

Análise comparativa dos parâmetros técnicos da amônia e o do metanol como portadores de hidrogênio

Sofia Paoli^{1,2}, Kalyne Brito^{1,3}, José Vinícius Freitas², Thereza Aquino^{1,4}

¹ Grupo de Estudos do Setor Elétrico (GESEL/UFRJ), sofiapaoli@cear.ufpb.br

² Centro de Energias Alternativas e Renováveis, UFPB, jose.freitas@cear.ufpb.br,

³ Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, kalyne.brito@gesel.ie.ufrj.br

⁴ Departamento de Engenharia Industrial, Escola Politécnica, UFRJ, taquino@poli.ufrj.br

Resumo:

O sucesso do desenvolvimento do mercado de hidrogênio depende do desenvolvimento de tecnologias, que viabilizem o transporte e o armazenamento seguro de hidrogênio por longas distâncias. O hidrogênio possui uma baixa densidade sob condições ambientais e a sua dispersão ocorre facilmente por ser mais leve que o ar. Por estas características, normalmente, o hidrogênio é liquefeito ou comprimido para garantir a segurança do seu armazenamento e transporte. A liquefação do hidrogênio, embora aumente a sua densidade energética, requer temperaturas muito baixas, aproximadamente -253°C , demandando o uso significativo de energia. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi comparar as características técnicas do metanol, amônia e do hidrogênio líquido e identificar qual a forma mais viável para o transporte e o armazenamento do hidrogênio. Para isto foi realizada uma revisão bibliográfica para a seleção dos parâmetros técnicos a serem analisados. A amônia e o metanol têm alta densidade volumétrica, sendo capazes de transportar grandes quantidades de energia em menor volume comparado ao hidrogênio líquido. Comparada ao metanol, a amônia tem maior teor de hidrogênio e maiores perdas termodinâmicas na sua cadeia. Em ambos os casos questões ambientais devem ser consideradas, devido ao potencial de emissões de óxidos de nitrogênio e CO_2 . A questão econômica é um parâmetro importante para avaliar a alternativa mais adequada para armazenar hidrogênio e deve ser considerada em trabalhos futuros.

Palavras-chaves: Portadores de Hidrogênio; Hidrogênio Líquido; Amônia; Metanol.

1. Introdução

O hidrogênio verde é um vetor energético com potencial para garantir o cumprimento das metas estabelecidas no Acordo de Paris e atingir o *net zero*. Este vetor tem um ampla aplicação industrial podendo garantir a descarbonização dos diferentes setores da economia, especialmente, os de difícil eletrificação, como indústria química e o transporte pesado. Além disso, o Hydrogen Council aponta que o hidrogênio também pode ser utilizado para armazenamento de energia, integrando as fontes renováveis. Tendo em vista o seu enorme potencial para

mitigar os impactos das mudanças climáticas, pelo menos 25 países já anunciaram suas estratégias nacionais para o desenvolvimento desse mercado (IEA, 2022; HYDROGEN COUNCIL, 2017). O principal objetivo das estratégias é a descarbonização da economia, no entanto, também estabelecem objetivos específicos, que levam em conta os interesses e as características locais. Através das suas estratégias para o hidrogênio, países com recursos energéticos renováveis se posicionaram como futuros exportadores de hidrogênio e os países com menos disponibilidades desses recursos se posicionaram como importadores, estabelecendo, assim, o interesse em desenvolver um mercado global de hidrogênio.

O sucesso do desenvolvimento desse mercado emergente requer o desenvolvimento de tecnologias, que viabilizem o transporte e o armazenamento seguro de hidrogênio por longas distâncias. O hidrogênio possui uma baixa densidade sob condições ambientais ($0,08375 \text{ kg/m}^3$) e a sua dispersão ocorre facilmente por ser mais leve que o ar, além disso, é uma substância altamente inflamável, tem baixa viscosidade dinâmica, o que pode resultar em perdas de gás durante o armazenamento (OIES, 2023; PAWELCZYK, *et al.*, 2022)

Por estas características, normalmente, o hidrogênio é liquefeito ou comprimido para garantir a segurança do seu armazenamento e transporte. A liquefação do hidrogênio, embora aumente a sua densidade energética, requer temperaturas muito baixas, aproximadamente -253°C , demandando o uso significativo de energia (OIES, 2022). Melhorar a capacidade do hidrogênio ser armazenado e transportado de forma segura, pode exigir a sua conversão em outras substâncias, que seriam mais fáceis de serem manuseadas e com uma maior densidade volumétrica de hidrogênio. De modo geral, o armazenamento do hidrogênio na forma líquida ou gasosa, como hidrocarbonetos sintéticos, hidretos químicos, transportadores líquidos orgânicos, hidretos metálicos e materiais porosos são as principais formas de armazenamento do hidrogênio. No entanto, o uso da amônia e do metanol como portadores de hidrogênio tem atraído um interesse particular (OIES, 2022, 2023; IRENA, 2022a, ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022; CUI, AZIZ, 2023).

Os processos de síntese de metanol e da amônia são processos bem estabelecidos, além disso, possuem maior densidade energética comparado ao hidrogênio líquido, possibilitando o armazenamento de maior quantidade de energia em um volume menor. A amônia e o metanol podem ser transportados em larga escala com ferramentas de armazenamento e transporte comercializadas. Na temperatura ambiente, o metanol se encontra na fase líquida, tornando-o mais seguro de ser transportado. Com o uso do metanol e da amônia como portadores de hidrogênio, o risco de acidentes é menor, pois são menos inflamáveis do que o hidrogênio. Esses dois produtos químicos podem ser armazenados em tanques ou recipientes semelhantes aos usados para outros combustíveis, ou seja, não requerem os tanques de armazenamento de alta pressão necessários para o hidrogênio gasoso. Além disso, ambos podem ser reconvertidos em hidrogênio (CUI, AZIZ, 2023).

