



**Marcelo Marques do Amaral**

Bacharel em Engenharia Mecânica - Mecatrónica

**Avaliação técnica do  
transporte e do armazenamento de hidrogénio visando a  
descarbonização do sistema energético nacional**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Doutor Daniel Cardoso Vaz, Prof. Auxiliar – DEMI (FCT/UNL)

Presidente: Doutor João Miguel Murta Pina, Prof. Auxiliar – DEEC (FCT/UNL)

Arguente: Doutor Rui Ferreira dos Santos, Prof. Catedrático – DCEA (FCT/UNL)

Vogal: Doutor Rui Fernando S. P. Martins, Prof. Associado - DEMI (FCT/UNL)

**Março, 2021**



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



A presente dissertação intitulada “**Avaliação técnica do transporte e do armazenamento de hidrogénio visando a descarbonização do sistema energético nacional**”, escrita por mim, Marcelo Marques do Amaral, tem o seguinte termo de COPYRIGHT:

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por essa oportunidade de vida, conhecimento e evolução e aos meus pais Rosana Marques e Fernando Marques.

Agradeço também ao meu orientador, Professor Doutor Daniel Cardoso Vaz, por toda a paciência e confiança e aos ensinamentos e experiências académicas, de grande importância, que foram passados.

Agradeço à Professora Doutora Júlia Seixas e toda a sua equipa do CENSE em especial à Patrícia Fortes, Hugo Tente, Luís Dias e ao Professor Doutor Francisco Ferreira, juntamente com o colega de pesquisa André Gameiro, pela ajuda fornecida durante as tantas conversas e debates, *online* e *offline*, para projeto de pesquisa sobre o hidrogénio.

Agradeço também a todos os professores do curso de Engenharia de Energias Renováveis da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e aos colegas de curso do ano de 2018, em especial o Felipe Stahlmann, Samuel Moraes, Catharina Pereira, Júlia Schramm, Joseneri Goes, Orlando Nascimento, Alexandre Gonçalves e Aristóteles Lambuazau pela parceria dentro e fora da universidade.

Agradeço especialmente à minha irmã Laurinda Marques e meus sobrinhos Arthur Marques e Thiago Marques pela paciência e compreensão durante os períodos de visitas em suas férias.

Por fim, agradeço aos amigos de longa data, e agora distantes fisicamente, Plínio Bravo, Felipe Sansônio, Romulo Rocha, Kelly Aguiar, Ionaldo Passos, Iranita Serafim e os OMDM por todo apoio e motivação para que eu concluísse esse desafio.



## RESUMO

A elevação da temperatura média na superfície terrestre, nomeadamente devido ao aumento das emissões dos gases de efeito estufa (GEE), levantou diversas questões de como mitigar essa tendência e uma das medidas de maior destaque é a ampliação da participação de fontes de energias renováveis (FER) e a redução na participação de combustíveis fósseis no balanço energético nacional. Contudo, a produção de eletricidade baseada em FER apresenta o impasse da sazonalidade na disponibilidade e a forma mais adequada para garantir a segurança energética nacional é com armazenamento em larga escala, nomeadamente com o hidrogénio.

Este trabalho tem por objetivo avaliar tecnicamente, por meio de revisão de literatura, as atuais tecnologias de transporte, armazenamento e distribuição (TAD) do hidrogénio relacionando-as com o cenário atual estrutural de Portugal. Particularidades desse gás quanto à sua compressão, escoamento e interação com os diferentes materiais, especialmente o aço, limitações de caráter geográfico, como no caso do armazenamento subterrâneo, e indicadores económicos dos principais meios de TAD foram estudados de forma a concatenar informações dispersas na literatura permitindo, assim, um melhor entendimento de como a transição energética nacional para o H<sub>2</sub> poderá ser realizada.

Enfim, após o estudo realizado, percebe-se que o país tendo uma política de apoio e investimento tecnológico na transição energética ao hidrogénio torna-se um forte candidato a estar no topo da produção e fornecimento na Europa. Do ponto de vista técnico, Portugal tem uma estrutura favorável (i.e., estradas, gasodutos de transporte e distribuição, cavernas de salgema e o Porto de águas profundas de Sines) que pode ser adaptada, melhorada e ampliada visando sempre o amadurecimento gradual dessa a economia.

