reações indesejadas, como a recombinação do nitrogénio e do hidrogénio durante o arrefecimento dos produtos formados. Além disso, muitos sistemas de plasma requerem um gás transportador, como argónio (Ar) ou nitrogénio (N_2), para estabilizar o plasma, o que pode diluir o fluxo de amoníaco e reduzir a produtividade de hidrogénio, [15], [116].

2.8.8.5. Decomposição do amoníaco através da eletrólise

A eletrólise de amoníaco é uma técnica inovadora que visa superar as preocupações relacionadas com a eficiência energética na produção de hidrogénio. Este método oferece a vantagem de gerar hidrogénio à temperatura ambiente, contrastando com outros métodos que requerem condições extremas de temperatura e pressão, [15], [117].

A decomposição eletrolítica do amoníaco pode ocorrer em eletrólitos aquosos, tanto ácidos como alcalinos, ou em eletrólitos não aquosos. A eletrólise em meio aquoso é uma reação sensível ao pH que envolve a oxidação do NH_3 por iões OH^- em condições alcalinas ou por oxidantes como o hipoclorito (HOCl) em condições ácidas. Este processo é complexo e depende da natureza do eletrólito utilizado, [15], [117].

A eletrólise do amoníaco em eletrólitos aquosos apresenta desafios significativos. A solubilidade limitada do NH_3 na fase aquosa resulta numa baixa densidade de H_2, comprometendo a eficiência do processo. Além disso, o ambiente altamente corrosivo gerado pelo contacto do NH_3 com a solução aquosa pode danificar os componentes do sistema eletrolítico. Para mitigar esses problemas, a eletrólise não aquosa tem sido proposta como alternativa, evitando a corrosão intensa e potencialmente aumentando a densidade de hidrogénio produzido, [15], [117].

A identificação de materiais adequados para atuar como eletrocatalisadores é crucial na otimização da eletrólise do amoníaco. Eletrocatalisadores à base de platina têm sido

amplamente estudados devido à sua eficácia na reação de oxidação do amoníaco. No entanto, a alta corrosividade do meio e a competição entre a eletrólise do amoníaco e a da água em soluções alcalinas representam desafios significativos, [15], [117].

A eficiência energética do processo de eletrólise do amoníaco é determinante para a sua viabilidade comercial. A otimização do processo envolve a redução das perdas de energia e a maximização da produção de hidrogénio. A investigação contínua na compreensão dos mecanismos de reação e no design de novos eletrocatalisadores é essencial para alcançar uma eficiência energética superior, [15], [117].

2.8.8.6. Reforma do amoníaco

A reforma do amoníaco é uma técnica avançada para a produção de hidrogénio que utiliza a oxidação parcial do NH_3 para gerar o calor necessário à sua dissociação endotérmica. Este processo torna a reação autossustentável ao equilibrar a energia exigida pela decomposição do NH_3 com o calor produzido durante a sua oxidação, visando maximizar a eficiência energética e a sustentabilidade do processo [118].

O desenvolvimento de catalisadores é um dos aspetos mais críticos da reforma do amoníaco. Catalisadores à base de metais nobres, como o ruténio (Ru), são amplamente reconhecidos pela sua alta eficácia na facilitação da reforma de amoníaco. No entanto, a formulação de catalisadores eficazes exige uma seleção cuidadosa de vários componentes. A fase ativa do catalisador é responsável pela promoção da reação de dissociação do NH_3, e materiais como alumina (Al_2O_3) e lantânio (La_2O_3) são frequentemente utilizados como suportes devido às suas propriedades favoráveis [119], [120].

Além disso, os promotores são aditivos que melhoram a performance do catalisador, aumentando a sua atividade, seletividade ou durabilidade. Um desafio significativo na formulação de catalisadores é evitar a adsorção de água (H_2O) nos sítios ativos, que pode competir com NH_3 e O_2, reduzindo a eficiência da produção de H_2 [119].

A gestão eficiente do calor é fundamental para a operação contínua e a escalabilidade da reforma do amoníaco. A transferência de calor entre a seção de combustão e a seção de reforma deve ser otimizada para garantir que a energia gerada na oxidação parcial do NH_3 seja efetivamente utilizada para sustentar a reação de dissociação endotérmica. A eficiência térmica do processo, que pode alcançar até 98% em fluxos limitados de NH_3, precisa ser melhorada para reduzir as perdas de calor em operações de larga escala [121].

2.8.8.7. Purificação do Hidrogénio

No processo de decomposição do amoníaco (NH_3), obtém-se hidrogénio (H_2) e nitrogénio (N_2) como produtos finais. A separação e purificação destes gases é crucial para a utilização eficiente do hidrogénio, especialmente em aplicações industriais e de abastecimento energético. Entre as técnicas mais utilizadas para a purificação do hidrogénio, destacam-se a adsorção por variação de pressão (PSA) e as membranas permeáveis a hidrogénio [122].

A técnica de adsorção por variação de pressão é amplamente adotada para a remoção de N_2 do H_2. Neste processo, o gás misto é passado através de um adsorvente que retém o nitrogénio, permitindo a passagem do hidrogénio. A PSA é conhecida pela sua alta eficiência, alcançando uma remoção de hidrogénio de aproximadamente 80%, de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) no relatório G20 sobre hidrogénio. Esta técnica é amplamente utilizada devido à sua eficácia na obtenção de hidrogénio com alto grau de pureza, necessário para aplicações em estações de reabastecimento de hidrogénio e em processos industriais [122].

Outra abordagem para a purificação do hidrogénio envolve o uso de membranas permeáveis. Estas membranas permitem a passagem seletiva de hidrogénio, enquanto outros gases são retidos. As membranas para separação de H_2 podem ser classificadas em três categorias principais: poliméricas, cerâmicas e metálicas [123].

As membranas poliméricas, feitas de materiais como PSU, borracha de silicone, policloreto de vinilo, borrachas naturais, policarbonatos e poliestirenos, são frequentemente patenteadas e utilizadas devido ao seu baixo custo e facilidade de produção. No entanto, estas membranas apresentam limitações significativas em termos de seletividade e permeabilidade, além de serem suscetíveis à contaminação [122], [123].

As membranas cerâmicas e metálicas são utilizadas preferencialmente em aplicações que requerem alta estabilidade térmica e elevada permeabilidade ao hidrogénio. As membranas à base de paládio (Pd) são extensivamente estudadas devido à sua elevada atividade catalítica para a dissociação do amoníaco. Contudo, o elevado custo do paládio motiva a busca por alternativas mais econômicas, como ligas de níquel (Ni), cerâmicas e de aço inoxidável poroso [15].

Estas membranas são frequentemente integradas nos reatores para favorecer a separação do hidrogénio no local, deslocando o equilíbrio da reação de decomposição do amoníaco em direção aos produtos. A integração de membranas no reator apresenta como desafio a capacidade de selecionar condições operacionais que sejam adequadas tanto para a remoção quanto para a produção de hidrogénio [123].

3. Métodos e Aplicação

O presente capítulo irá abordar a metodologia utilizada para analisar as perdas de carga em gasodutos e oleodutos, dependendo do fluido a ser transportado, bem como o cálculo da potência de compressão e a avaliação dos custos de aquisição e instalação das tubagens utilizadas. Serão abordadas as suposições técnicas e termodinâmicas, a aplicação da equação da Energia. A determinação das perdas de carga, o cálculo do fator de atrito, e a análise das perdas energéticas na rede nacional, com o objetivo de avaliar a eficiência dos sistemas de transporte estudados.

3.1. Suposições técnicas e termodinâmicas

Para o presente estudo será considerado um gasoduto/oleoduto com um comprimento total de 200 km, dividido em dez segmentos de 20 km. Serão avaliados três fluidos diferentes: amoníaco, hidrogénio e gás natural. A potência a ser transportada será constante, fixada em 1 000 MJ/s, e a pressão de transporte em 5 MPa. A temperatura do fluido será considerada constante e igual a 298 K. Serão avaliados diferentes diâmetros do gasoduto (300, 400 e 500 mm), considerando uma rugosidade de 0,015 mm. Os parâmetros técnicos do gasoduto/oleoduto encontram-se mencionados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros técnicos do gasoduto/oleoduto.

Parâmetros técnicos do gasoduto/oleoduto			
Potência a transportar	E	1 000	[MJ/s]
Comprimento do gasoduto	L	200 000	[m]
Comprimento secção	L_s	20 000	[m]
Rugosidade	ε	0,015	[mm]
Pressão de transporte	P	5	[MPa]
Temperatura de transporte	T	298	[K]
Diâmetro gasoduto	D_1	300	[mm]
	D_2	400	[mm]
	D_3	500	[mm]

3.2. Equação da Energia

A análise do escoamento de fluidos em sistemas como gasodutos e oleodutos é fundamental para compreender e prever o comportamento de gases e líquidos ao longo destas infraestruturas, respetivamente. Esta análise envolve a consideração da variação da energia

total do fluido enquanto este se desloca de um ponto para o outro. Essa energia total é composta por três componentes principais: a energia potencial, a energia cinética e a energia inerente à pressão. A equação da energia permite descrever a conservação destas energias ao longo de um escoamento, levando em consideração fontes de energia externas e perdas [124].

A equação da energia, expressa pela equação (6), representa a conservação da energia total em escoamentos de fluido, considerando a adição de energia externa e as perdas por atrito[124].

$$Z_1 + \frac{P_1}{\rho g} + \frac{\bar{V}_1^2}{2g} + H_P = Z_2 + \frac{P_2}{\rho g} + \frac{\bar{V}_2^2}{2g} + H_F \tag{6}$$

Nesta equação Z_1 e Z_2 representam as alturas dos pontos 1 e 2, respetivamente. As pressões nestes pontos são representadas por P_1 e P_2, enquanto as velocidades do fluido nos pontos 1 e 2 são indicadas por V_1 e V_2. H_P representa a energia adicional fornecida ao fluido por uma bomba ou compressor, e H_f descreve a perda de energia devido ao atrito à medida que o fluido se desloca do ponto 1 para o ponto 2 [124].

Esta equação é crucial para avaliar o comportamento do fluido ao longo do gasoduto ou oleoduto, pois permite prever de que forma fatores como a pressão de entrada e saída, o diâmetro da tubulação e a velocidade do fluido influenciam o escoamento [124].

Para simplificar a análise, algumas suposições são geralmente adotadas, como a manutenção de uma temperatura constante do fluido e a ausência de troca de calor entre o fluido e o ambiente externo. Embora estas suposições nem sempre representem as condições reais, elas são adequadas para muitos cenários práticos, especialmente em escoamentos que ocorrem ao longo de grandes distâncias [124].

3.3. Perda de Carga

As perdas de carga em sistemas de transporte de fluidos podem ser divididas em dois tipos: perdas de carga lineares e perdas de carga localizadas.

As perdas de carga lineares são causadas pelo atrito viscoso ou pelas tensões de cisalhamento nas paredes da conduta. Estas perdas de carga podem ser calculadas utilizando a equação de Darcy-Weisbach, visível na equação (7) [125]:

$$h_{f,lin} = f\frac{L}{D_h}\frac{V^2}{2g} \tag{7}$$

onde $h_{f,lin}$ representa a perda de carga linear, f o fator de atrito de Darcy-Weisbach, L é o comprimento do gasoduto e D_h é o diâmetro hidráulico, neste contexto, o diâmetro interno do gasoduto [125].

As perdas de carga localizadas, por outro lado, são causadas pela recirculação e mistura turbulenta, como entradas, saídas, contrações, expansões, curvas, válvulas, uniões, entre outros. As perdas de carga localizadas podem ser calculadas através da equação (8) [125].

$$h_{f,loc} = K_l \frac{V^2}{2g} = f \frac{L_e}{D_h} \frac{V^2}{2g} \tag{8}$$

Nesta $h_{f,loc}$ representa a perda de carga localizada e K_L o coeficiente de perda de carga associado a cada componente específico. Este encontra-se diretamente relacionado com a geometria do componente [125].

3.4. Número de Reynolds

O escoamento de um dado fluído pode ocorrer em três tipos de regimes distintos: escoamento laminar, escoamento parcialmente turbulento e escoamento totalmente turbulento. A sua caracterização é efetuada através da aplicação da equação do número de Reynolds, visível em (9). Este número é uma grandeza adimensional definida com base na inércia e viscosidade do fluido, [126].