Neste contexto, o objetivo deste artigo é comparar as características técnicas do metanol, amônia e do hidrogênio líquido para analisar qual a forma mais viável para o transporte e o armazenamento do hidrogênio. Para isto o artigo foi dividido em 4 seções além desta. A Seção 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre as características técnicas do hidrogênio líquido, da amônia e do metanol, a Seção 3 apresenta a metodologia utilizada no trabalho, as seções 4 e 5 apresentam os resultados, discussões e as conclusões do artigo.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Amônia

Os processos de produção, armazenamento e transporte de amônia (NH_3) fazem parte de uma infraestrutura bem estabelecida de comércio internacional, com décadas de experiência e produção em larga escala anual. A alta maturidade tecnológica se deve ao seu uso como matéria-prima para fertilizantes, em cerca de 85% de toda a amônia produzida. Outros usos industriais incluem vários produtos, como fibras, plásticos, revestimentos e resinas. Dessa forma, a amônia pode ser usada como matéria-prima para fertilizantes e produtos químicos, como combustível ou transformada de volta para hidrogênio através da decomposição (YAPICIOGLU, DINCER, 2019). O aproveitamento da amônia para o transporte marítimo, geração e armazenamento de energia têm crescido nos últimos anos, devido aos esforços internacionais em substituir combustíveis fósseis por verdes. De fato, a amônia é um combustível versátil para ser utilizado em motores de combustão interna, turbinas a gás, fornos industriais, grupos geradores e células de combustível (IRENA, 2022). Todavia, usos finais relacionados à energia constituem apenas 1% dos usos da amônia, de forma que a instauração desta indústria requer uma expansão intensificada (Yüzbaşıoğlu et al, 2022).

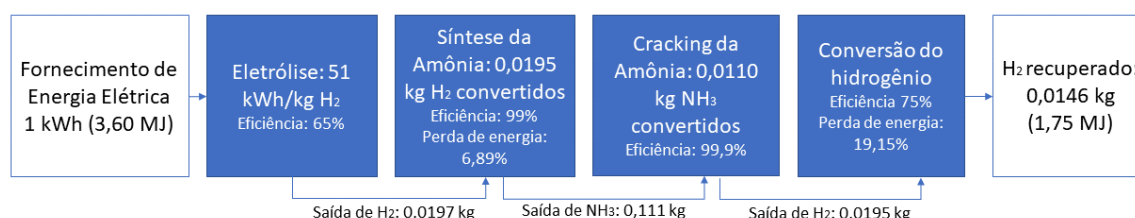
Para a produção de amônia, é necessário a formação de hidrogênio, cuja geração pode ser dada a partir de combustíveis fósseis ou fontes de energias renováveis. De acordo com a IRENA (2022), a produção anual de amônia é de cerca 183 Mt, a qual foi gerada a partir de gás natural (72%), carvão (22%), nafta e óleo. Por outro lado, em 2021, a geração de amônia verde - produzida a partir de hidrogênio renovável - totalizou menos de 0.02 Mt (IRENA, 2022b).

Embora existam diversas formas de produção, a síntese de amônia pelo processo de Haber-Bosch é a mais comum. Nesta reação, hidrogênio e nitrogênio reagem entre si, numa proporção de 3:1, em um processo exotérmico. A amônia produzida se encontra em uma faixa de temperatura e pressão de cerca de 450°C a 600°C e 100 a 250 bar, respectivamente. Na Eq. 1 é possível analisar a reação do processo Haber-Bosch (YAPICIOGLU, DINCER, 2019).



Todos os processos envolvidos na produção de amônia requerem energia. A compressão do hidrogênio requer 4,32 MJ/kgH₂ e 51 kWh/kgH₂; a produção de nitrogênio requer 265 kWh/kg de nitrogênio. A síntese da amônia requer 600 kWh/t de amônia com uma eficiência de 99% (Saygin et al, 2023) e uma perda de energia em 6,89% (Cui, Aziz, 2023), enquanto as etapas finais de craqueamento e purificação requerem 0,4 kWh/kg de amônia. Todavia, a eficiência da reconversão é de apenas 75% (Saygin et al, 2023) e há uma perda de energia de 19,15% (Cui, Aziz, 2023). Podem-se observar a eficiência ao longo do processo e a quantidade de produto gerado em cada etapa na Figura 1 .

Figura 1. Eficiência das etapas



Fonte: Adaptado de Saygin et al (2023) e Cui, Aziz (2023)

Quando líquida, a amônia tem uma densidade energética de 3,50 kWh/l¹ e contém 17,5 wt%² de hidrogênio, valor relativamente alto quando comparado a outras opções de carreadores (Oxford, 2020). A amônia é menos inflamável que o hidrogênio devido à sua alta temperatura de auto-ignição, que por um lado torna o carreador mais seguro, e por outro é uma característica indesejável em aplicações como combustível (CHAI *et al.*, 2021). De fato, sua faixa de inflamabilidade estreita - ou seja a concentração mínima e máxima de amônia para que se torne inflamável, é de 15,15% a 27,35% em ar seco e de 15,95% a 26,55% em ar com umidade relativa de 100%. Dessa forma, é considerada não inflamável durante seu armazenamento e transporte. Devido à presença do nitrogênio como principal componente, especialmente em altas temperaturas, é fundamental gerenciar de maneira correta a combustão da amônia, a fim de evitar a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) (Aziz *et al.*, 2020). A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas da amônia

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da amônia

Poder calorífico superior (kWh/kg)	Densidad e em condições normais	Densidad e de energia volumétric	Teor de hidrogênio (wt%)	Eficiência da síntese	Densidad e volumétrica de	Toxicidad e	Temperatura de auto-ignição
------------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	--------------------------	-----------------------	---------------------------	-------------	-----------------------------

¹ kWh/L: unidade de densidade energética (Watt-hora por litro)

² wt%: em inglês, percentual de massa (weight per cent)

	(kg/m ³)	a (kWh/L)			hidrogênio (kg _{H₂} /m ³)		
6,25	0,73	3,50	17,5	85% - 99%	107.7-120	Tóxico	930 K (656,85°C)

Fonte: Adaptado com base em Oxford 2020, Valeria-Medina *et al* (2018), Chatterjee *et al* (2021), Salmon e Bañares-Alcántara (2021)