**Termos-chave:** Economia do Hidrogénio; Transporte de Hidrogénio; Armazenamento de Hidrogénio; Hidrogénio em Portugal.



## ABSTRACT

The increase in the average temperature on the Earth's surface, namely due to the intensification of the greenhouse gases (GHG) emissions, raised several questions on how to mitigate this trend and one of the most prominent measures is the expansion of renewable energy sources (RES) participation and the reduction in the share of fossil fuels in the national energy balance. However, the production of electricity based on RES brings the seasonality in availability impasse, therefore the most adequate way to guarantee the national energy security is through a large-scale storage, namely with hydrogen.

This work aims to evaluate technically, by means of a literature review, the current hydrogen transport, storage and distribution technologies relating them to the current structural scenario in Portugal. Particularities of this gas in terms of its compression, flow and interaction with different materials, especially steel, geographic limitations, as in the case of underground storage, and economic indicators of the main means of transport, storage and distribution have been studied in order to concatenate the information dispersed in the technical literature, thus allowing a better understanding of how the national energy transition to H<sub>2</sub> can be accomplished.

Finally, after the study, it is clear that the country, with a supportive policy and technological investment in the hydrogen energy transition, becomes a strong candidate to be at the top of production and supply in Europe. From a technical point of view, Portugal has a favorable structure (i.e., roads, transport and distribution pipelines, salt caves and the deep-water Port of Sines) that can be adapted, improved and expanded focused on the gradual maturation of this economy.

**Keywords:** *Hydrogen Economy, Hydrogen Transportation; Hydrogen Storage, Hydrogen in Portugal.*



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	2
<b>2. CENÁRIO ENERGÉTICO DE PORTUGAL E PROJETOS DE H<sub>2</sub> NA EUROPA</b> .....	<b>5</b>
2.1. EVOLUÇÃO DO CENÁRIO ENERGÉTICO DE PORTUGAL .....	5
2.1.1. <i>Gás natural</i> .....	5
2.1.2. <i>Petróleo</i> .....	8
2.1.3. <i>Carvão mineral</i> .....	9
2.1.4. <i>Eletricidade</i> .....	9
2.2. DESCARBONIZAÇÃO DA ECONOMIA .....	11
2.2.1. <i>Hidrogénio como vetor energético</i> .....	12
2.2.2. <i>Lições aprendidas vs. transição para o hidrogénio</i> .....	13
2.3. PROJETOS RELEVANTES DO HIDROGÉNIO NA EUROPA.....	14
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>17</b>
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>21</b>
4.1. PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS.....	21
4.2. UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA .....	22
4.3. VANTAGENS E DESVANTAGENS DO HIDROGÉNIO COMO UM VETOR DE ENERGIA.....	23
4.4. PRODUÇÃO DO HIDROGÉNIO .....	24
4.4.1. <i>Reforma a vapor de metano, nafta, GPL, biogás e álcoois</i> .....	25
4.4.2. <i>Eletrólise da água</i> .....	26
4.4.3. <i>Produção biológica e fotólise</i> .....	28
4.4.4. <i>Outros métodos</i> .....	29
4.5. TRANSPORTE DO HIDROGÉNIO .....	29
4.5.1. <i>Via tubagem</i> .....	30
4.5.2. <i>Rodoviário, estado gasoso “Tube-Trailers”</i> .....	41
4.5.3. <i>Rodoviário, estado líquido “Cryogenic-Trailers”</i> .....	42
4.6. ARMAZENAMENTO DO HIDROGÉNIO .....	44
4.6.1. <i>Motivação para o armazenamento</i> .....	44
4.6.2. <i>Sistemas de armazenamento de pequenos volumes</i> .....	45
4.6.3. <i>Sistemas de armazenamento de grandes volumes</i> .....	50
4.7. DISTRIBUIÇÃO DO HIDROGÉNIO .....	60
4.7.1. <i>Cenário de Portugal</i> .....	60