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot D_h}{\mu} = \frac{V \cdot D_h}{\nu} \tag{9}$$

onde V e D_h representam respetivamente a velocidade de transporte do gás e o diâmetro hidráulico do gasoduto. A segunda forma de cálculo indica a relação existente entre a massa volúmica e a viscosidade dinâmica do fluido. Como é possível observar em (10) a razão entre a massa volúmica e a viscosidade dinâmica de um fluido é igual à sua viscosidade cinemática, [126].

$$\nu = \frac{\rho}{\mu} \tag{10}$$

Quando o valor do número de Reynolds é baixo (Re<3000), o escoamento desenvolve-se num regime predominantemente laminar, caracterizado pela movimentação ordenada e paralela das camadas de fluido. Este regime é marcado por uma baixa taxa de turbulência e pela previsibilidade do comportamento do fluido. Por outro lado, quando o valor do número de Reynolds é elevado (Re>4000), o escoamento ocorre em regime turbulento, onde se verificam movimentos caóticos e desordenados do fluido. Neste regime, as forças de inércia prevalecem sobre as forças viscosas, resultando numa intensa mistura do fluido e numa distribuição irregular de velocidades e pressões ao longo do escoamento. A transição entre os regimes laminar e turbulento ocorre em torno de um valor crítico do número de Reynolds (3000<Re<4000), o qual varia dependendo das condições específicas do sistema e das

características do fluido, tais como a viscosidade e a massa volúmica, [126]. Para o presente estudo os escoamentos analisados desenvolveram-se em regime turbulento.

3.5. Fator de atrito e equação de Colebrook-White

A textura da superfície interna de um gasoduto é determinada por diversos fatores, incluindo o material que o compõe, o método de fabrico e o seu estado de conservação. Caso a rugosidade do material do gasoduto for menor do que a espessura da subcamada laminar, esta tem uma influência insignificante no fator de atrito. Assim, no caso de escoamento laminar, o fator de atrito é influenciado unicamente pela viscosidade do fluido e é exclusivamente uma função do número de Reynolds, caracterizando o escoamento hidraulicamente liso. Contudo, se o número de Reynolds for suficientemente elevado, a subcamada laminar torna-se insignificante e o fator de atrito passa a depender exclusivamente da rugosidade relativa do gasoduto, caracterizando o escoamento hidraulicamente rugoso. Durante a transição entre estes dois extremos, onde podem existir picos de rugosidade que ultrapassam a subcamada laminar, o fator de atrito torna-se função tanto do número de Reynolds quanto da rugosidade relativa, [125].

Clarence W. Colebrook propôs em 1939 uma equação para calcular o fator de atrito em escoamentos turbulentos. Esta equação (11), relaciona o fator de atrito (f), a rugosidade relativa do gasoduto (ε/D) e o número de Reynolds (Re), [125].

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2\log_{10}\left(\frac{\varepsilon/D}{3{,}7} + \frac{2{,}51}{Re\sqrt{f}}\right) \tag{11}$$

Para valores pequenos de rugosidade relativa do gasoduto, quer isto dizer, quando a espessura da subcamada laminar é maior que a altura da rugosidade do material que compõe o gasoduto, a equação (11) pode ser simplificada para a equação (12), representando assim um escoamento hidraulicamente liso. Por outro lado, quando a subcamada laminar é menor que a altura da rugosidade do material que compõe o gasoduto, a equação (11) pode ser simplificada para a equação (13), representando assim um escoamento turbulento, [125].

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2\log_{10}\left(\frac{Re\sqrt{f}}{2{,}51}\right) \tag{12}$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2\log_{10}\left(\frac{3{,}7}{\varepsilon/D}\right) \tag{13}$$

O fator de atrito, em regime laminar, diminui conforme o número de Reynolds aumenta até um valor de aproximadamente 2 300. É neste valor que se inicia a transição entre regime laminar e turbulento. No regime turbulento, o número de Reynolds assume valores superiores a 4 000. Neste caso o fator de atrito diminui com o aumento do número de Reynolds até atingir o escoamento hidraulicamente rugoso onde o seu valor apenas depende da rugosidade relativa, [125].

3.6. Trabalho de compressão

À medida que a pressão diminui, o fluido que passa pelo gasoduto perde mais energia, o que significa que é necessário aplicar mais pressão para que o fluido continue a mover-se. O trabalho de compressão necessário para movimentar o fluido é expresso pela equação (14) [127]:

$$W_{ideal} = \Delta P * Q \tag{14}$$

Onde, W_{ideal} é o trabalho ideal do compressor destinado à compensação da variação da pressão ao longo da secção aplicável do gasoduto. Por sua vez, ΔP representa a variação de pressão nessa secção e Q o caudal volúmico do fluido transportado. Considerando uma eficiência do compressor de 90% podemos calcular o trabalho de compressão através da equação (15) [127].

$$W_{real} = \frac{W_{ideal}}{0{,}9} \tag{15}$$

3.7. Custos com tubagem

O custo associado aos materiais utilizados na construção dos gasodutos/oleodutos (PMC) pode ser calculado de acordo com a equação (16). Nesta, “D” representa o diâmetro, “s” a espessura da parede, “L” o comprimento e “C” o custo do material utilizado. Normalmente, estes tubos são fornecidos com tratamentos superficiais, que aumentam o custo em 5%, sendo este fator já incorporado na constante apresentada. A espessura do material foi estimada com base na equação de Barlow (4) [128]. Para o transporte de hidrogénio gasoso e para o transporte de gás natural, foi considerado um aço L290, com um custo médio de 1000€/ton à data atual. Por sua vez, para o transporte de hidrogénio via amoníaco foi considerado um aço P265NL, com um custo médio de 1100€/ton, à data atual.

$$PMC = 0{,}0219(1000D - s)sLC \tag{16}$$

O custo associado com a instalação do gasoduto/oleoduto (PIC) também terá de ser considerado, e pode ser calculado de acordo com a equação (17) ,sendo que este valor varia de acordo com o diâmetro do tubo “D” e claramente com o seu comprimento “L”. Na Tabela 4 é possível encontrar os custos médios de instalação por quilómetro, à data atual [128].

$$PIC = ACL \tag{17}$$

Tabela 4 - Preço médio de instalação de tubagens à data atual, adaptado de [128].

Diâmetro Tubo [m]	Custo Médio [€/km]
0,3	16 058
0,4	10 876
0,5	14 671

O custo total com tubagem (PC) é obtido somando o "PMC" ao "PIC", tal como é possível observar na equação (18) [128].

$$PC = PMC + PIC \tag{18}$$

Agora é necessário nivelar o custo de capital anual. Para tal, é necessário recorrer à equação (19), a qual expressa o fator de recuperação de capital. Nesta "i" representa a taxa de juros, considerada como 8%, "n" a vida útil do gasoduto, considerada como 40 anos [129], [130].

$$CRF = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \tag{19}$$

3.8. Perdas energéticas na rede energética nacional

O transporte de energia elétrica através da rede elétrica também apresenta perdas. Em Portugal, a Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos (ERSE) é responsável pela monitorização e divulgação dessas perdas. Neste capítulo serão abordadas as perdas energéticas na rede elétrica portuguesa, com base nos dados fornecidos pela ERSE nos seus relatórios anuais de qualidade de serviço [131], [132].

As perdas energéticas na rede elétrica portuguesa podem ser divididas em perdas técnicas e perdas não técnicas. As perdas técnicas resultam da resistência elétrica inerente aos cabos e transformadores. Estas são inevitáveis e depende, de diversos fatores, tais como a distância de transmissão, a corrente elétrica e a eficiência dos equipamentos utilizados. Por sua vez, as perdas não técnicas incluem fraudes, erros de medição e outras questões administrativas. Embora sejam perdas preocupantes, representam uma pequena parte das perdas totais em comparação com as perdas técnicas [131], [132].

Pelos relatórios da ERSE é possível concluir que as perdas totais na rede elétrica em Portugal continental são de aproximadamente 11 a 13% da energia total injetada na rede. Este valor inclui tanto as perdas na rede de transporte, operadas pela REN (Redes Elétricas Nacionais), quanto as perdas nas redes de distribuição, geridas por várias concessionárias regionais [131], [132].

As perdas podem ocorrer na rede de transporte e na rede de distribuição, apresentando magnitudes distintas. Na rede de transporte de energia elétrica, gerida pela REN, ocorre a movimentação de grandes quantidades de eletricidade a altas tensões. A alta tensão ajuda a minimizar as perdas resistivas. No entanto, devido às longas distâncias e à elevada corrente envolvida, as perdas técnicas na rede de transporte são inevitáveis. Estas perdas encontram-se estimadas em cerca de 2 a 3% da energia total transportada. A eficiência da rede de transporte é crucial para garantir que a energia gerada chegue aos pontos de distribuição com perdas mínimas [132].

Por sua vez, as redes de distribuição, operam a médias e baixas tensões, apresentando perdas, em percentagem, substancialmente superiores à rede de transporte. Este valor ocorre devido à menor eficiência dos transformadores de distribuição e à maior corrente transportada em relação à tensão. As perdas na redes de distribuição em Portugal situam-se entre 9 e 10%. Estas redes são responsáveis pela entrega final de eletricidade aos consumidores, e as perdas podem variar significativamente dependendo da densidade populacional e da topologia da rede[131].

As perdas energéticas apresentam um impacto económico significativo e implicam um aumento das emissões de gases de efeito de estufa, uma vez que é necessário gerar mais eletricidade par compensar a energia perdida. Para mitigar essas perdas, podem ser implementadas diversas estratégias, tais como, a modernização das infraestruturas, aplicação de tecnologias de redes inteligentes e a gestão ativa da rede [131], [132].

4. Resultados e Discussão

4.1. Propriedades dos fluidos analisados

A análise considera um gasoduto/oleoduto com comprimento fixo de 200 km e rugosidade interna de 0,015 mm, investigando três diâmetros hidráulicos: 300, 400 e 500 mm. Foram avaliados três fluidos, hidrogênio, amoníaco e gás natural, cada um transportado sob uma pressão de 5 MPa e temperatura de 298 K. Nessas condições, o hidrogênio e o gás natural estão no estado gasoso, enquanto o amoníaco encontra-se no estado líquido.

O gás natural é composto principalmente por metano (CH_4), com outros hidrocarbonetos como etano, propano e butano. Nas condições de estudo, apresenta uma massa volúmica de 34,55 kg/m³, viscosidade dinâmica de 1,127e-5 kg/(m*s) e viscosidade cinemática de 3,259e-1 m²/s. Seu poder calorífico inferior é de 35,8 MJ/m³. O gás natural se beneficia de uma infraestrutura globalmente estabelecida para extração, processamento, transporte e distribuição.

O hidrogênio, sendo o elemento mais abundante no universo, é usado como fonte de energia devido ao seu potencial para substituir combustíveis fósseis. Nas condições de estudo, apresenta uma massa volúmica de 4,064 kg/m³, viscosidade dinâmica de 8,917e-6 kg/(m*s) e viscosidade cinemática de 2,195e-6 m²/s. Possui um elevado poder calorífico inferior de 120 MJ/kg, permitindo armazenar e fornecer uma quantidade significativa de energia por unidade de massa.

O amoníaco (NH_3) é composto por um átomo de nitrogênio e três átomos de hidrogênio, tornando-o uma fonte rica em hidrogênio, constituindo cerca de 17,65% da sua massa. Este composto possui um alto teor energético e pode ser utilizado tanto como fertilizante quanto como vetor de hidrogênio. Nas condições de estudo, o amoníaco apresenta uma massa volúmica de 606,92 kg/m³, viscosidade dinâmica de 1,31e-4 kg/(m*s) e viscosidade cinemática de 2,159e-7 m²/s. O poder calorífico inferior considerado é de 120 MJ/kg, igual ao do hidrogênio.