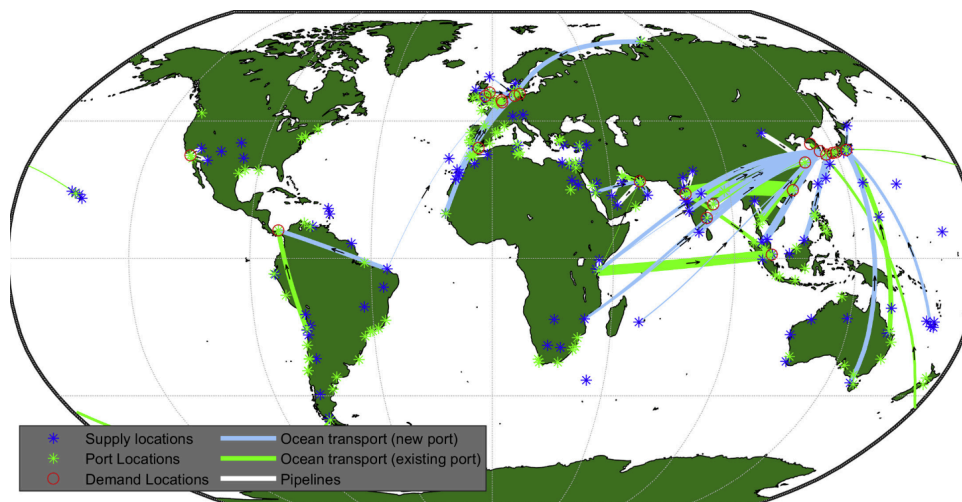
Por ser uma *commodity*, a amônia já possui procedimentos de manuseio (CHAI *et al*, 2021) e transporte (Oxford, 2020) seguros, reduzindo a necessidade de mais investimentos em infraestrutura e treinamento. Além disso, possui densidade menor que o ar, permitindo que se dissipe rapidamente caso escape para a atmosfera; e seu cheiro característico alerta facilmente um vazamento até em concentrações muito baixas (CHAI *et al*, 2021). Devido ao seu baixo ponto de ebulição (-33°C), a amônia é facilmente liquefeita e transportada com baixos custos energéticos (Oxford, 2020). De fato, é a etapa que possui menor perda de energia, com apenas 1,86% de perda (Cui, Aziz, 2023).

O armazenamento da amônia pode ser dado sob altas ou moderadas pressões. Para tanques abaixo de 1.500 toneladas, a amônia é armazenada sob pressão em esferas de aço inoxidável. Para grandes quantidades, até 50 mil toneladas, o armazenamento é feito em pressões moderadas (1 bar) e -33°C em tanques isolados. O vapor da amônia é continuamente comprimido de volta para o estado líquido (Klerke *et al*, 2008). Tendo em vista a temperatura de ebulição do gás propano líquido (-42°C) (Salmon *et al*, 2021) ser próximo ao da amônia líquida resfriada (-33°C), a infraestrutura utilizada para o armazenamento do primeiro também pode ser adotada para armazenar amônia líquida (Aziz *et al*, 2020).

A experiência de longo prazo na distribuição da amônia desde o século passado permitiu que hoje existam redes de distribuição bem estabelecidas em todo o mundo. Seu transporte é feito por gasodutos, navios, ferrovias, e rodovias (Valeria-Medina *et al*, 2018). No caso de navios, a amônia é geralmente resfriada a uma temperatura de aproximadamente -33°C, permitindo a utilização de tanques sem pressão (Aziz *et al*, 2020). Os gasodutos são utilizados para o transporte desde os locais de produção até os portos locais. Embora os caminhões possam cumprir essa tarefa, os gasodutos são mais eficientes em termos de custo para longas distâncias (Salmon *et al*, 2021). Para o comércio marítimo, existem 195 terminais de amônia em mais de 120 portos, com um transporte de cerca 20 milhões de toneladas por ano (Mtpa) (IEA, 2022).

Na Figura 2 a seguir pode-se analisar a previsão de transferência de amônia verde em 2050. Foram usadas distâncias marítimas reais nos cálculos, e foram considerados portos já existentes ou a serem construídos. Linhas mais espessas indicam fluxos maiores.

Figura 2. Previsão de fluxo internacional de amônia em 2050



Fonte: Salmon *et al* (2021)

2.2. Metanol

O metanol (CH_3OH ou MeOH) é o álcool mais simples, também conhecido como álcool de madeira. É um líquido incolor e inflamável, que pode ser produzido por diferentes métodos. O metanol é uma *commodity* com produção global de aproximadamente 98 milhões de toneladas por ano (Mt/ano) e uma capacidade de produção de 162 Mt. Atualmente, o metanol é utilizado como matéria prima para a indústria química, aplicado na síntese de produtos químicos, como o formaldeído, ácido acético, metilmetacrilato. Além disso, o metanol é aplicado em um processo conhecido por *methanol-to-olefin* (MTO), através do qual produz-se etileno e propileno. Por ter uma alta octanagem, o metanol também pode ser utilizado como um aditivo da gasolina para motores de combustão interna e atualmente é utilizado na produção de biodiesel (IRENA, METHANOL INSTITUTE, 2021; EPE, 2019).

A produção do metanol pode ser feita por diferentes rotas, no entanto, a mais convencional é a sua produção a partir do monóxido de carbono e hidrogênio. Este gás de síntese é obtido a partir do gás natural por meio de um processo de reforma a vapor do gás natural, reforma autotérmica ou oxidação parcial. O gás de síntese também pode ser obtido por meio do carvão e da biomassa (Schorn *et al.*, 2021; DELENA *et al.* 2017).

O processo de síntese do metanol ocorre a uma pressão de 50 a 100 bar e em uma faixa de temperatura que varia 220 °C a 230 °C na presença de um catalisador de cobre. As equações (2) e (3) representam o processo de síntese do metanol, que é um processo altamente exotérmico exigindo a remoção do calor gerado continuamente. A eficiência do processo de síntese de metanol depende dos parâmetros do processo (temperatura, pressão) e das propriedades do catalisador de cobre (PAWELCZYK *et al.*, 2022; ULUCAN, *et al.* 2023)

Conversão com monóxido de carbono (CO):



Hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂):



O metanol pode ser utilizado como um transportador de hidrogênio, com duas alternativas: ser convertido em hidrogênio ou utilizado diretamente como combustível para veículos. O uso do metanol como um transportador de hidrogênio apresenta algumas vantagens. O metanol tem alta densidade energética, o que possibilita o armazenamento de grandes quantidades de energia em volumes menores. Em temperatura ambiente, o metanol já se encontra em estado líquido, tornando o seu transporte mais seguro do que se estivesse no estado gasoso e dispensando a etapa de liquefação e terá perdas termodinâmicas menos significativas comparada a outros transportadores. Por ser menos inflamável que o hidrogênio, os riscos de transportá-lo e armazená-lo torna-se menor (CUI e AZIZ, 2023; OIES, 2022). A Tabela 2 apresenta algumas das propriedades do metanol.