4.7.2. <i>Questões dos materiais das tubagens em relação ao Hidrogénio</i> .....	61
4.7.3. <i>Sensores de vazamento e monitorização de integridade</i> .....	64
4.7.4. <i>Medidores de caudal</i> .....	65
4.8. INDICADORES ECONÓMICOS DO TRANSPORTE, ARMAZENAMENTO E DISTRIBUIÇÃO .....	65
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>73</b>
<b>ANEXO</b> .....	<b>87</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1: FORNECIMENTO DE ENERGIA PRIMÁRIA POR FONTE EM PORTUGAL. (TRADUZIDO DE IEA, 2020A).....	5
FIGURA 2.2: CONSUMO DE ENERGIA PRIMÁRIA EM PORTUGAL NO ANO DE 2017. (DGEG, 2017).....	6
FIGURA 2.3: CONSUMOS POR SETOR DE ATIVIDADE EM PORTUGAL NO ANO DE 2017. (DGEG, 2017).....	6
FIGURA 2.4: CONSUMO DE ELETRICIDADE, PORTUGAL, 1990-2018. (TRADUZIDO DE IEA, 2020A).....	10
FIGURA 2.5: PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE RENOVÁVEL POR FONTE, PORTUGAL, 1990-2018. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE IEA, 2020A) .....	10
FIGURA 2.6: PRODUÇÃO DE ELETRICIDADE POR FONTE, PORTUGAL, 1990-2018. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE IEA, 2020A) .....	11
FIGURA 2.7: MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO FAVORÁVEIS À DESCARBONIZAÇÃO. (WOODSIDE, 2020).....	12
FIGURA 2.8: CONCEITO PARA DISTRIBUIÇÃO DE H <sub>2</sub> BASEADO NO H21 LEEDS CITY GATE. (DNV GL, 2018).....	15
FIGURA 2.9: ÁREAS DE ATUAÇÃO E SUBPROJETOS DO <i>HYPOS</i> . (ADAPTADO DE <i>HYPOS</i> , 2017) .....	16
FIGURA 4.1: DIAGRAMA DE FASES SIMPLIFICADO PARA HIDROGÉNIO. (TRADUZIDO DE GODULA-JOPEK ET AL., 2012) .....	22
FIGURA 4.2: USOS INDUSTRIAIS (VERDE) E NA MOBILIDADE (CINZA) DO H <sub>2</sub> EM TWh, ATUALMENTE, NA UE. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE FCH, 2019) .....	23
FIGURA 4.3: VIAS GERAIS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE GODULA-JOPEK ET AL., 2012).....	24
FIGURA 4.4: CUSTOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO PARA DIFERENTES OPÇÕES DE TECNOLOGIA, 2030. (IEA, 2019A)....	25
FIGURA 4.5: ILUSTRAÇÃO DOS PROCESSOS EM UMA CÉLULA DO ELETROLISADOR. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE SUNDÉN, 2019).....	26
FIGURA 4.6: CAPACIDADE INSTALADA DE ELETROLISADORES X PRODUÇÃO ACUMULADA DE H <sub>2</sub> POR REGIÃO, 2017-2026. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE RENEWABLE ENERGY WORLD, 2018) .....	27
FIGURA 4.7: DIAGRAMA DO CONCEITO DE P2G. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE BOUDELLAL, 2018) .....	28
FIGURA 4.8: FOTOBIOREACTORES TUBULAR E PLANO. (SILVEIRA, 2017).....	29
FIGURA 4.9: RELAÇÃO ENTRE FATORES PARA O <i>EMBRITTELEMENT</i> . (ADAPTADO DE ROSAS ET AL., 2018) .....	31
FIGURA 4.10: MECANISMO DO <i>HYDROGEN EMBRITTELEMENT</i> NUMA FENDA. (HERRING, 2010) .....	31
FIGURA 4.11: COMPARAÇÃO À ESCALA [PM] DOS ÁTOMOS E ESQUEMA DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS CCC E CFC. (ADAPTADO DE CALLISTER E RETHWISCH, 2012) .....	32
FIGURA 4.12: CONTEÚDO ENERGÉTICO, POUPANÇA DE CARBONO E FRAÇÃO DE H <sub>2</sub> . (TRADUZIDO E ADAPTADO DE STAFFELL ET AL., 2019) .....	35
FIGURA 4.13: TOLERÂNCIA DE ELEMENTOS DA REDE DE GÁS NATURAL AO <i>BLENDING</i> COM H <sub>2</sub> . (IEA, 2019A) .....	35
FIGURA 4.14: LIMITES ATUAIS DE H <sub>2</sub> v/v% EM REDES DE GN, POR PAÍS, E RESPECTIVA ENERGIA EQUIVALENTE. (STAFFELL ET AL., 2019) .....	36
FIGURA 4.15: TENSÃO DE FLEXÃO VS. DEFORMAÇÃO, API 5L X70. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE RUIZ ET AL., 2014) .....	37