As propriedades detalhadas dos fluidos em teste são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades dos fluidos em análise

Propriedade		Gás Natural	Hidrogénio	Amoníaco
Pressão	[MPa]	5	5	5
Temperatura	[K]	298	298	298
Massa volúmica	[kg/m³]	34,55	4,064	606,92
Viscosidade dinâmica	[kg/(m*s)]	1,127E-05	8,917E-06	1,31E-04
Viscosidade cinemática	[m²/s]	3,259E-01	2,195E-06	2,159E-07

4.2. Perda de Carga

A perda de carga é um parâmetro crítico no que diz respeito à análise da eficiência do transporte de fluidos em gasodutos e oleodutos. Esta representa a energia dissipada devido ao atrito gerado entre o fluido e as paredes internas da tubagem, sendo influenciada por diversos fatores, nomeadamente, o diâmetro, comprimento total, rugosidade da superfície interna e a viscosidade cinemática do fluido. Neste seguimento e como já foi mencionado anteriormente foram avaliados três diâmetros (300, 400 e 500 mm), para cada um dos seguintes fluidos: gás natural, hidrogénio e amoníaco líquido. Todos os cálculos realizados foram baseados para o fornecimento de uma potência constante de 1000 MJ/s, garantindo uma comparação justa entre os diversos cenários analisados. Os escoamentos analisados desenvolveram-se em regime turbulento, com valores do número de Reynolds de 23,7 x 10^5 a 39,5 x 10^5, para o transporte de hidrogénio gasoso e de 9,2 x 10^4 a 15,3 x 10^5, para o transporte de hidrogénio via amoníaco.

4.2.1. Diâmetro de 300 mm

Para o diâmetro de 300 mm, verificou-se que o hidrogénio gasoso apresenta a maior perda de carga, com um valor cumulativo de 15,40 MPa ao longo de 200 km, seguido pelo gás natural com 11,78 MPa e, finalmente, pelo amoníaco líquido, com uma perda de carga significativamente menor, 3,44 MPa. A maior perda de carga associado ao hidrogénio pode ser atribuída à sua baixa massa volúmica, o que culmina numa maior velocidade de escoamento de modo a garantir a mesma quantidade de energia transportada, aumentado assim o atrito com as paredes internas da tubagem. A variação da perda de carga para cada um dos cenários mencionados anteriormente pode ser analisada na Figura 1.

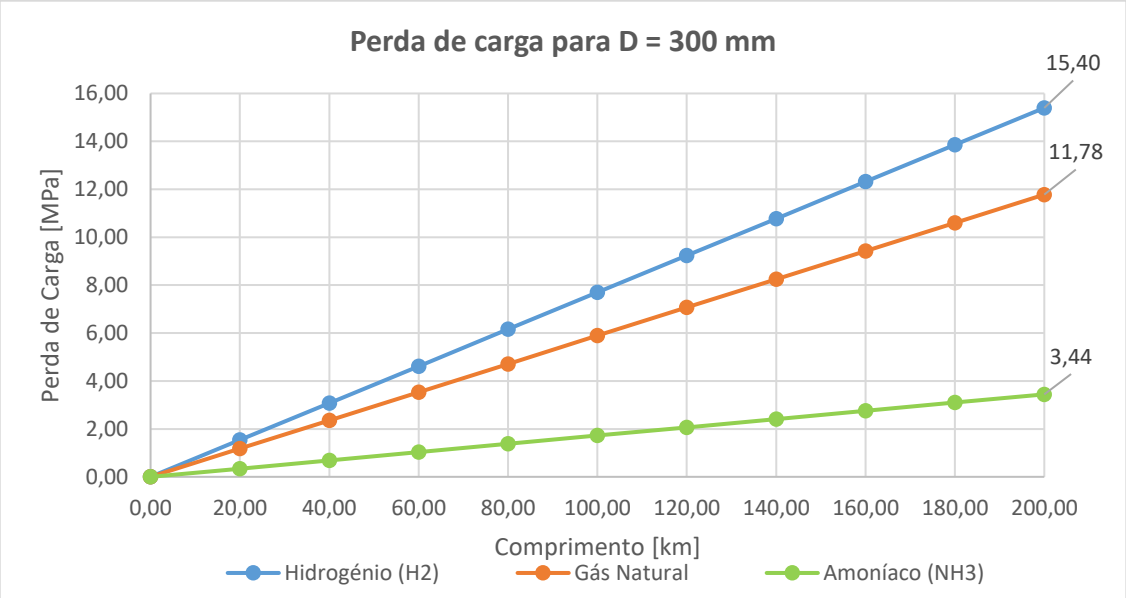

Figura 1 - Perda de carga para D = 300 mm.

Outro fator relevante é a viscosidade cinemática do fluido. Esta determina a espessura da camada de fluido em contacto com a parede interna da tubagem, influenciando diretamente

a resistência ao escoamento. Fluidos com maior viscosidade cinemática apresentam camadas mais espessas e, consequentemente, maior resistência ao escoamento, resultando em perdas de carga mais elevadas. Embora o gás natural tenha uma maior viscosidade cinemática que o hidrogénio, o que geralmente aumentaria a perda de carga, o efeito da densidade e da velocidade de escoamento acabam por se sobrepor, ou seja, fazem com que o hidrogénio tenha perdas de carga mais elevadas. O amoníaco apresenta a menor viscosidade cinemática dos três fluidos analisados, pelo que tem a menor resistência ao escoamento, resultando em perdas de carga substancialmente menores.

4.2.2. Diâmetro de 400 mm

Quando o diâmetro é aumentado para 400 mm, ocorre uma redução significativa da perda de carga para todos os fluidos, uma vez que ocorre uma diminuição da velocidade de escoamento a fim de garantir a mesma quantidade de energia transportada. Neste cenário, o hidrogénio continua a apresentar o maior valor de perda de carga, com 3,36 MPa, seguido pelo gás natural, com 2,54 MPa e por fim pelo amoníaco líquido com 0,77 MPa. É evidente a relação inversa entre o diâmetro do tubo e a perda de carga, tal como descrito na equação de Darcy-Weisbach, com um aumento do diâmetro da tubagem a resultar numa redução da energia dissipada por fricção. A variação da perda de carga para cada um dos cenários mencionados anteriormente pode ser analisada na Figura 2.

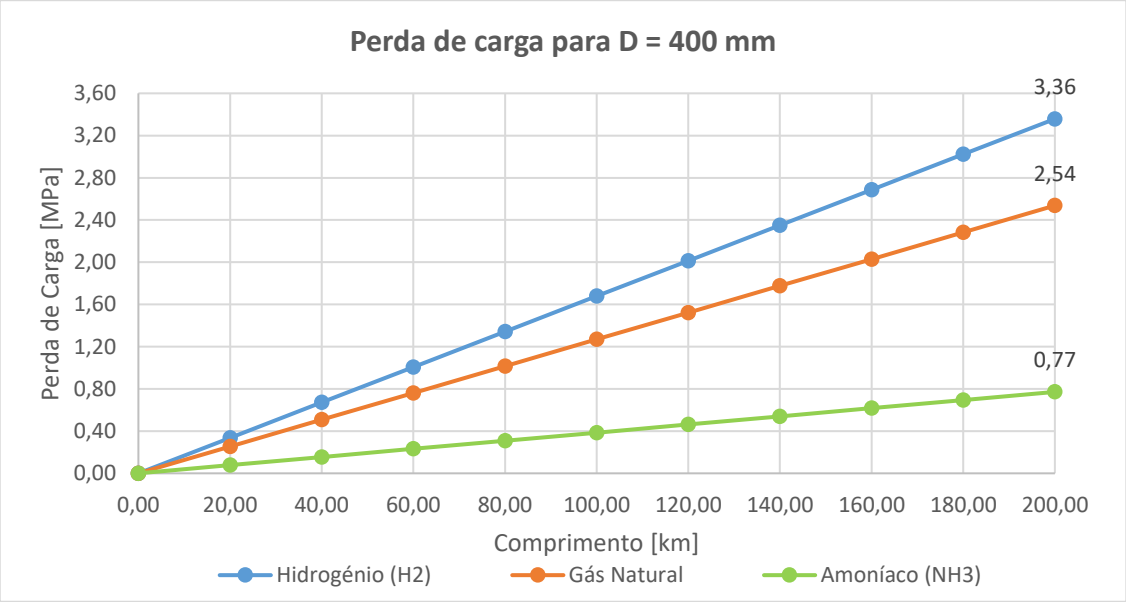

Figura 2 - Perda de carga para D = 400 mm.

4.2.3. Diâmetro de 500 mm

Nos cenários em que o diâmetro avaliado foi de 500 mm, verificou-se uma redução do valor das perdas de carga ainda mais acentuado, o que vem reforçar a importância do correto dimensionamento da tubagem a aplicar neste tipo de instalações. O hidrogénio apresentou uma perda de carga de 1,05 MPa, o gás natural 0,78 MPa, e o amoníaco apenas 0,25 MPa. Estes

resultados demostram que à medida que o diâmetro aumenta, as perdas de carga tornam-se menos significativas, especialmente para fluidos com uma menor viscosidade cinemática, como o amoníaco. A variação da perda de carga para cada um dos cenários mencionados anteriormente pode ser analisada na Figura 3.

Além disso, o comprimento da tubagem também desempenha um papel determinante no cálculo das perdas de carga. Em todos os cenários, as perdas de carga acumuladas ao longo dos 200 km evidenciam a relação direta entre a distância de transporte e a resistência ao escoamento. Aumentar o comprimento resultaria em perdas de carga proporcionalmente maiores.

Por fim, a análise demonstra que o transporte de hidrogénio, especialmente em estado gasoso, enfrenta desafios significativos devido às elevadas perdas de carga, mesmo quando se utiliza um diâmetro maior. O amoníaco, por outro lado, apresenta-se como uma alternativa mais eficiente em termos de perda de carga, devido à sua maior densidade e menor viscosidade cinemática, tornando-o uma opção mais viável para o transporte de grandes quantidades de energia a longas distâncias.

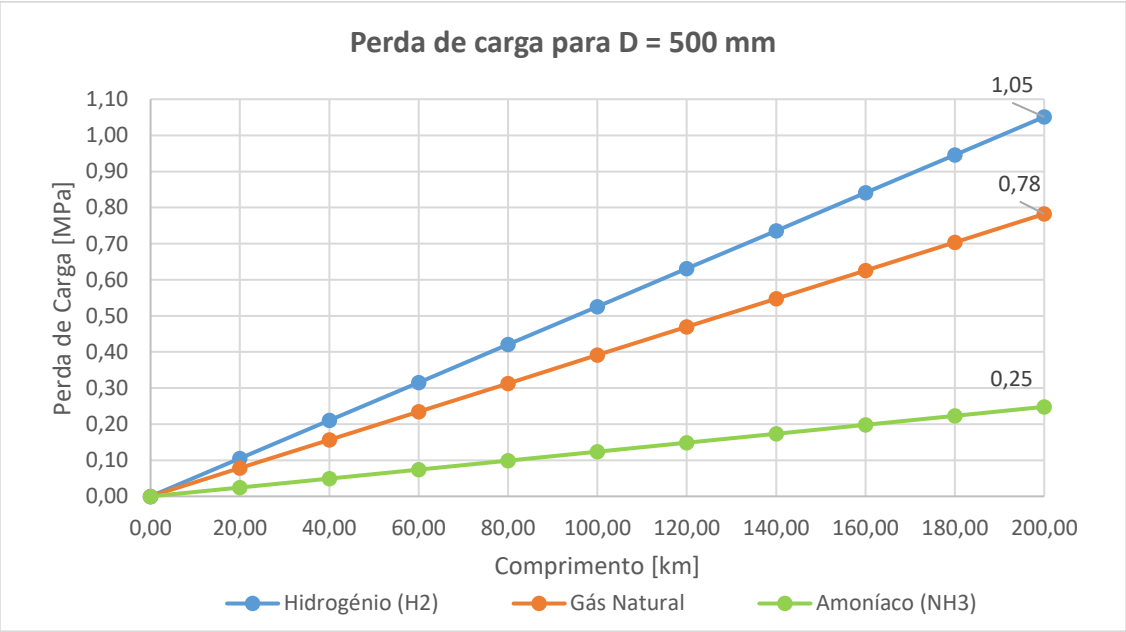

Figura 3 - Perda de carga para D = 500 mm.

4.3. Potência de compressão

A potência de compressão reflete a quantidade de energia por unidade de tempo necessária para superar a resistência ao escoamento e assim garantir o transporte de uma quantidade constante de energia ao longo do sistema. Esta resistência ao escoamento é influenciada por diversos fatores, nomeadamente pela perda de carga, que depende do diâmetro da tubagem, das propriedades físicas do fluido, e das condições operacionais, tais como a pressão e a temperatura.