Tabela 2. Propriedades do metanol

Poder calorífico superior (kWh/kg)	Densidade em condições normais (kg/m ³)	Densidade de energia volumétrica (kWh/L)	Teor de hidrogênio (wt%)	Eficiência da síntese	Densidade volumétrica de hidrogênio ($\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{m}^3$)	Toxicidade	Temperatura de auto-ignição
6,31	791,4	4,94	12 -12,5	62%	95 - 99	tóxico	737 K (464°C)

Fonte: Adaptado com base em Salmon e Bañares-Alcántara (2021), OIES (2022).

O processo industrial de produção de metanol ainda não é amplamente implantado e os projetos propostos podem ser agrupados em torno de duas soluções principais: hidrogenação direta de CO₂ ou uma combinação de uma etapa reversa da reação *water-gas-shift* (WGS), produzindo gás de síntese, seguida pela síntese do metanol (processo CAMERE). Este último é mais intensivo em energia que o de hidrogenação direta. Para uma planta baseada em um processo de dupla conversão, estima-se que o consumo de eletricidade total é de 2,03 GJ/t_{MeOH}, o maior valor relatado para consumo de calor é de 52,9 GJ/t_{MeOH}. Para o processo de hidrogenação direta de CO₂ esse valor varia de 0,63 a 5,4 GJ/t_{MeOH} e estima-se que

a necessidade total de calor é de 1,59 GJ/t_{MeOH} e a de resfriamento é de 1,71 GJ/t_{MeOH} (ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022).

Após sua produção, o metanol pode ser armazenado facilmente por estar na forma líquida, sendo armazenado em tanques de combustíveis convencionais. O mesmo pode ser dito quanto ao transporte, que pode ser realizado por meio de tanques, dutos convencionais, navios, trens e caminhões adequados para o transporte de produtos químicos. Por ter aplicações como combustível marítimo já existe infraestrutura de armazenamento em alguns portos. Segundo o Methanol Institute (2020), o metanol está disponível em mais de 100 portos, com 47 deles com instalações de armazenamento de 50 mil toneladas.

Para obter o hidrogênio do metanol, é necessário um processo de reforma a vapor (Eq.4), no qual o CO₂ também é produzido. A reforma a vapor do metanol pode ocorrer em temperaturas baixas, entre 150-350 °C e é um processo endotérmico. Dependendo da aplicação final do hidrogênio, após a sua produção é necessário passar por um processo de purificação (ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022).

Reforma a vapor do metanol:



O requisito de energia térmica mínimo teórico para a reforma do metanol é de 28 GJ/t_{H₂}, sem a necessidade de energia para a etapa de purificação. Já o consumo de eletricidade de uma planta de reforma a vapor de metanol é quantificado em 1,8 GJ/t_{H₂} por um fornecedor de planta industrial (ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022).

2.3. Hidrogênio Líquido

Liquefazer o hidrogênio é uma das formas de armazenamento que não requer a utilização de carreadores, possuindo um alto nível de pureza. Em temperatura ambiente o hidrogênio se encontra no estado gasoso e possui baixa densidade, cerca de 0,08375 kg/m³. Para facilitar o seu transporte e armazenamento, o hidrogênio é liquefeito atingindo a densidade de 70,8 kg/m³ (Amos, 1999; Oxford, 2022), superando a massa específica do hidrogênio comprimido, que se encontra a 23 kg/m³ a uma pressão de 350 bar (35 MPa). A Tabela 03 apresenta outras propriedades físico-químicas do hidrogênio líquido (LH₂).

Tabela 03. Propriedades do hidrogênio

Poder calorífico	Densidade em	Densidade de	Teor de hidrogênio	Eficiência da	Densidade de	Toxicidade de	Temperatura de
------------------	--------------	--------------	--------------------	---------------	--------------	---------------	----------------

o superior (kWh/kg)	condições normais (kg/m ³)	energia volumétrica (kWh/L)	nio (wt%)	síntese	volumétrica de hidrogênio (kg _{H₂} /m ³)		auto-ignição
39,4	0,08375	2,36	100	74-85%	70,8	Não tóxico	844K (571°C)

Fonte: Adaptado com base em Salmon e Bañares-Alcántara (2021), OIES (2022).

Entretanto, a obtenção do LH₂ requer uma temperatura de -252,87 °C, próximo ao zero absoluto (Amos, 1999). O processo tem uma grande intensidade energética, implicando no uso de 30% a 36% da energia contida no hidrogênio (Garche, 2009). O hidrogênio é liquefeito em plantas de liquefação, que geralmente utilizam o ciclo de Claude, composto por duas etapas. Na primeira etapa, chamado ciclo de refrigeração de hidrogênio, o hidrogênio é comprimido e depois resfriado por meio de trocadores de calor e expansão em turbinas, passando pela segunda fase deste ciclo, na qual ocorre o processo de liquefação do hidrogênio. Um ciclo alternativo de liquefação de hidrogênio é o ciclo Brayton de hélio, onde o ciclo de refrigeração do hidrogênio é substituído por um ciclo de resfriamento com hélio. Este ciclo utiliza compressores mais baratos que o ciclo Claude, reduzindo seus custos de investimento, mas tem uma eficiência energética inferior (ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022).

Outro ponto importante a ser considerado são as perdas termodinâmicas devido à diferença de temperatura entre o interior e o exterior dos tanques criogênicos, gerando perdas termodinâmicas por evaporação (*boil-off gas*) (GROZNIK, 2020). As perdas geradas por esse fenômeno afetam intensamente o valor econômico do produto no uso final, pois possuem a maior contribuição dentre as demais, já que os processos físico químicos de toda a cadeia de valor são apenas a produção e o armazenamento, fazendo com que tais déficits sejam quase inteiramente dependentes dessas etapas. Uma alternativa com potencial é a pré-refrigeração do tanque criogênico com nitrogênio líquido, dependendo do tamanho do reservatório (Petiptas et al., 2018). Dependendo de diversas variáveis, a taxa de *boil off gas* (BOG) para o LH₂ é de cerca de 0,1% por dia (ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022).