FIGURA 4.16: CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> VS. TENACIDADE À FRATURA, API 5L X52. (TRADUZIDO DE PLUVINAGE E CAPELLE, 2013) .....	38
FIGURA 4.17: MICROESTRUTURA DA REGIÃO DE FALHA, VIA MEV, A) EM AR; B) EM H <sub>2</sub> . (BELLAHCENE ET AL., 2012).....	38
FIGURA 4.18: EVOLUÇÃO DA PROBABILIDADE DE FALHA POR <i>EMBRITTEMENT</i> . (TRADUZIDO E ADAPTADO DE ZHANG E ADEY, 2009) .....	39
FIGURA 4.19: CONSUMO DE ENERGIA PARA ESCOAR VIA TUBAGEM: CH <sub>4</sub> E H <sub>2</sub> . (ADAPTADO DE SYLVESTER-BRADLEY, 2003) .....	40
FIGURA 4.20: PRESSÃO DO GÁS NO GASODUTO A UMA DETERMINADA DISTÂNCIA PARA MISTURAS DE GN+H <sub>2</sub> EM RELAÇÃO À PRESSÃO DO GN PURO. (TRADUZIDO DE ZABRZESKI ET AL., 2019) .....	41
FIGURA 4.21: <i>TUBE-TRAILER</i> PARA H <sub>2</sub> (200 BAR, CAPACIDADE APROX.: 22 M <sup>3</sup> ). (TECHNOIMPIANTI, S.D.) .....	42
FIGURA 4.22: HIDROGÉNIO "ORTO E PARA". (TRADUZIDO DE LETS LEARN NEPAL, 2020).....	42
FIGURA 4.23: <i>CRYOGENIC-TRAILER DE HIDROGÉNIO</i> . (PRAXAIR, S.D.).....	43
FIGURA 4.24: DENSIDADE DO H <sub>2</sub> VS. TEMPERATURA PARA PRESSÕES DE ARMAZENAMENTO DIVERSAS. (TRADUZIDO DE ABDALLA ET AL., 2018) .....	45
FIGURA 4.25: DIAGRAMA <i>ASHBY</i> EXPONDO AS DIFERENTES TECNOLOGIAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA ATUAIS. (WILLETTE E SCHÜTT, 2020) .....	45
FIGURA 4.26: ENERGIA PARA COMPRESSÃO DE 1 MOL DE H <sub>2</sub> DE 1 ATM A 20°C, ADIABATICAMENTE COM 1, 2, 3 ESTÁGIOS E ISOTERMICAMENTE (W <sub>T</sub> ). (TRADUZIDO DE ZHANG ET AL., 2014).....	46
FIGURA 4.27: VASO DE PRESSÃO DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO (TIPO IV - 700 BAR). (GRASMAN, 2013).....	47
FIGURA 4.28: VASO DE PRESSÃO DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO CRIO-COMPRESSO. (TRADUZIDO DE GUPTA ET AL., 2016; LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY, 2008) .....	49
FIGURA 4.29: PRINCÍPIO DE ARMAZENAMENTO EM HIDRETOS METÁLICOS. (BOUDELLAL, 2018).....	49
FIGURA 4.30: PROCESSO GENÉRICO E TEÓRICO DE LIQUEFAÇÃO DO HIDROGÉNIO E GRÁFICO T X S. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE ZHANG ET AL., 2014; STOLTEN E EMONTS, 2016).....	52
FIGURA 4.31: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO E GRÁFICO T X S DE UM CICLO SIMPLES DE CLAUDE. (TRADUZIDO E ADAPTADO DE ZHANG ET AL., 2014) .....	53
FIGURA 4.32: MAIOR TANQUE DE LH <sub>2</sub> DO MUNDO, 3 218 M <sup>3</sup> (≈230 T), CENTRO ESPACIAL KENNEDY (EUA). (JALLAIS, 2018) .....	54
FIGURA 4.33: CAVERNAS DE SAL-GEMA DO CARRIÇO (EM ESCALA). VALORES: PROFUNDIDADE / ALTURA / VOLUME. (REN, 2017) .....	56
FIGURA 4.34: ARMAZENAMENTO DE GN NO CARRIÇO COM ESTRUTURA SALINA DE MONTE REAL NA BACIA LUSITÂNICA. (DEEP.KBB UT E REN, 2015).....	57
FIGURA 4.35: PLANTA DE "P2A" EM PORT LINCOLN, AUSTRÁLIA, FORNECIDA PELA THYSSENKRUPP. (BROWN, 2018).....	58
FIGURA 4.36: ARMAZENAMENTO COM "LOHC" POR HYDROGENIOUS TECHNOLOGY. (BOUDELLAL, 2018).....	59
FIGURA 4.37: ESQUEMA TÍPICO DE UMA INSTALAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE GÁS NATURAL. (SELECTRA, 2020) .....	61
FIGURA 4.38: VOLUME E PERDA DE ENERGIA POR ANO PELA PERMEACÃO EM UM TUBO DN90 MM X 1 KM, 2 BAR E À TEMPERATURA AMBIENTE, CH <sub>4</sub> E H <sub>2</sub> . (TRADUZIDO DE WASSENAAR E MICIC, 2020).....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1: IMPORTAÇÕES DE GÁS NATURAL ( $10^3 \text{ M}^3(\text{N})$ ), PORTUGAL, 2019. (ADAPTADO DE DGEG, 2019B).....	8
TABELA 2.2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS TÍPICAS DO GÁS DE CIDADE. (TRADUZIDO DE TOWNGAS, 2020) .....	13
TABELA 4.1: COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO METANO, HIDROGÉNIO E AMONÍACO. (VAZ ET AL., 2020).....	21
TABELA 4.2: CARACTERÍSTICAS USUAIS DO AÇO API 5L X70. (TRADUZIDO DE RUIZ ET AL., 2014) .....	36
TABELA 4.3: COMPATIBILIDADE DE PLÁSTICOS E ELASTÓMEROS UTILIZADOS EM TUBAGENS DE GÁS NATURAL. (TRADUZIDO DE MELAINA ET AL., 2013).....	62
TABELA 4.4: INDICADORES ECONÓMICOS TAD, HIDROGÉNIO. FONTES .....	67