4.3.1. Diâmetro de 300 mm

Para o diâmetro de 300 mm, verificou-se que a potência de compressão necessária para o transporte de hidrogénio gasoso é significativamente elevada, atingindo 34,95 MW. Este valor verificou-se substancialmente superior ao necessário para o transporte de gás natural, que requer 8,07 MW, e muito superior à potência de compressão necessária para o escoamento de hidrogénio via amoníaco, que foi de apenas 0,3 MW. A elevada potência de compressão associada ao hidrogénio gasoso pode ser atribuída à sua baixa massa volúmica, o que implica uma maior velocidade de escoamento de modo a garantir que a mesma quantidade de energia é transportada, aumentando assim a resistência ao escoamento e, por conseguinte, aumentando a energia necessária para compressão. Em contraste, o transporte de hidrogénio via amoníaco apresentou uma menor resistência ao escoamento, o que se refletiu numa potência de compressão bastante inferior.

A variação da potência de compressão pode ser observada na Figura 4.

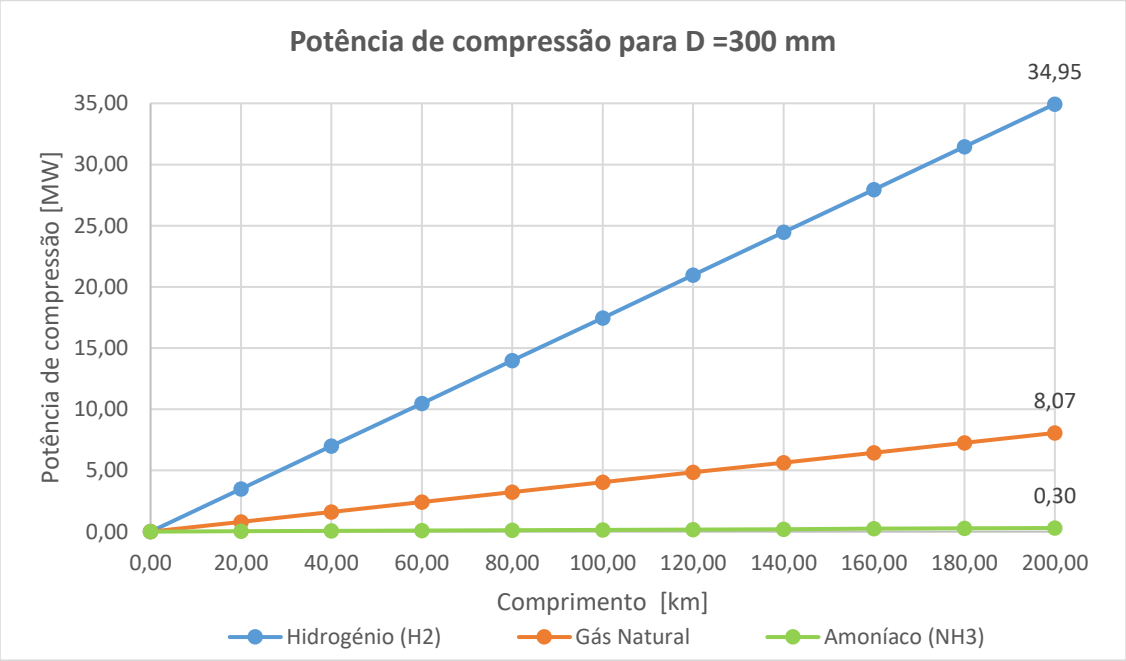

Figura 4 - Potência de compressão para D =300 mm.

4.3.2. Diâmetro de 400 mm

Ao aumentar o diâmetro para 400 mm, observa-se uma redução expressiva na potência de compressão para todos os fluidos analisados. A potência de compressão para o gás natural diminui para 1,74 MW, enquanto para o hidrogénio gasoso, a potência de compressão foi reduzido para 7,62 MW. Por sua vez, o transporte de hidrogénio via amoníaco, manteve a tendência observada anteriormente, requerendo apenas 0,07 MW. A redução da potência de compressão com o aumento do diâmetro é consistente com os princípios de escoamento de fluidos em tubagens, onde o aumento do diâmetro resulta em menores perdas de carga e,

consequentemente, menor resistência ao escoamento, diminuindo a potência necessária para manter o escoamento.

A variação da potência de compressão pode ser observada na Figura 5.

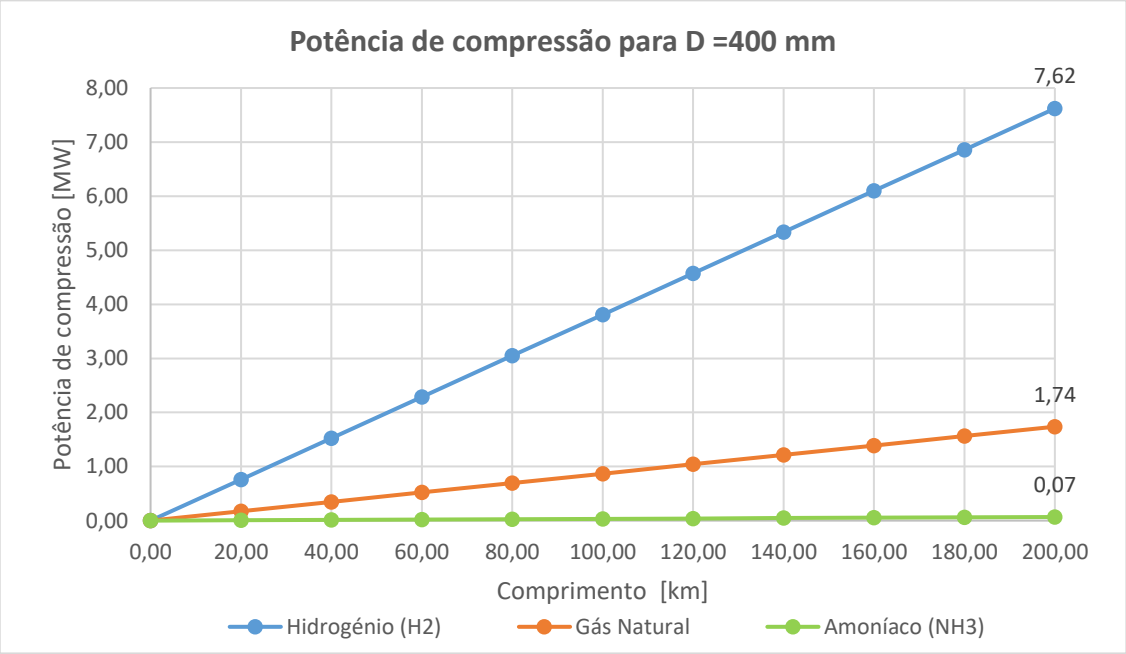

Figura 5 - Potência de compressão para D =400 mm.

4.3.3. Diâmetro de 500 mm

A tendência de diminuição da potência de compressão com o aumento do diâmetro hidráulico continua evidente quando se avalia o diâmetro de 500 mm. Nestes cenários, a potência de compressão para o hidrogénio gasoso é reduzido para 2,39 MW, enquanto o gás natural exige 0,54 MW e o amoníaco líquido requer apenas 0,02 MW. Estes resultados reforçam a importância do dimensionamento adequado da tubagem para minimizar a potência de compressão e, por conseguinte, os custos operacionais associados ao transporte de fluidos.

A variação da potência de compressão pode ser observada na Figura 6.

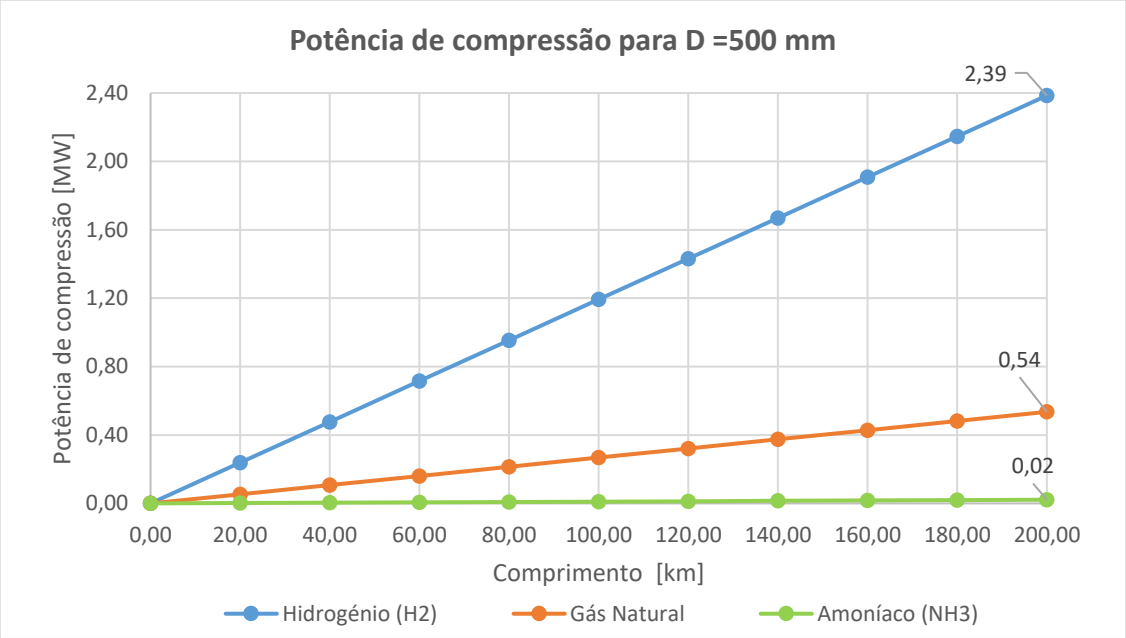

Figura 6 – Potência de compressão para D =500 mm.

A análise dos resultados demonstra uma forte correlação entre as propriedades físicas dos fluidos transportados e as exigências de potência de compressão. O hidrogénio gasoso, devido à sua baixa massa volúmica, exige elevadas potências de compressão. Esta característica obriga a maiores velocidades de escoamento de modo a garantir o fornecimento de energia estipulado, resultando assim numa maior resistência ao escoamento e, por conseguinte, em maiores valores de perda de carga, o que eleva substancialmente a energia consumida para compressão, tornando o transporte de hidrogénio gasoso menos eficiente e mais dispendioso.

Por outro lado, o transporte de hidrogénio via amoníaco surge como uma alternativa altamente eficiente, principalmente devido à sua maior massa volúmica e menor resistência ao escoamento, o que resulta em menores requisitos de compressão. Nos cenários analisados, o hidrogénio quando transportado via amoníaco requer menores potências de compressão quando em comparação com o transporte de gás natural e de hidrogénio gasoso. Os valores obtidos para o transporte de hidrogénio via amoníaco são consistentemente mais baixos em comparação com o transporte de gás natural e de hidrogénio gasoso, independentemente do diâmetro em estudo, evidenciando que o transporte de hidrogénio via amoníaco é o método com menores custos energéticos.

Para além do diâmetro do gasoduto/oleoduto, que influencia diretamente as perdas de carga e, consequentemente, a potência de compressão necessária, a escolha do fluido é crítica para a eficiência global do sistema de transporte. O transporte de hidrogénio via amoníaco beneficia de um balanço favorável entre a massa volúmica e o comportamento do escoamento, permitindo reduzir a potência necessária para compressão e, por conseguinte, a energia gasta no transporte. Este método de transporte oferece uma maior eficiência energética e contribui para a viabilidade económica do transporte de hidrogénio segundo longas distâncias, especialmente quando comparado com o hidrogénio gasoso, que enfrenta desafios devido às elevadas exigências de compressão e maior consumo energético.

4.4. Custo de Tubagem

Os custos relacionados com a tubagem envolvem tanto a aquisição de material como a instalação. Para o transporte de gás natural e hidrogénio gasoso, foi considerado o uso de aço L290, com um custo médio de 1 000€ por tonelada, à data atual. Para o transporte de hidrogénio via amoníaco, utilizou-se aço de alta resistência e baixa liga, especificamente o P265NL, com um custo médio de 1 100€ por tonelada, à data atual. Os valores de aquisição de material foram calculados com base na equação (16), enquanto os custos de instalação foram determinados utilizando a equação (17).