No caso de armazenamento e transporte, o LH₂ está limitado, geralmente, às malhas rodoviárias, por meio de tanques sobrepostos a reboques, que dependendo da localidade e devido a normas de segurança, podem chegar a transportar de 3 a 4 toneladas de hidrogênio. Durante a transferência do LH₂ para o dispositivo de armazenamento e vice-versa, ocorrem perdas adicionais através da ebulição, gerada pelo maior contato da substância com o meio externo, e por isso, é necessário que os tanques sejam preenchidos até 90-95% de seu volume total, evitando acúmulos de pressão. Outra solução com potencial é a utilização de

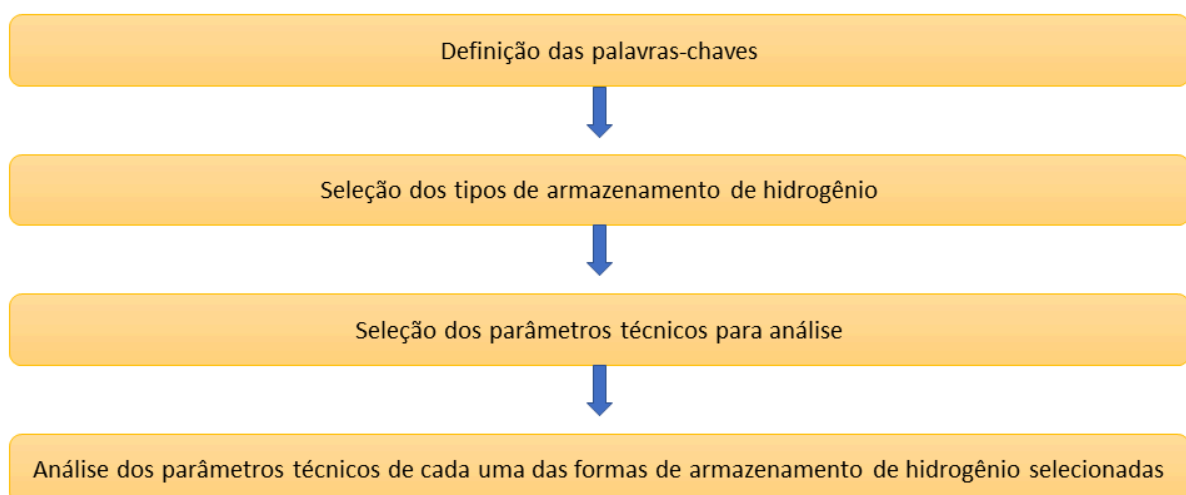
contêineres para portar os reservatórios, no intuito de transportar o vetor via marítima, mas esse tipo de tecnologia ainda precisa de otimização. No setor de gás natural liquefeito (GNL), esse tipo de inovação torna possível transportar um volume de GNL na faixa de 125 mil-175 mil m³, volume esse que se fosse de hidrogênio, possuiria massa de cerca de 8.500-12.000 toneladas de LH₂ (ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022).

Devido à alta pureza do LH₂, não é necessária uma etapa de purificação para a reconversão do gás, sendo possível entregar as cargas do LH₂ diretamente ao consumidor final, caso haja estrutura para tal, ou pode ser armazenado temporariamente em seu estado gasoso. A gaseificação é realizada através de uma máquina contendo um evaporador e uma bomba, que definirá a pressão mediante a particularidade do uso final, podendo atingir cerca de 100 MPa (ORTIZ CEBOLLA, DOLCI, WEIDNER, 2022). O principal setor responsável pela demanda da substância é o de veículos elétricos movidos a célula a combustível hidrogênio.

3. Metodologia

Com o objetivo de comparar as características técnicas de diferentes formas de armazenamento do hidrogênio foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre o tema nas bases de dados Google Acadêmicos e Scopus, bem como teses, dissertações e relatórios/estudos publicados por agências ou empresas, como o Oxford Institute for Energy Studies (OIES), International Renewable Energy Agency (IRENA) entre outras. Para elaboração do presente artigo foram adotadas as etapas apresentadas na Figura 3.

Figura 3. Etapas para elaboração do trabalho



Primeira etapa: para a busca das referências foram utilizadas as palavras chaves “*hydrogen carrier*” e “*hydrogen storage*”, com o material coletado foi realizada uma leitura preliminar dos documentos.

Segunda etapa: com a leitura preliminar do material obtido identificou-se as formas de armazenamento de hidrogênio mais analisadas na literatura. Comparando com a proposta do H2Global, um mecanismo de suporte financeiro, que prevê na fase inicial a comercialização de derivados do hidrogênio, como a amônia, metanol e e-querosene. Este último foi desconsiderado na análise por ser um mercado emergente.

Terceira etapa: com base nos estudos analisados identificou-se os principais parâmetros técnicos a serem considerados na análise de viabilidade técnica do armazenamento do hidrogênio. Entre eles, foram consideradas as propriedades físico-químicas, consumo de energia nos processos, perdas termodinâmicas entre outras.

Quarta etapa: foi realizada uma comparação dos parâmetros técnicos para cada uma das formas de armazenamento selecionadas e os resultados analisados.

4. Resultados e discussões

4.1. Processo de conversão e propriedades

O hidrogênio é considerado um dos elementos chaves para a transição energética e uma das etapas principais da sua cadeia de valor é o armazenamento. O armazenamento do hidrogênio é desafiador, devido à sua baixa densidade em temperatura ambiente, alta inflamabilidade e se dispersar rapidamente no ar. Além disso, o hidrogênio é incolor e inodoro, o que significa que a detecção de vazamentos de hidrogênio é extremamente difícil. Analisar soluções para o armazenamento e transporte seguro de hidrogênio é essencial para viabilizar o mercado de hidrogênio internacional. Em temperaturas ambientes o hidrogênio tem uma densidade de $0,08375 \text{ kg/m}^3$, para aumentar este indicador o hidrogênio é liquefeito. O processo de liquefação do hidrogênio requer temperaturas extremamente baixas -253°C , sendo um processo extremamente intensivo em energia. Em temperatura ambiente, o metanol já se encontra no estado líquido, o que torna mais seguro transportá-lo. Assim como o hidrogênio, a amônia é gasosa em temperatura ambiente e também requer uma etapa de liquefação, no entanto, a liquefação da amônia requer menos energia em comparação com a do hidrogênio, uma vez que sua liquefação ocorre a temperatura próximo a -33°C (OIES, 2023; CUI, AZIZ, 2023).