## **LISTA DE ACRÓNIMOS E ABREVIATURAS**

AISI: *American Iron and Steel Institute*

API: *American Petroleum Institute*

ASME: *The American Society of Mechanical Engineers*

BV: *Block valve*

CapEx: *Capital Expenditure*

CARB: *California Air Resources Board*

CCC: Cúbico de corpo centrado

CCS/CCUS: *Carbon capture and storage / Carbon capture, utilization and storage*

CENSE: Centro de Investigação em Ambiente e Sustentabilidade

CFC: Cúbico de faces centradas

CLIG: Companhia Lisbonense de Iluminação a Gás

CNTP: Condições normais de temperatura e pressão

CTS: *Custody transfer station*

DGEG: Direção Geral de Energia e Geologia

DN: Diâmetro nominal

EN-H2: Estratégia Nacional para o Hidrogénio

EERE: *Energy Efficiency and Renewable Energy*

EIGA: *European Industrial Gases Association*

EN: *European Standard*

ENSE: Entidade Nacional para o Setor Energético

ERSE: Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos

EU: União Europeia

EUA: Estados Unidos da América

FCH JU: *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*

FRP: *Fiber-reinforced plastic*

GEE: Gases do efeito estufa

GN: Gás natural

GNL: Gás natural liquefeito

GPL: Gás de Petróleo liquefeito

GRMS: *Gas regulating and metering station*

HDPE: *High density polyethylene*

HSCR: *High stress crack resistant*

ICJCT: *Interconnection junction station*

IEA: *International Energy Agency*

INE: Instituto Nacional de Estatística

IPCEI: *Important Project of Common European Interest*  
ISO: *International Organization for Standardization*  
JCT: *Junction station*  
LLNL: *Lawrence Livermore National Laboratory*  
LOHC: *Liquid Organic Hydrogen Carriers*  
MEV: Microscópio eletrónico de varrimento  
MLI: *Multilayer insulation*  
Ni-MH: Níquel-hidretos metálicos  
Ofgem: *Office of Gas and Electricity Markets*  
OpEx: *Operating Expenses*  
P2A: *Power to Ammonia*  
P2G: *Power to Gas*  
P2G2P: *Power to gas to power*  
P2M: *Power to gas to Mobility*  
PA: Poliamida  
PCI: Poder calorífico inferior  
PCS: Poder calorífico superior  
PE: Polietileno  
PIG: *Pipeline inspection gauges*  
PNEC 2030: Plano Nacional Energia e Clima  
ppm: Partes por milhão  
PRE: Produção em regime especial  
PRO: Produção em regime ordinário  
REN: Redes Energéticas Nacionais  
RNC2050: Roteiro para a Neutralidade Carbónica  
RNDGN: Rede Nacional de Distribuição de Gás Natural  
RNTGN: Rede Nacional de Transporte de Gás Natural  
SOFC: *Solid oxide fuel cell*  
TAD: Transporte, Armazenamento e Distribuição  
TPES: *Total primary energy supply*  
UAG: Unidade Autónoma de Gasificação  
UMR: Reator de metanação subterrâneo  
UNFCCC: *United Nations Framework Convention on Climate Change*  
UNIDEMI: Unidade de Investigação e Desenvolvimento em Engenharia Mecânica e Industrial  
WACC: *Weighted average cost of capital*  
%v/v: Título em base volúmica  
%m/m: Percentagem em base mássica (peso)