Nos cenários de transporte de gás natural e hidrogénio gasoso, os custos obtidos foram idênticos, dado que as mesmas condições de transporte e o mesmo tipo de material, com custos iguais, foram aplicados em ambos os casos. Para diâmetros de 300 mm, 400 mm e 500 mm, os custos de material resultaram em 4,72 M€, 8,39 M€ e 13,11 M€, respetivamente. Em contraste, para o transporte de amoníaco, os custos de material revelaram-se superiores devido à menor tensão de cedência do aço P265GH, que exige uma maior espessura para suportar as condições operacionais, além do custo mais elevado por tonelada. Assim, os custos de material para o transporte de amoníaco nos diâmetros de 300 mm, 400 mm e 500 mm foram de 5,68 M€, 10,09 M€ e 15,77 M€, respetivamente. O custo de aquisição de material pode ser observado na Figura 7.

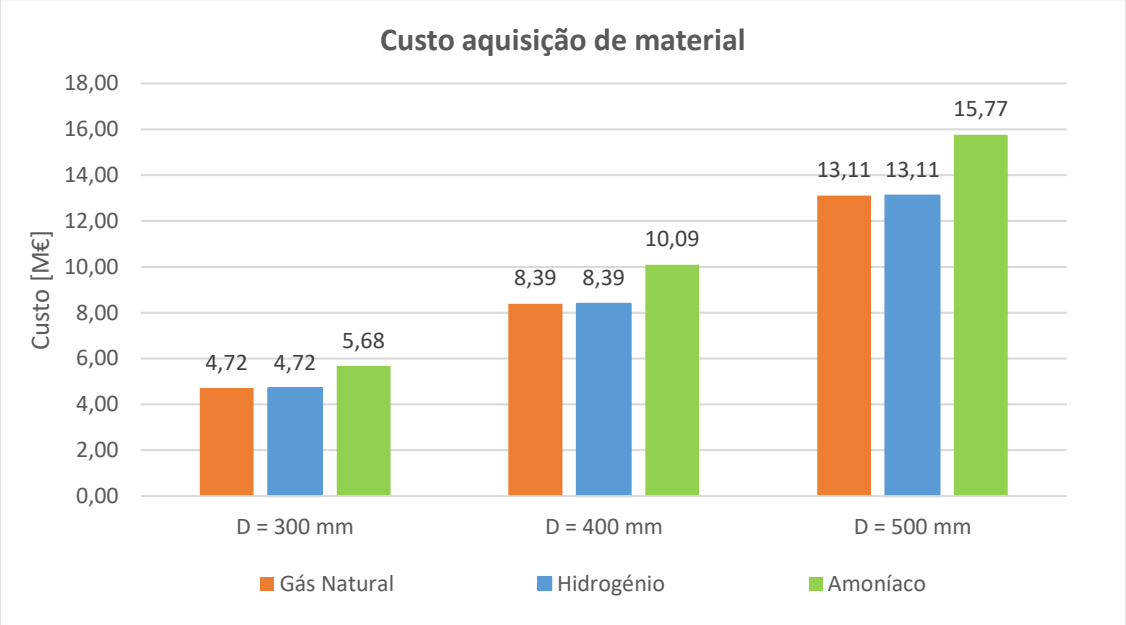

Figura 7 - Custo de aquisição de material

Independentemente do fluido transportado, o custo de instalação varia exclusivamente com o diâmetro da tubagem. Com base nos valores de instalação apresentados na Tabela 4, os custos totais de instalação para um gasoduto com comprimento de 200 km foram de 3,21 M€, 2,93 M€ e 4,96 M€ para os diâmetros de 300 mm, 400 mm e 500 mm, respetivamente. O custo de instalação de tubagens pode ser observado na Figura 8.

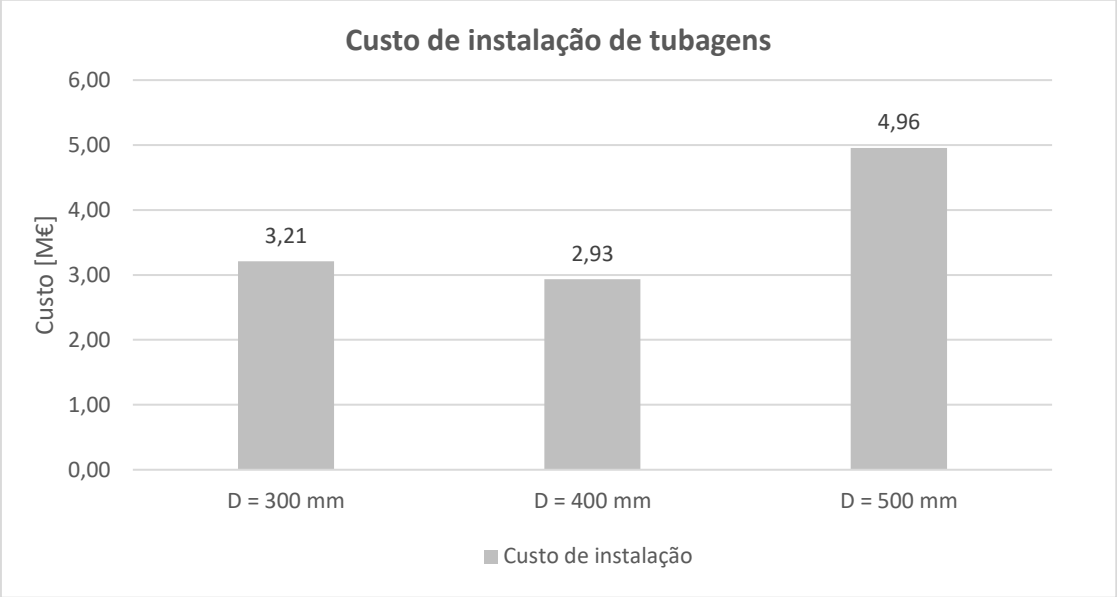

Figura 8 - Custos de instalação de tubagens

Ao somar os custos de material com os custos de instalação, obtemos os custos totais. Para o gás natural e o hidrogénio, esses custos foram de 7,93 M€, 11,33 M€ e 18,07 M€, respetivamente, para os diâmetros de 300 mm, 400 mm e 500 mm. No caso do amoníaco, os custos totais resultaram em 8,89 M€, 13,03 M€ e 20,72 M€, respetivamente, para os mesmos diâmetros. O custo total com tubagens pode ser observado na Figura 9.

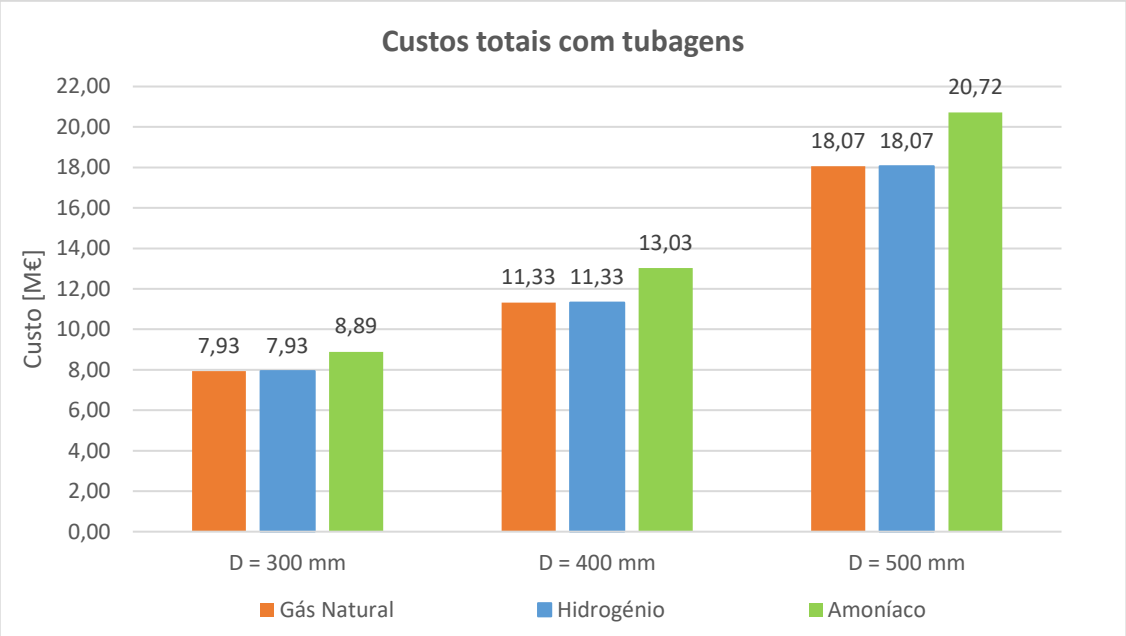

Figura 9 - Custos totais com tubagens

A análise dos custos de capital associados à construção e operação de gasodutos para o transporte de diferentes fluidos, como gás natural, hidrogénio e amoníaco, requer o nivelamento dos custos anuais, permitindo calcular de forma mais precisa os gastos totais ao longo da vida útil do gasoduto. Para realizar este nivelamento, utiliza-se o fator de recuperação

de capital, expresso na equação (19). Esta equação considera dois parâmetros fundamentais: a taxa de juros, "i", que foi fixada em 8%, e a vida útil do gasoduto, "n", estabelecida em 40 anos, o que abrange o período durante o qual a infraestrutura estará operacional antes de necessitar de substituição ou atualização.

Aplicando o fator de recuperação de capital aos custos de instalação e material, obtém-se o custo anual do gasoduto. Para o hidrogénio e o gás natural, os custos anuais foram de 0,67 M€ para um diâmetro de 300 mm, 0,95 M€ para 400 mm e 1,52 M€ para 500 mm. Estes valores mostram que, à medida que o diâmetro do gasoduto aumenta, os custos anuais também crescem significativamente, refletindo o aumento do volume de material e dos requisitos de instalação. No caso do amoníaco, os custos anuais foram superiores, devido à necessidade de utilizar um aço mais caro e com maior espessura para garantir a segurança e a eficiência no transporte. Os valores obtidos foram de 0,75 M€ para um diâmetro de 300 mm, 1,09 M€ para 400 mm e 1,74 M€ para 500 mm. A diferença nos custos acentua-se com o aumento do diâmetro, o que pode ser atribuído à maior espessura necessária e ao custo mais elevado do material utilizado. O custo anual nivelado pode ser observado na Figura 10.

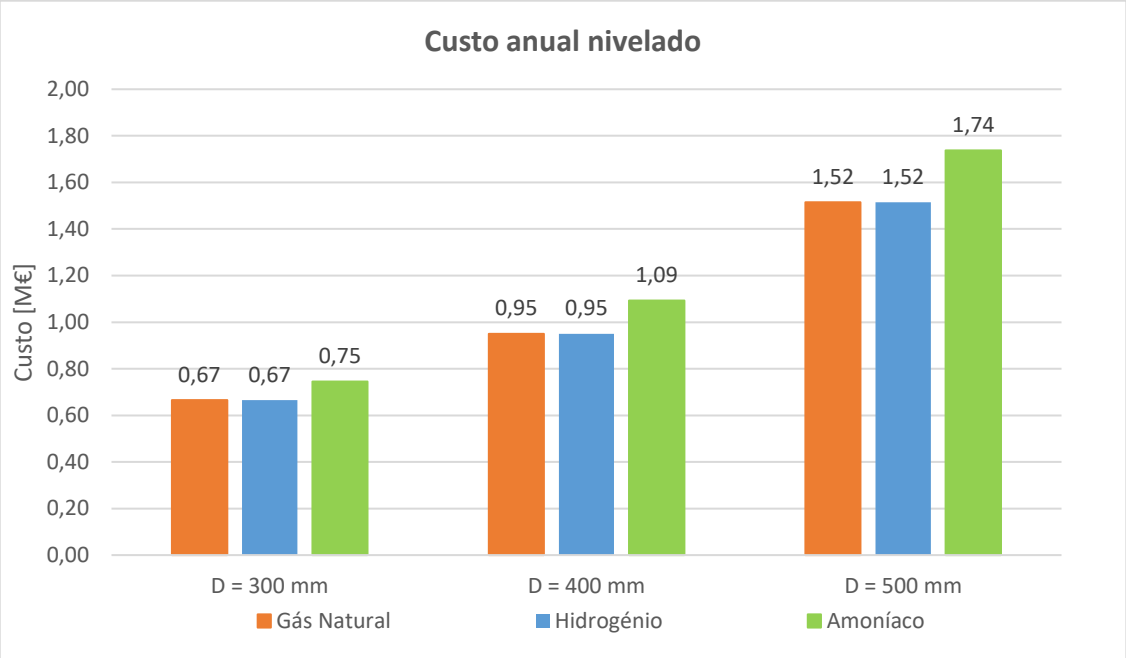

Figura 10 - Custo anual nivelado

Em suma, a análise dos custos com tubagem para o transporte de gás natural, hidrogénio gasoso e amoníaco líquido revelam que as diferenças nos materiais e nos diâmetros utilizados têm um impacto significativo nos custos totais. O uso de aço P265GH para o transporte de amoníaco, devido à sua menor tensão de cedência e maior espessura, resulta em custos consideravelmente mais elevados em comparação com o transporte de gás natural e hidrogénio, que utilizam aço L290. Além disso, os custos aumentam substancialmente com o diâmetro da tubagem, tanto em termos de aquisição de material quanto de instalação, o que se reflete nos custos anuais nivelados ao longo da vida útil do gasoduto. Contudo, é crucial observar que esses resultados são específicos das condições analisadas, e alterações nos parâmetros poderiam modificar significativamente os custos estimados.