Tabela 4. Propriedades do hidrogênio líquido, amônia e metanol

Portador de hidrogênio	Poder calorífico superior (kWh/kg)	Densidade em condições normais (kg/m ³)	Teor de hidrogênio (kWh/L)	Densidade gravimétrica de hidrogênio (wt%)	Eficiência da síntese	Densidade volumétrica de hidrogênio (kg_{H_2}/m^3)	Toxicidade	Temperatura de auto-ignição
Amônia	6,25	0,73	3,50	17,5	85% - 99%	107.7-120	tóxico	930 K (656,85°C)
Metanol	6,31	791,4	4,94	12 -12,5	62%	95 - 99	tóxico	737 K (464°C)
Hidrogênio Líquido	39,4	0,08375	2,36	100	74-85%	70,8	Não tóxico	793 K (520°C)

Observa-se na Tabela 4, que entre os três portadores de H₂, a amônia é a que tem maior capacidade para armazenar hidrogênio por volume comparado ao hidrogênio líquido e ao metanol. A amônia tem uma densidade volumétrica de hidrogênio 1,7 vezes maior que a do hidrogênio líquido e 1,2 vezes maior que a do metanol. Além de ter a maior densidade volumétrica de hidrogênio, a amônia também tem maior teor de hidrogênio comparado ao metanol, tornando-a um portador de H₂ mais eficiente em termos de volume transportado, seguida pelo metanol, que será mais eficiente do que o hidrogênio líquido (AZIZ, WIJAYANTA, NANDIYANTO, 2020; OIES, 2022).

Como mencionado anteriormente, a amônia e o hidrogênio se encontram no estado gasoso na temperatura ambiente, o que significa que o metanol terá perdas termodinâmicas significativamente menores e não terá custos adicionais na fase de conversão e manutenção de temperatura como a amônia ou o hidrogênio. Segundo a OIES (2022), a energia necessária para a liquefação do hidrogênio é na faixa de 15 a 57 MJ/kg e para a amônia é no mínimo 6,73 MJ/kg.

4.2. Armazenamento e transporte

O teor de hidrogênio e a densidade volumétrica de hidrogênio influenciam na eficiência do armazenamento. O LH₂ possui a maior densidade gravimétrica, seguido pela amônia e por último o metanol. Por outro lado, a amônia possui maior densidade volumétrica, o que significa que o armazenamento da amônia requer 30% menos espaço que o LH₂, além de precisar 87,5 vezes menos pressão nos tanques, de 8 e 700 bar, respectivamente (CHAI *et al.*, 2021; WIJAYANTA *et al.*, 2019). Considerando um navio com capacidade de 160.000 m³, as massas disponíveis de cada transportador de energia são de 109.248 toneladas de amônia (19118,4 toneladas de H₂) e 128.800 toneladas de metanol (16100 toneladas de H₂).

As massas de amônia e metanol são elevadas devido às suas elevadas densidades, que são de 682,8 kg/m³ e 805 kg/m³, respectivamente. Considerando que a amônia tem maior teor de hidrogênio comparado ao metanol, a quantidade de hidrogênio armazenada e transportada será maior.

Tanto a amônia como o metanol são comercializados internacionalmente, o que significa que há infraestrutura disponível para o seu armazenamento e transporte. O armazenamento da amônia e do LH₂ requer baixas temperaturas, -253 °C e -33 °C, respectivamente. A diferença de temperatura entre o tanque de armazenamento e a temperatura ambiente geram perdas termodinâmicas (BOG), que são maiores para o LH₂ e a amônia. Por ter uma temperatura de armazenamento mais próxima da temperatura ambiente, o transporte do metanol terá menores perdas, quando comparado às outras duas alternativas (KALIKATZARAKIS, 2022; AL-BREIKI, BICER, 2020).

Durante a cadeia de valor dos portadores de hidrogênio, as massas dos líquidos transportados diminuem devido ao BOG em diferentes processos. Para a amônia, o BOG gerado durante o transporte contribui com mais de 80%, enquanto outras fases não excedem 5%. Por outro lado, o BOG gerado durante o transporte de metanol é de 30% do total, e o carregamento e descarregamento de metanol para dentro e fora do navio-tanque contribui para cerca de 33% da geração total de BOG (AL-BREIKI, BICER, 2020). No caso do LH₂, as etapas de carregamento e descarregamento para o navio-tanque, representam o processo com maior BOG, podendo contribuir com até 90% (OIES, 2022). Isso indica que as fases de transporte e de carga e descarga são as fases com a maior parte do BOG é gerada. Considerando que, os portadores de energia liquefeita com temperaturas de armazenamento próximas à temperatura ambiente perdem algumas de suas quantidades como BOG principalmente durante as fases de carga e descarga (AL-BREIKI, BICER, 2020; OIES, 2022).

Os BOGs energéticos total diário da amônia e do metanol são de 0,098% e 0,034%, respectivamente. O BOG exergético total diário da amônia e do metanol é de 0,068% e 0,032%, respectivamente. O metanol produz o menor BOG exergético devido à baixa diferença de temperatura entre a temperatura do líquido e a temperatura ambiente (Al-Breiki, Bicer, 2020). Por outro lado, em tanques criogênicos de 50 m³, o BOG gerado é na ordem de 0,4%; e de 0,06% para tanques de 20 000 m³ (AL GHAFRI *et al.*, 2022).

Isso significa, que o desenvolvimento de uma cadeia de valor com LH₂ pode ser muito mais desafiadora, quando comparada com as cadeias do metanol e da amônia. Em termos de perdas termodinâmicas, o metanol apresenta maiores vantagens por ter perdas significativamente menores.