## 1. INTRODUÇÃO

Com a elevação da temperatura média na superfície terrestre, especialmente devido ao aumento da emissão dos gases de efeito estufa (GEE), vários acordos e medidas vem sendo propostos para mitigar este efeito, dentre eles e o mais recente, o Acordo de Paris. No meio das principais metas impostas está a ampliação da participação de fontes de energias renováveis (FER) e a redução de combustíveis fósseis no balanço energético dos países.

Portugal, por sua posição geográfica e clima, possui um elevado potencial para a produção de eletricidade renovável. No caso da produção por energia solar, tem grande vantagem face aos outros países da Europa e na eólica, apesar de em menor proporção, também apresenta zonas com elevado potencial *onshore* e *offshore*. Apesar da eólica *onshore* já ser atualmente bem aproveitada um *retrofit* ou substituição dos equipamentos instalados, por mais modernos e eficientes, podem garantir maior produção ao longo dos anos e quanto às possibilidades *offshore*, uma zona piloto já foi selecionada para o início da exploração por meio de um projeto eólico flutuante e graças ao grande percentual de zona costeira do país, essa é uma solução com grande capacidade produtiva nos próximos anos (Ministério do Ambiente e da Acção Climática, 2020).

Apesar de as FER serem livres de emissões de dióxido de carbono, essas tem por característica intrínseca a sazonalidade, principalmente a solar e eólica, uma vez que dependem das estações do ano e conseqüentemente das condições climáticas, tornando-as assim, fontes que não permitem, por si só, manter e garantir a segurança do fornecimento energético dos países.

Essa intermitência é solucionada por meio de um sistema de grande porte de armazenamento de energia, para que os excedentes de produção, em horário de baixa demanda, sejam armazenados e utilizados em momentos de grande consumo em que as renováveis não estejam em plena produção.

Apesar de existirem alguns meios de armazenamento, como as baterias, supercapacitores, ar comprimido em cavidades e bombagem hidráulica, dificuldades técnicas não permitem que esses sejam os mais adequados para períodos longos (i.e., meses ou entre estações). Algumas baterias mais robustas ainda estão em fase de desenvolvimento, os supercapacitores não são capazes de garantir fornecimento por mais de alguns minutos e os sistemas a ar comprimido e bombagem são dependentes da limitação de espaço o que restringe a capacidade para no máximo algumas semanas (Ali, 2019).

Nesse cenário, o hidrogénio ( $H_2$ ) que possui um elevado conteúdo energético por massa, tem sido visto como um importante vetor capaz de ser produzido por meio de eletrólise da água, sem emissão de GEE, e armazenado em grandes volumes, no estado gasoso, líquido e/ou transformado em um outro composto químico (e.g., amoníaco –  $NH_3$ ). Após a armazenagem e com os devidos tratamentos, o  $H_2$  pode ser injetado nas atuais redes de gás natural ou utilizado

diretamente, este conceito é denominado de “*Power-to-Gas - P2G*”. Além disso, assim que necessário, esse gás pode ser facilmente reconvertido em eletricidade por meio de células de combustível no dito “*Power-to-Gas-to-Power - P2G2P*” ou utilizado diretamente no setor de mobilidade, “*Power-to-Mobility – P2M*”.