4.5. Perdas energéticas na rede energética nacional

As perdas energéticas no transporte de energia elétrica são um ponto crítico, especialmente no contexto atual de transição energética, onde a eficiência e a sustentabilidade são fatores cada vez mais valorizados. Os dados apresentados pela Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos (ERSE) mostram que as perdas totais na rede elétrica em Portugal continental situam-se entre 11% e 13% da energia injetada na rede, correspondendo a perdas entre 110 MJ/s e 130 MJ/s para um fornecimento constante de 1 000 MJ/s. Estas perdas, que incluem tanto a rede de transporte (com perdas de 2% a 3%) quanto a rede de distribuição (com perdas de 9% a 10%), refletem a ineficiência inerente ao sistema elétrico tradicional, especialmente no contexto da distribuição de energia a médias e baixas tensões.

Em comparação, os métodos de transporte de energia através de hidrogénio gasoso, gás natural e amoníaco líquido mostram-se substancialmente mais eficientes. Mesmo o hidrogénio gasoso, que entre os três fluidos apresenta as maiores perdas, com valores variando entre 0,239% e 3,495%, ainda assim demonstra uma maior eficiência em relação ao sistema elétrico, com perdas que variam entre 2,39 MJ/s e 34,95 MJ/s. Este resultado destaca a competitividade do hidrogénio como vetor energético.

O transporte de gás natural, por sua vez, apresenta perdas mais reduzidas, variando de 0,054% a 0,807%, o que corresponde a perdas de 0,54 MJ/s a 8,07 MJ/s. Estes dados sublinham a alta eficiência do gás natural como meio de transporte de energia, fazendo dele uma opção viável e economicamente atrativa, sobretudo em regiões onde a infraestrutura de gasodutos já está estabelecida.

O amoníaco líquido destaca-se como o método com as menores perdas energéticas, com valores percentuais variando de 0,002% a 0,03%, ou seja, entre 0,02 MJ/s e 0,3 MJ/s. A elevada eficiência no transporte de amoníaco deve-se à sua elevada densidade energética e à menor resistência ao escoamento, tornando-o particularmente vantajoso para o transporte em larga escala e em longas distâncias.

A análise comparativa entre o transporte de energia elétrica e o transporte de energia através de hidrogénio, gás natural e amoníaco líquido revela uma vantagem significativa dos métodos alternativos em termos de eficiência energética. A eletricidade, embora essencial e altamente versátil, apresenta desafios inerentes em termos de perdas energéticas, especialmente quando distribuída em redes de média e baixa tensão. Por outro lado, os vetores energéticos como hidrogénio, gás natural e amoníaco oferecem alternativas mais eficientes para o transporte de grandes quantidades de energia, com perdas significativamente menores.

Estes resultados sugerem que, para otimizar a eficiência energética global e reduzir as emissões de gases de efeito estufa associadas à geração de energia, pode ser vantajoso integrar e expandir o uso de vetores energéticos alternativos como parte da infraestrutura energética.

5. Conclusão

5.1. Conclusões finais

A presente dissertação realiza uma análise a eficiência energética e as exigências de energia no transporte de hidrogénio via amoníaco, comparando-o com diferentes fluidos, nomeadamente o gás natural e o hidrogénio gasoso, para tubagens com diferentes diâmetros e condições operacionais. Através do estudo das perdas de carga, potência de compressão, energia despendida por unidade de energia transportada e custos de tubagem, ficou evidente que o transporte de hidrogênio enfrenta desafios significativos, principalmente devido à sua baixa massa volúmica, o que resulta em maiores perdas de carga, elevado trabalho de compressão e elevado consumo de energia, limitando assim a competitividade do hidrogénio gasoso. Por sua vez, o gás natural, embora também apresente desafios, demonstra maior eficiência em termos de custo-benefício, principalmente devido à infraestrutura já estabelecida e menores exigências de compressão. A existência de uma rede de gasodutos bem desenvolvida e a maior densidade energética do gás natural contribuem para uma operação mais eficiente e economicamente viável a curto prazo.

No entanto, o amoníaco destaca-se como a opção mais eficiente, tanto em termos de perdas de carga quanto em relação ao trabalho de compressão necessário para o transporte e á energia gasta por unidade de energia transportada. Mesmo com custos de tubagem mais elevados devido à necessidade de materiais específicos e maior espessura, a alta eficiência no transporte de energia posiciona-o como uma alternativa promissora para o transporte a longas distâncias. Esta eficiência, aliada à sua versatilidade como vetor energético, reforça o seu potencial para integrar-se de forma eficaz na futura infraestrutura energética.

5.2. Trabalhos futuros

Para trabalhos futuros na área do transporte de hidrogénio via amoníaco, existem diversas linhas de pesquisa que podem ser exploradas para aprofundar o conhecimento e a aplicação prática desta tecnologia.

Em primeiro lugar, é essencial focar na investigação e otimização dos processos envolvidos na produção, armazenamento e transporte do amoníaco, com o objetivo de melhorar a eficiência energética global. Isto envolve a exploração de novas tecnologias e métodos que possam reduzir o consumo de energia durante o transporte, aumentando, assim, a quantidade de hidrogénio útil entregue no destino final.

Além da eficiência energética, é fundamental conduzir estudos abrangentes sobre os impactos ambientais do transporte de amoníaco. Esses estudos devem incluir uma análise detalhada do ciclo de vida completo, avaliação das emissões de gases de efeito estufa, e o exame dos potenciais impactos ambientais em caso de fuga, especialmente em ambientes marítimos, comparando com outras formas de transporte de hidrogénio.

A segurança também é uma questão prioritária. O desenvolvimento de estratégias avançadas de gestão de riscos e medidas preventivas deve ser uma área de foco. Isto pode incluir a realização de simulações de cenários de acidente, estudos de fiabilidade dos sistemas, e o desenvolvimento de tecnologias para a deteção precoce de possíveis fugas.

Além disso, análises económicas detalhadas são necessárias para avaliar a viabilidade financeira do transporte de hidrogénio na forma de amoníaco, considerando diferentes cenários e regiões geográficas. Isto implica modelar os custos operacionais, analisar o mercado de preços de hidrogénio e amoníaco, e realizar estudos de viabilidade da infraestrutura necessária.

O desenvolvimento contínuo das tecnologias de transporte também é crucial. Isto inclui a pesquisa de novos materiais para recipientes de armazenamento, a criação de sistemas de compressão mais eficientes, e a implementação de métodos de transporte que sejam mais seguros e sustentáveis.

Por fim, explorar as sinergias entre o transporte de amoníaco e as fontes de energia renovável, como solar e eólica. Isto pode envolver o desenvolvimento de sistemas para a produção de amoníaco verde e a integração com redes elétricas inteligentes, para maximizar o uso de energia renovável durante todo o processo.

Estas áreas de pesquisa não só promoverão avanços significativos na tecnologia de transporte de hidrogénio na forma de amoníaco, mas também contribuirão para uma transição energética global mais sustentável e eficiente.

Referências

[1] F. Dawood, M. Anda, e G. M. Shafiullah, «Hydrogen production for energy: An overview», 7 de Fevereiro de 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.

[2] J. Adolf *et al.*, «Sustainable Mobility through Fuel Cells and H2», Hamburg, 2017. Acedido: 15 de Junho de 2024. [Em linha]. Disponível em: www.shell.de/h2study

[3] M. Aziz, «Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety», *Energies (Basel)*, vol. 14, n. 18, Set. 2021, doi: 10.3390/en14185917.

[4] M. Aziz, «Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation, and safety», 1 de Setembro de 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/en14185917.

[5] Z. Stępień, «A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges», *Energies (Basel)*, vol. 14, n. 20, Out. 2021, doi: 10.3390/en14206504.

[6] W. Gao, Z. Fu, Y. Li, Y. Li, e J. Zou, «Progress of Performance, Emission, and Technical Measures of Hydrogen Fuel Internal-Combustion Engines», 1 de Outubro de 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/en15197401.

[7] Z. Stępień, «A comprehensive overview of hydrogen-fueled internal combustion engines: Achievements and future challenges», 1 de Outubro de 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/en14206504.

[8] V. Negro, M. Noussan, e D. Chiaramonti, «The Potential Role of Ammonia for Hydrogen Storage and Transport: A Critical Review of Challenges and Opportunities», 1 de Setembro de 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/en16176192.

[9] V. Dias, M. Pochet, F. Contino, e H. Jeanmart, «Energy and Economic Costs of Chemical Storage», *Front Mech Eng*, vol. 6, Mai. 2020, doi: 10.3389/fmech.2020.00021.

[10] R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7th. McGraw-Hill.

[11] National Institute for Occupational Safety and Health, «NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards». Acedido: 1 de Junho de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://www.cdc.gov/niosh/npg/default.html

[12] L. Van Hoecke, L. Laffineur, R. Campe, P. Perreault, S. W. Verbruggen, e S. Lenaerts, «Challenges in the use of hydrogen for maritime applications», *Energy Environ Sci*, vol. 14, n. 2, pp. 815–843, Fev. 2021, doi: 10.1039/d0ee01545h.

[13] I. Rolo, V. A. F. Costa, e F. P. Brito, «Hydrogen-Based Energy Systems: Current Technology Development Status, Opportunities and Challenges», *Energies (Basel)*, vol. 17, n. 1, p. 180, Dez. 2023, doi: 10.3390/en17010180.

[14] F. Ustolin, N. Paltrinieri, e F. Berto, «Loss of integrity of hydrogen technologies: A critical review», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, n. 43, pp. 23809–23840, Set. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.021.

[15] E. Spatolisano, L. A. Pellegrini, A. R. de Angelis, S. Cattaneo, e E. Roccaro, «Ammonia as a Carbon-Free Energy Carrier: NH3 Cracking to H2», *Ind Eng Chem Res*, vol. 62, n. 28, pp. 10813–10827, Jul. 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.3c01419.

[16] Y. Kojima, «Safety of ammonia as a hydrogen energy carrier», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 50, pp. 732–739, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.213.

[17] M. Amin *et al.*, «Hydrogen production through renewable and non-renewable energy processes and their impact on climate change», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 77, pp. 33112–33134, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.172.

[18] K. Chau, A. Djire, e F. Khan, «Review and analysis of the hydrogen production technologies from a safety perspective», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 29, pp. 13990–14007, Fev. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.127.

[19] J. Suer, M. Traverso, e N. Jäger, «Carbon Footprint Assessment of Hydrogen and Steel», *Energies (Basel)*, vol. 15, n. 24, Dez. 2022, doi: 10.3390/en15249468.

[20] R. Yukesh Kannah *et al.*, «Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review», *Bioresour Technol*, vol. 319, Set. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124175.

[21] N. Rambhujun *et al.*, «Renewable hydrogen for the chemical industry», *MRS Energy and Sustainability*, vol. 7, n. 1, Dez. 2020, doi: 10.1557/mre.2020.33.

[22] H. H. Cho, V. Strezov, e T. J. Evans, «A review on global warming potential, challenges and opportunities of renewable hydrogen production technologies», *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 35, Abr. 2023, doi: 10.1016/j.susmat.2023.e00567.

[23] W. Liu, H. Zuo, J. Wang, Q. Xue, B. Ren, e F. Yang, «The production and application of hydrogen in steel industry», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, n. 17, pp. 10548–10569, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.123.

[24] S. E. Hosseini e M. A. Wahid, «Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy», *Int J Energy Res*, vol. 44, n. 6, pp. 4110–4131, Mai. 2020, doi: 10.1002/er.4930.