4.3. Segurança e questões ambientais

Em relação à segurança e à estabilidade do armazenamento, vários critérios devem ser analisados meticulosamente, dentre os quais a toxicidade e inflamabilidade dos portadores. Na Tabela 5 e Gráfico 1 a seguir, pode-se observar

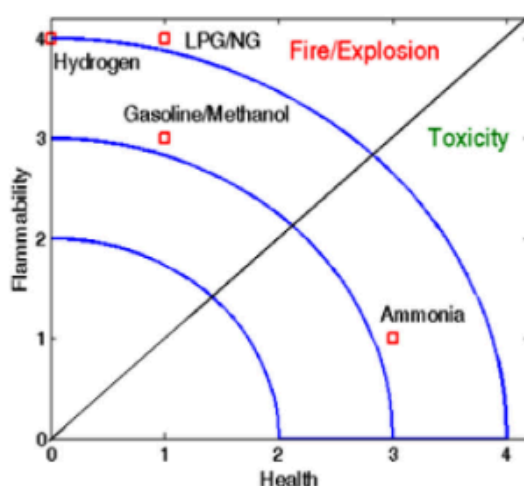
os níveis de cada um, com uma escala crescente de perigo, de 0 a 4. A amônia e o metanol são substâncias tóxicas que causam riscos à saúde humana e devem ser manuseados com cuidado.

Tabela 5: Níveis de perigo de cada carreador, em termos de toxicidade e inflamabilidade

Portador de H2	Toxicidade	Inflamabilidade
Amônia	3	1
Hidrogênio	0	4
Metanol	1	3

Fonte: Adaptado de Valeria-Medina *et al* (2018)

Gráfico 1: Níveis de perigo de cada carreador, em termos de toxicidade e inflamabilidade



Fonte: Valeria-Medina *et al* (2018)

Para compreender os riscos da inflamabilidade, algumas propriedades fundamentais devem ser compreendidas, como a temperatura de autoignição, ponto de ebulição, pressão e densidade de vapor. A temperatura de autoignição é definida como a temperatura, na qual a substância se inflama espontaneamente (Cheremisinoff *et al*, 2008). A amônia possui uma temperatura de autoignição (650°C) maior do que o hidrogênio (571°C) e a do metanol (464°C), tornando-a mais segura de ser transportada comparada às outras opções (Aziz *et al*, 2020).

Tanto a amônia quanto o metanol podem ser convertidos em hidrogênio, no entanto dependendo da aplicação ambas as substâncias podem ser utilizadas diretamente como combustível de veículos, por exemplo. O metanol é a molécula de álcool mais simples, por ter carbono na sua composição, a sua combustão completa

implica na emissões de CO₂, um gás de efeito estufa. A combustão incompleta do metanol emite formaldeído, que além de aumentar as preocupações ambientais, também causa riscos à saúde. A inalação do formaldeído mesmo em pequenas quantidades causa bronquite e pneumonia, em grandes quantidades pode resultar em toxicidade sistêmica grave, levando a acidose metabólica, danos a tecidos e órgãos e coma (OIES, 2022).

A combustão da amônia não gera emissões de carbono, no entanto, pode gerar óxidos de nitrogênio (NO_x) e/ou N₂O. Os NO_x são gases poluentes que podem reagir com a água presente na atmosfera e formar chuva ácida. O N₂O também é um gás de efeito estufa e com potencial de aquecimento global (GWP) maior que o do CO₂. Segundo o MMMCZCS (2023), o N₂O tem um potencial de aquecimento global maior que a do CO₂ e o uso da amônia como uma alternativa de combustível com baixo carbono pode ser invalidada com a emissão de pequenas quantidades de N₂O.

4.4. Reconversão

A etapa de reconversão é aplicável apenas para as cadeias do metanol e da amônia, a depender da aplicação final. Em ambos os casos a desidrogenação requer o uso de altas temperaturas e as tecnologias ainda não são maduras. Devido a temperatura do processo, a obtenção do hidrogênio gera uma perda de energia considerável para os portadores. Para a amônia, metanol essa perda é de: 19,15% e 13,48%, respectivamente. Dessa forma, é importante analisar se é mais vantajoso utilizar os combustíveis diretamente no seu uso final, ou realizar a reconversão (CUI, AZIZ, 2023). A energia necessária para o processo de desidrogenação da amônia e do metanol é de no mínimo 30,67 MJ/kg e 32 MJ/kg, respectivamente. Em ambos os casos é a etapa com maior consumo de energia de toda a cadeia de valor (OIES, 2022). A energia requerida para este processo pode ser reduzida através da mudança do catalisador utilizado, mas ainda requer maiores estudos para aumentar a escala do processo.

		Hidrogênio líquido	Amônia	Metanol
Densidade volumétrica do hidrogênio		Média	Alto	Alto
Teor de hidrogênio		Alto	Médio	Médio
Volume/ escala de armazenam ^{ento} disponível	Pequeno	Sim	Sim	Sim
	Médio	Sim	Sim	Sim
	Alta/ grande	Não	Não	Não

Uso de energia para armazenamento	Alto	Médio	Baixo/ Nenhum
Necessidade de desidrogenação	Não	Sim	Sim
Necessidade de gerenciar emissões de carbono após a desidrogenação	Não	Não	Sim
Maturidade tecnológica	Média-Alta	Média	Média
Nível de desenvolvimento da infraestrutura de armazenamento	Médio	Alta	Alta
Corrosividade	Sim	Sim	Sim
Toxicidade	Não	Sim	Sim
Inflamabilidade	Sim	Sim	Sim

Fonte: adaptado de OIES (2023)

5. Conclusão

O desenvolvimento da cadeia de valor do hidrogênio e do seu mercado internacional dependerá do desenvolvimento de tecnologias para o armazenamento e transporte seguros para o hidrogênio. Uma das formas mais comuns de serem utilizadas atualmente é o armazenamento do hidrogênio em tanques criogênicos, no estado líquido. No entanto, o transporte do hidrogênio liquefeito é tecnicamente complexo e intensivo em energia, o que pode gerar custos adicionais. Embora tenha a vantagem de não exigir uma etapa de desidrogenação, o transporte do hidrogênio líquido traz maiores perdas termodinâmicas. Além disso, desenvolver a cadeia de valor de LH₂ é desafiador, pois o hidrogênio que tem sido produzido até agora é consumido localmente. Por ser produzido próximo aos locais de consumo, o seu transporte tem sido realizado apenas em curtas distâncias.