[25] E. Pervaiz, M. Ali, M. A. Abbasi, T. Noor, Z. Said, e H. Alawadhi, «Unfolding essence of nanoscience for improved water splitting hydrogen generation in the light of newly emergent nanocatalysts», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 63, pp. 26915–26955, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.060.

[26] O. Oruc e I. Dincer, «Assessing the potential of thermochemical water splitting cycles: A bridge towards for clean and sustainable hydrogen generation», *Fuel*, vol. 286, Fev. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119325.

[27] S. S. Ravi e M. Aziz, «Clean hydrogen for mobility – Quo vadis?», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 47, pp. 20632–20661, Abr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.158.

[28] E. I. Epelle *et al.*, «A comprehensive review of hydrogen production and storage: A focus on the role of nanomaterials», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 47, pp. 20398–20431, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.227.

[29] V. Vodovozov, Z. Raud, e E. Petlenkov, «Review of Energy Challenges and Horizons of Hydrogen City Buses», *Energies (Basel)*, vol. 15, n. 19, Set. 2022, doi: 10.3390/en15196945.

[30] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, e D. Hissel, «Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 146, Ago. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111180.

[31] E. C. Okonkwo, M. Al-Breiki, Y. Bicer, e T. Al-Ansari, «Sustainable hydrogen roadmap: A holistic review and decision-making methodology for production, utilisation and exportation using Qatar as a case study», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, n. 72, pp. 35525–35549, Out. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.111.

[32] B. E. Lebrouhi, J. J. Djoupo, B. Lamrani, K. Benabdelaziz, e T. Kousksou, «Global hydrogen development - A technological and geopolitical overview», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 11, pp. 7016–7048, Fev. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.076.

[33] R. L. Germscheidt *et al.*, «Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050», *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 2, n. 10, Out. 2021, doi: 10.1002/aesr.202100093.

[34] F. Elmanakhly, A. DaCosta, B. Berry, R. Stasko, M. Fowler, e X. Y. Wu, «Hydrogen economy transition plan: A case study on Ontario», *AIMS Energy*, vol. 9, n. 4, pp. 775–811, Jun. 2021, doi: 10.3934/ENERGY.2021036.

[35] C. Smith, A. K. Hill, e L. Torrente-Murciano, «Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape», *Energy Environ Sci*, vol. 13, n. 2, pp. 331–344, Fev. 2020, doi: 10.1039/c9ee02873k.

[36] R. Lan, J. T. S. Irvine, e S. Tao, «Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, n. 2, pp. 1482–1494, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.004.

[37] F. B. Juangsa, A. R. Irhamna, e M. Aziz, «Production of ammonia as potential hydrogen carrier: Review on thermochemical and electrochemical processes», *International Jornal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n. 14455–14477, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.214.

[38] F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, e G. Ertl, «Ruthenium catalysts for ammonia synthesis at high pressures: Preparation, characterization, and power-law kinetics», *Appl Catal A Gen*, vol. 151, pp. 443–460, 1997.

[39] Y. Bicer, I. Dincer, C. Zamfirescu, G. Vezina, e F. Raso, «Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods», *J Clean Prod*, vol. 135, pp. 1379–1395, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.07.023.

[40] A. Buttler e H. Spliethoff, «Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 2440–2454, Fev. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.003.

[41] G. Cinti, D. Frattini, E. Jannelli, U. Desideri, e G. Bidini, «Coupling Solid Oxide Electrolyser (SOE) and ammonia production plant», *Appl Energy*, vol. 192, pp. 466–476, Set. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.09.026.

[42] R. Zhao *et al.*, «Recent progress in the electrochemical ammonia synthesis under ambient conditions», *EnergyChem*, vol. 1, n. 2, p. 100011, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.enchem.2019.100011.

[43] F. B. Juangsa e M. Aziz, «Integrated system of thermochemical cycle of ammonia, nitrogen production, and power generation», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, n. 33, pp. 17525–17534, Mai. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.110.

[44] J. P. Murray, A. Steinfeld, e E. A. Fletcher, «Metals, Nitrites, and Carbides via Solar Carbothermal Reduction of Metal Oxides», *Energy*, vol. 20, n. 7, pp. 695–704, Dez. 1995, doi: 10.1016/0360-5442(95)00032-C.

[45] R. Michalsky, P. H. Pfromm, e A. Steinfeld, «Rational design of metal nitride redox materials for solar-driven ammonia synthesis», *Interface Focus*, vol. 5, n. 3, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1098/rsfs.2014.0084.

[46] B. E. Smith, «Structure. Nitrogenase reveals its inner secrets.», *Science (1979)*, vol. 297, n. 5587, Set. 2002, doi: 10.1126/science.1076659.

[47] M. Appl, *Ammonia: Principles and Industrial Practice*, 1st. Weinheim: WILEY-VCH, 1999.

[48] J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, e W. Winiwarter, «How a century of ammonia synthesis changed the world», *Nat Geosci*, vol. 1, pp. 636–639, Set. 2008, doi: 10.1038/ngeo325.

[49] M. A. Shipman e M. D. Symes, «Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources», *Catal Today*, vol. 286, pp. 57–68, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.05.008.

[50] B. H. R. Suryanto *et al.*, «MoS 2 Polymorphic Engineering Enhances Selectivity in the Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia», *ACS Energy Lett*, vol. 4, n. 2, pp. 430–435, Fev. 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.8b02257.

[51] S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Munnings, e M. Dolan, «Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media», *ACS Publications*, vol. 5, n. 11, pp. 10231–10239, Set. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02219.

[52] L. Stuart, C. Baochen, W. Baohui, L. Fang-Fang, L. Jason, e L. Shuzhi, «RETRACTED: Ammonia synthesis by N2 and steam electrolysis in molten hydroxide suspensions of nanoscale Fe2O3», *Science (1979)*, vol. 345, n. 6197, pp. 637–640, Ago. 2014, doi: 10.1126/science.1254234.

[53] I. Garagounis, V. Kyriakou, A. Skodra, E. Vasileiou, e M. Stoukides, «Electrochemical synthesis of ammonia in solid electrolyte cells», *Front Energy Res*, vol. 2, Jan. 2014, doi: 10.3389/fenrg.2014.00001.

[54] V. Kyriakou, I. Garagounis, E. Vasileiou, A. Vourros, e M. Stoukides, «Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia», *Catal Today*, vol. 286, pp. 2–13, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.06.014.

[55] J. G. Chen *et al.*, «Beyond fossil fuel–driven nitrogen transformations», *Science (1979)*, vol. 360, n. 6391, Mai. 2018, doi: 10.1126/science.aar6611.

[56] J. ’Fuentes e D. ’Santos, «Technical and Economic Viability of Underground Hydrogen Storage», *Hydrogen*, vol. 4, n. 4, pp. 975–1000, Nov. 2023.

[57] T. Amirthan e M. S. A. Perera, «The role of storage systems in hydrogen economy: A review», 1 de Dezembro de 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jngse.2022.104843.

[58] A. Małachowska, N. Łukasik, J. Mioduska, e J. Gębicki, «Hydrogen Storage in Geological Formations—The Potential of Salt Caverns», *Energies (Basel)*, vol. 15, n. 14, Jul. 2022, doi: 10.3390/en15145038.

[59] C. Sambo, A. Dudun, S. A. Samuel, P. Esenenjor, N. S. Muhammed, e B. Haq, «A review on worldwide underground hydrogen storage operating and potential fields», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 54, pp. 22840–22880, Mai. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.126.

[60] N. S. Muhammed, B. Haq, D. Al Shehri, A. Al-Ahmed, M. M. Rahman, e E. Zaman, «A review on underground hydrogen storage: Insight into geological sites, influencing factors and future outlook», *Energy Reports*, vol. 8, pp. 461–499, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2021.12.002.

[61] R. L. Wallace, Z. Cai, H. Zhang, K. Zhang, e C. Guo, «Utility-scale subsurface hydrogen storage: UK perspectives and technology», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, n. 49, pp. 25137–25159, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.034.

[62] T. Amirthan e M. S. A. Perera, «The role of storage systems in hydrogen economy: A review», *J Nat Gas Sci Eng*, vol. 108, Dez. 2022, doi: 10.1016/j.jngse.2022.104843.

[63] M. R. Usman, «Hydrogen storage methods: Review and current status», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 167, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112743.

[64] H. Barthelemy, M. Weber, e F. Barbier, «Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, n. 11, pp. 7254–7262, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.178.

[65] P. Prachi R., W. Mahesh M., e G. Aneesh C., «A Review on Solid State Hydrogen Storage Material», *Advances in Energy and Power*, vol. 4, n. 2, pp. 11–22, Jun. 2016, doi: 10.13189/aep.2016.040202.

[66] K. Gandhi, D. K. Dixit, e B. K. Dixit, «Hydrogen desorption energies of Aluminum hydride (AlnH 3n) clusters», *Physica B Condens Matter*, vol. 405, n. 15, pp. 3075–3081, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.04.069.

[67] I. P. Jain, C. Lal, e A. Jain, «Hydrogen storage in Mg: A most promising material», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, n. 10, pp. 5133–5144, Mai. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.08.088.

[68] M. Taube, D. W. T. Rippin, D. L. Cresswell, e W. Knecht~, «A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides», 1983.
[69] T. He, Q. Pei, e P. Chen, «Liquid organic hydrogen carriers», 1 de Setembro de 2015, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2015.08.007.
[70] Q. L. Zhu e Q. Xu, «Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage», *Energy Environ Sci*, vol. 8, n. 2, pp. 478–512, Fev. 2015, doi: 10.1039/c4ee03690e.
[71] M. R. Usman e D. L. Cresswell, «Options for on-board use of hydrogen based on the methylcyclohexane- toluene-hydrogen system», *Int J Green Energy*, vol. 10, n. 2, pp. 177–189, Jan. 2013, doi: 10.1080/15435075.2011.647168.
[72] A. Moores, M. Poyatos, Y. Luo, e R. H. Crabtree, «Catalysed low temperature H2 release from nitrogen heterocycles», *New Journal of Chemistry*, vol. 30, n. 11, pp. 1675–1678, 2006, doi: 10.1039/b608914c.
[73] H. Shuang *et al.*, «Catalytic dehydrogenation of hydrogen-rich liquid organic hydrogen carriers by palladium oxide supported on activated carbon», *Fuel*, vol. 275, Set. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117896.
[74] N. Brückner *et al.*, «Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems», *ChemSusChem*, vol. 7, n. 1, pp. 229–235, 2014, doi: 10.1002/cssc.201300426.
[75] K. Müller, R. Aslam, A. Fischer, K. Stark, P. Wasserscheid, e W. Arlt, «Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, n. 47, pp. 22097–22103, Dez. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.196.
[76] P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, e S. Y. Liu, «Hydrogen storage by boron-nitrogen heterocycles: A simple route for spent fuel regeneration», *J Am Chem Soc*, vol. 132, n. 10, pp. 3289–3291, Mar. 2010, doi: 10.1021/ja9106622.
[77] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, e T. Vegge, «Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities», *J Mater Chem*, vol. 18, n. 20, pp. 2304–2310, 2008, doi: 10.1039/b720020j.
[78] K. H. R. Rouwenhorst, A. G. J. Van der Ham, G. Mul, e S. R. A. Kersten, «Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 114, Out. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109339.
[79] M. Yang, R. Hunger, S. Berrettoni, B. Sprecher, e B. Wang, «A review of hydrogen storage and transport technologies», *Clean Energy*, vol. 7, n. 1, pp. 190–216, Fev. 2023, doi: 10.1093/ce/zkad021.
[80] M. Cooper e G. G. Botte, «Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate», *J Electrochem Soc*, vol. 153, n. 10, p. A1894, 2006, doi: 10.1149/1.2240037.
[81] E. P. Bonnin, E. J. Biddinger, e G. G. Botte, «Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents», *J Power Sources*, vol. 182, n. 1, pp. 284–290, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.046.
[82] B. K. Boggs e G. G. Botte, «Optimization of Pt-Ir on carbon fiber paper for the electro-oxidation of ammonia in alkaline media», *Electrochim Acta*, vol. 55, n. 19, pp. 5287–5293, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.04.040.
[83] L. G. J. Van Der Ham, H. Van Den Berg, A. Benneker, G. Simmelink, J. Timmer, e S. Van Weerden, «Hydrogenation of carbon dioxide for methanol production», *Chem Eng Trans*, vol. 29, pp. 181–186, 2012, doi: 10.3303/CET1229031.