Nesse sentido, para viabilizar o desenvolvimento de um mercado global de hidrogênio, outras alternativas de armazenamento têm sido analisadas. A amônia e o metanol são os portadores de hidrogênio mais promissores, com infraestruturas de armazenamento bem estabelecidas. O transporte da amônia apresenta vantagens quanto a temperatura para ser refrigerada (-33°C), exigindo menor energia comparado ao LH₂. Por ter uma alta densidade volumétrica e teor de hidrogênio é capaz de transportar quantidades de hidrogênio maior que o metanol, considerando o mesmo volume. No entanto, considerando toda a cadeia de valor para o uso da amônia, as perdas termodinâmicas (BOG) são maiores que a do metanol e menores que a do LH₂, exigindo que tais perdas sejam administradas.

Tanto para o metanol quanto para a amônia, questões ambientais e de segurança do manuseio devem ser levadas em consideração, pois ambas são tóxicas e causam danos à saúde humana. No que se refere a questão ambiental, o uso do metanol pode estar associado à emissão de CO₂. Já o uso da amônia pode gerar emissões de NO_x e N₂O, que possuem um potencial de aquecimento global superior ao CO₂ e estão ligados ao fenômeno de chuva ácida.

O uso da amônia como um portador de hidrogênio, requer uma etapa de desidrogenação, um processo ainda pouco maduro e que requer altas temperaturas, além disso, é pouco eficiente energeticamente. Esta etapa apresenta altas perdas de energia (19,15%) e um consumo de energia relativamente alto (> 30,67 MJ/kg). A etapa da desidrogenação também é necessária para o metanol, que tem perdas de energia inferior a amônia (13,48 %), mas requer um consumo de energia ligeiramente superior (>32 MJ/kg). Por ser líquido a temperatura ambiente, seu transporte é facilitado.

De maneira geral, o LH₂ é o meio mais simples de transportar hidrogênio, mas requer infraestrutura significativa. A amônia e o metanol são atraentes por serem substâncias químicas com uma história substancial de experiência industrial. Em contraste com a liquefação de hidrogênio, as plantas de nitrogênio e síntese requerem uma proporção menor da energia disponível.

Além das características técnicas analisadas no presente artigo, para analisar a alternativa mais adequada para o transporte de H₂ outras variáveis devem ser analisadas, como os custos de transporte de acordo com a distância, o investimento necessário para a construção da infraestrutura e qual o modelo de negócio será adotado para o armazenamento do hidrogênio.

6. Referências

- ORTIZ-CEBOLLA, R.; DOLCI, F. WEIDNER, E. Assessment of hydrogen delivery options: feasibility of transport of green hydrogen within Europe, **JRC Technical Report**, Luxemburgo, 2022.
- IRENA, Global hydrogen trade to meet the 1.5°C Climate Goal: Part II - Technology review of hydrogen carriers, **International Renewable Energy Agency**, Abu Dhabi, 2022a.
- IRENA, Innovation Outlook Renewable Ammonia, **International Renewable Energy Agency**, 2022b.
- OIES, Global hydrogen trade: what is the best way to transfer hydrogen over long distances? **The Oxford Institute for Energy Studies**, 2022.
- OIES, Ammonia as a storage solution for future decarbonized energy systems. **The Oxford Institute for Energy Studies**, 2020.
- IEA, Global Hydrogen Review 2022, **International Energy Agency**, 2022.
- HYDROGEN COUNCIL, **How hydrogen empowers the energy transition**, 2017.
- OIES, Hydrogen storage for a net-zero carbon future, **The Oxford Institute for Energy Studies**, 2023.

PAWELCZYK, E. *et al.* Recent progress on hydrogen storage and production using chemical hydrogen carriers, **Energies**, vol. 15, 2022.

CUI, J.; AZIZ, M. Techno-economic analysis of hydrogen transportation infrastructure using ammonia and methanol, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 48, 2023.

IRENA, METHANOL INSTITUTE, Innovation Outlook: renewable methanol, **International Renewable Energy Agency**, Abu Dhabi, 2021.

EPE, Competitividade do gás natural: estudo de caso na indústria do metanol, **Empresa de Pesquisa Energética**, 2019.

DALENA, F. *et al.* Methanol production and applications: an overview. In: BASILE, A. DALENA, F. **Methanol: Science and Engineering**, Elsevier, 2017.

ULUCAN, T. H. *et al.* Hydrogen storage in liquid hydrogen carriers: recent activities and new trends, **Progress in Energy**, vol. 5, 2023.

VALERA-MEDINA A., XIAO H., OWEN-JONES M., DAVID W.I.F., BOWEN P.J., Ammonia for Power, **Progress in Energy and Combustion Science**, 2018.

AZIZ, M.; WIJAYANTA, A.T.; NANDIYANTO, A.B.D. Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production, Storage and Utilization, **Energies**, vol.3, n.12, 2020.

SALMON, N.; BAÑARES-ALCÁNTARA, R.; NAYAK-LUKE, R. Optimization of green ammonia distribution systems for intercontinental energy transport, **iScience**, Vol. 24, n.8, 2021.

AL-BREIKI M., BICER Y., Technical assessment of liquefied natural gas, ammonia and methanol for overseas energy transport based on energy and exergy analyses, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020.

KLERKE, A., CHRISTENSEN, C. H., NØRSKOV, J. K., & VEGGE, T. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. **Journal of Materials Chemistry**, 2008.

CHEREMISINOFF, N. P., ROSENFELD, P., & DAVLETSKIN, A. R. Refineries. **Responsible Care**, 236–316, 2008.

MMMCZCS, Managing emissions from ammonia-fueled vessels, **Mærsk Mc-Kinney Møller Center for Zero Carbon Shipping**, 2023

WIJAYANTA A.T. *et al.*, Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review, **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 44, Issue 29, 2019.

KALIKATZARAKIS M. *et al.*, Model based analysis of the boil-off gas management and control for LNG fuelled vessels, **Energy**, Volume 251, 2022.

AL GHAFRI, S.Z.S. *et al.* Modelling of Liquid Hydrogen Boil-Off. **Energies** 2022, 15, 1149.

METHANOL INSTITUTE, **Marine**, 2020. Disponível em: <https://www.methanol.org/marine/>. Acesso em: 14 de mai. 2023.

GROZNIC, Jan. **Boil-off gas handling from liquefied hydrogen storage**. Tese (Mestrado em Engenharia de Processos) - Faculty of Engineering, Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology. 2020.

PETIPTAS, G. **Boil-off losses along LH2 pathway**. Livermore, 2018.

CHATTERJEE S., PARSAPUR R.K., HUANG K., Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector, **ACS Energy Letters**, 2021