[84] A. Goeppert, M. Czaun, J. P. Jones, G. K. Surya Prakash, e G. A. Olah, «Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop», *Chem Soc Rev*, vol. 43, n. 23, pp. 7995–8048, Dez. 2014, doi: 10.1039/c4cs00122b.

[85] J. Andersson e S. Grönkvist, «Large-scale storage of hydrogen», 3 de Maio de 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.

[86] M. C. Galassi, D. Baraldi, B. Acosta Iborra, e P. Moretto, «CFD analysis of fast filling scenarios for 70 MPa hydrogen type IV tanks», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, n. 8, pp. 6886–6892, Abr. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.041.

[87] M. Reuß, P. Dimos, A. Léon, T. Grube, M. Robinius, e D. Stolten, «Hydrogen road transport analysis in the energy system: A case study for germany through 2050», *Energies (Basel)*, vol. 14, n. 11, Jun. 2021, doi: 10.3390/en14113166.

[88] M. Yang, R. Hunger, S. Berrettoni, B. Sprecher, e B. Wang, «A review of hydrogen storage and transport technologies», *Clean Energy*, vol. 7, n. 1, pp. 190–216, Fev. 2023, doi: 10.1093/ce/zkad021.

[89] Global Energy Ventures Ltd., «ASX ANNOUNCEMENT, GEV scoping study delivers zero emisson supply chain for green hydrogen», Claremont, Mar. 2021. Acedido: 4 de Julho de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://buyhydrogen.com.au/wp-content/uploads/2021/04/H2-Supply-Chain-Scoping-Study-Issued-GEV-210301.pdf

[90] Hydrogen Council e McKinsey & Company, «Hydrogen Insights: A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness», Fev. 2021. [Em linha]. Disponível em: www.hydrogencouncil.com.

[91] ALFA LAVAL, HAFNIA, HALDOR TOPSØE, VESTAS, e SIEMENS GAMESA, «Ammonfuel: an Industrial View of Ammonia as a Marine Fuel.», 2020. Acedido: 4 de Julho de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://hafniabw.com/wp-content/uploads/2020/08/Ammonfuel-Report-an-industrial-view-of-ammonia-as-a-marine-fuel.pdf

[92] IRENA, *Global Hydrogen Trade to Meet the 1.5 °C Climate Goal: Part II - Technology Review of Hydrogen Carriers.* 2022. [Em linha]. Disponível em: www.irena.org/publications

[93] European Hydrogen Backbone, «Implementation Roadmap - Cross Border Projects and Costs Update», Buxelles, Nov. 2023. Acedido: 7 de Março de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://ehb.eu/files/downloads/EHB-2023-Implementation-Roadmap-Part-1.pdf

[94] Equinor, «H2H Saltend The first step to a Zero Carbon Humber». Acedido: 20 de Junho de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://www.equinor.com/content/dam/statoil/image/equinor-images/h2h-saltend/equinor-H2H-saltend-brochure-2020.pdf

[95] Wales & West Utilities, «Building the pipeline to net zero in South Wales», 2022. Acedido: 12 de Junho de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://www.wwutilities.co.uk/media/5323/wwu-hyline-public-report.pdf

[96] I. A. Gondal, «12 - Hydrogen transportation by pipelines», em *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure*, 1st., vol. 2, R. B. Gupta, A. Basile, e T. N. Veziroğlu, Eds., Woodhead Publishing, 2016, 12, pp. 301–322. doi: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00012-2.

[97] C. Tsiklios, M. Hermesmann, e T. E. Müller, «Hydrogen transport in large-scale transmission pipeline networks: Thermodynamic and environmental assessment of repurposed and new pipeline configurations», *Appl Energy*, vol. 327, n. 120097, Dez. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.120097.

[98] M. Weber e J. Perrin, «Hydrogen Transport and Distribution», em *Hydrogen Technology: Mobile and Portable Applications*, A. Léon, Ed., Springer Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 129–149. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-540-69925-5_4.

[99] S. K. Sharma e S. Maheshwari, «A review on welding of high strength oil and gas pipeline steels», *J Nat Gas Sci Eng*, vol. 38, pp. 203–217, Dez. 2017, doi: 10.1016/j.jngse.2016.12.039.

[100] K. Xu, «Hydrogen embrittlement of carbon steels and their welds», em *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes*, Elsevier Ltd., 2012, pp. 526–561. doi: 10.1533/9780857093899.3.526.

[101] M. A. Mohtadi-Bonab e H. Ghesmati-Kucheki, «Important Factors on the Failure of Pipeline Steels with Focus on Hydrogen Induced Cracks and Improvement of Their Resistance: Review Paper», *Metals and Materials International*, vol. 25, n. 5, pp. 1109–1134, Set. 2019, doi: 10.1007/s12540-019-00266-7.

[102] M. R. Louthan, G. R. Caskey, J. A. Donovan, e D. E. R_Awl, «Hydrogen Embrittlement of Metals*», *Materials Science and Engineering*, vol. 10, pp. 357–368, 1972.

[103] D. Stolten e B. Emonts, *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems, and Technology*, vol. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. doi: 10.1002/9783527674268.

[104] U. F. Cardella, «Large-scale hydrogen liquefaction under the aspect of economic viability», Institute of Plant and Process Technology of the Technical University Munich, Munich, 2018.

[105] G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, e V. Fierro, «Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications», 1 de Março de 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2018.11.028.

[106] G. Parks, R. Boyd, J. Cornish, R. Remick, e I. Review Panel, «Hydrogen Station Compression, Storage, and Dispensing Technical Status and Costs: Systems Integration», 2020. [Em linha]. Disponível em: http://www.osti.gov/bridge

[107] Inc. Varigas Research, *Compressed Air Systems: A Guidebook on Energy and Cost Savings*. Maryland: USDE, 1984. doi: DE84008802.

[108] M. Stewart, «8 - Dynamic compressors», em *Surface Production Operations*, vol. 4, Elsevier, 2019, pp. 527–653. doi: 10.1016/b978-0-12-809895-0.00008-9.

[109] H. Noordende, G. Tubben, K. Rouwenhorst, e M. Fruytier, «Clean Ammonia Roadmap», Amersfoort, Jan. 2024. Acedido: 20 de Julho de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://ispt.eu/publications/clean-ammonia-roadmap-public-report/

[110] A. Cavalcanti, «Análise da viabilidade técnica do transporte de amônia em oleodutos», Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021. Acedido: 27 de Maio de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=53569@1

[111] Tricon Steel & Alloys, «ASTM A333 Grade 6 Pipe». Acedido: 15 de Agosto de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://www.triconsteels.com/products/pipes/carbon-steel/astm-a33-grade-6-pipe.html#specification

[112] J. L. Mora-Mendoza, M. J. Hernández-Gayosso, D. A. Morales-Serrat, O. Roque-Oms, D. A. Del Angel, e G. Zavala-Olivares, «Evaluation of Stress Corrosion Cracking Damage to an API 5L X52 Pipeline Transporting Ammonia: A Case Study», *Materials Sciences and Applications*, vol. 07, n. 10, pp. 610–622, 2016, doi: 10.4236/msa.2016.710050.

[113] O. Elishav *et al.*, «Progress and Prospective of Nitrogen-Based Alternative Fuels», *Chem Rev*, vol. 120, n. 12, pp. 5352–5436, Jun. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00538.

[114] Fertilizers Europe, «Guidance for Inspection of and Leak Detection in Liquid Ammonia Pipelines», *Fertilizers Europe*, n. 2013, 2008. Acedido: 21 de Julho de 2024. [Em linha].

Disponível em: https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2019/08/Guidance_for_inspection_of_and_leak_detection_in_liquid_ammonia_pipelines_FINAL_01.pdf

[115] I. J. Karassik, J. P. Messina, P. Cooper, e C. C. Heald, *Pump Handbook*, 4th. ed. McGraw Hill, 2008.

[116] J. Moszczyńska, X. Liu, e M. Wiśniewski, «Green Hydrogen Production through Ammonia Decomposition Using Non-Thermal Plasma», *Int J Mol Sci*, vol. 24, n. 18, Set. 2023, doi: 10.3390/ijms241814397.

[117] Ž. Ponikvar, B. Likozar, e S. Gyergyek, «Electrification of Catalytic Ammonia Production and Decomposition Reactions: From Resistance, Induction, and Dielectric Reactor Heating to Electrolysis», *ACS Appl Energy Mater*, vol. 5, pp. 5457–5472, Mai. 2022, doi: 10.1021/acsaem.1c03045.

[118] W. Wang, J. M. Herreros, A. Tsolakis, e A. P. E. York, «Ammonia as hydrogen carrier for transportation; Investigation of the ammonia exhaust gas fuel reforming», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 38, n. 23, pp. 9907–9917, Ago. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.144.

[119] L. C. Caballero, N. E. Thornburg, e M. M. Nigra, «Catalytic ammonia reforming: alternative routes to net-zero-carbon hydrogen and fuel», *Chem Sci*, vol. 13, Out. 2022, doi: 10.1039/d2sc04672e.

[120] K. Nagaoka *et al.*, «Carbon-free H2 production from ammonia triggered at room temperature with an acidic RuO2/γ-Al2O3 catalyst», *Sci Adv*, Abr. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1602747.

[121] J. H. Kim, D. H. Um, e O. C. Kwon, «Hydrogen production from burning and reforming of ammonia in a microreforming system», *Energy Convers Manag*, vol. 56, pp. 184–191, Abr. 2012, doi: 10.1016/j.enconman.2011.12.005.

[122] D. Nikolic, A. Giovanoglou, M. C. Georgiadis, e E. S. Kikkinides, «Hydrogen Purification By Pressure Swing Adsorption».

[123] G. Q. Lu *et al.*, «Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective», *J Colloid Interface Sci*, vol. 314, n. 2, pp. 589–603, Out. 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2007.05.067.

[124] P. J. Pritchard, *Introduction to Fluid Mechanics*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2011.

[125] F. M. White, *Fluid Mechanics*, 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

[126] P. J. Pritchard e J. C. Leylegian, *Introduction to Fluid Mechanics*, 8th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

[127] M. Cebrián, «Feasibility assessment of hydrogen distribution», Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2021. Acedido: 19 de Agosto de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://scholar.tecnico.ulisboa.pt/api/records/Bw5Jf5Rl37eR2t-MtBvTTEYCFSg8hg6YSbZ4/file/b2650435380863ede2a66d89b8e30e4c8e978f9a5d2106ae94a6d1a0c6d65af0.pdf

[128] E. Shashi. Menon, *Gas Pipeline Hydraulics*, 1st. New York: Taylor & Francis, 2005.

[129] M. Penev, J. Zuboy, e C. Hunter, «Economic analysis of a high-pressure urban pipeline concept (HyLine) for delivering hydrogen to retail fueling stations», *Transp Res D Transp Environ*, vol. 77, pp. 92–105, Dez. 2019, doi: 10.1016/j.trd.2019.10.005.

[130] M. Hurskainen e J. Ihonen, «Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, n. 56, pp. 32098–32112, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.186.

[131] A. Eusébio, «Estudo de perdas na rede de baixa tensão e possibilidade de redução», Sistemas Elétricos de Energia, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2017. Acedido: 19 de Agosto de 2024. [Em linha]. Disponível em:

https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/11365/1/DM_AndreEusebio_2017_MEESE.pdf

[132] S. A. REN - Rede Eléctrica Nacional, «Caracterização da Rede Nacional de Transporte Para Efeitos de Acesso à Rede: Situação a 31 de Dezembro de 2023», Mar. 2024. Acedido: 15 de Junho de 2024. [Em linha]. Disponível em: https://mercado.ren.pt/PT/Electr/AcessoRedes/AcessoRNT/CaractRNT

Declaração de Integridade

Declaro ter conduzido este trabalho académico com integridade. Não plagiei ou apliquei qualquer forma de uso indevido de informações ou falsificação de resultados ao longo do processo que levou à sua elaboração.

Declaro que o trabalho apresentado neste documento é original e de minha autoria, não tendo sido utilizado anteriormente para nenhum outro fim.

Declaro ainda que tenho pleno conhecimento do Código de Conduta Ética do P.PORTO.

NOME: Francisco Veloso Reis

ISEP, Porto, 04 de setembro de 2024