O hidrogénio é produzido e manuseado há bastante tempo para fins industriais, no entanto, atualmente seu principal método de obtenção é pela reforma a vapor do metano sem o devido tratamento dos GEE emitidos (i.e., captura e armazenamento de carbono - CCS) fazendo com que não possa ser considerado um processo ambientalmente sustentável. As principais utilidades industriais do gás em questão são: No ramo de fertilizantes para a produção de amoníaco, na indústria da refinação do petróleo, na produção do aço e também como combustível para foguetões de exploração espacial.

Uma questão relevante para a utilização em larga escala do H<sub>2</sub>, no contexto de uma descarbonização energética nacional, é que apesar de ter um conteúdo energético elevado por unidade de massa, em unidade de volume ele é cerca de três vezes menor do que o gás natural (GN) e portanto surgem dificuldades técnicas para o armazenamento do mesmo conteúdo energético (e.g., requer maiores pressões, maior velocidade no escoamento em tubagens ou a necessidade de processos que demandam muita energia a fim de aumentar a densidade energética como é o caso da liquefação).

Além disso, o H<sub>2</sub> interage de forma diferente do GN com os distintos materiais utilizados no transporte, armazenamento e distribuição, especialmente com os aços utilizados nos gasodutos, afetando lentamente suas propriedades podendo causar falhas prematuras sob certas condições como: altas pressões e cargas cíclicas.

Este trabalho se fez necessário por haver uma grande dispersão de informações sobre as tecnologias de transporte, armazenamento e distribuição (TAD) do hidrogénio na literatura atual e pela escassez de trabalhos que interligassem essas três vertentes ao cenário estrutural de Portugal. Portanto, uma revisão da literatura sobre os principais aspetos do transporte, armazenamento e distribuição do H<sub>2</sub> foi realizada analisando os pontos fortes e também as necessidades de adaptação da infraestrutura atual de gás natural nacional. A principal finalidade foi de avaliar as nuances para que ocorra uma transição energética, de maneira segura e fiável, com maior aproveitamento das renováveis, por meio da armazenagem e utilização do H<sub>2</sub>, atendendo às metas das estratégias de descarbonização publicadas recentemente.

## **1.1. Estrutura da dissertação**

Para uma avaliação técnica mais fundamentada, principalmente por se tratar de um país, é necessário entender a tendência de produção e utilização de energia nos últimos anos, por esta razão, no capítulo 2 é feita uma síntese do contexto histórico e do balanço energético de Portugal. É comentado sobre o consumo atual de gás natural, carvão e petróleo. Além disso, é explicado o perfil e tendência de produção de eletricidade por fontes renováveis, é feita a caracterização da rede nacional de transporte de gás natural (RNTGN) e da rede nacional de

distribuição de gás natural (RNDGN) e, por fim, são informados planos e estratégias para a descarbonização da economia nacional e projetos do hidrogénio em execução na Europa.

Como todo trabalho de dissertação e pesquisa, os métodos empregados para a obtenção, abordagem e interpretação de toda a informação utilizada precisa estar bem explanado, sendo assim, no capítulo 3 pode ser encontrada a metodologia utilizada para a realização deste trabalho que por ser uma revisão de literatura tem caráter de pesquisa exploratória, qualitativa e que não tem por fim realizar uma reprodução do que já existe disponível e sim avaliar de forma a chegar a conclusões inovadoras.

O capítulo 4 se encontra dividido em oito seções, sendo as três primeiras dedicadas à uma breve introdução das principais propriedades do hidrogénio, principais vantagens e desvantagens na sua utilização e também informa em quais setores (uso final) esse gás é mais utilizado atualmente. Esta breve introdução foi julgada necessária em virtude da utilização e conhecimento da tecnologia do hidrogénio para fins energéticos, por parte da população, estar a se difundir há apenas alguns anos e as peculiaridades desse gás, que por vezes dificulta uma rápida transição da economia, necessitam ser bem compreendidas antes da leitura dos subcapítulos seguintes. Em sequência são explicados tecnicamente e brevemente os principais tipos de produção do hidrogénio, na quinta seção as tecnologias disponíveis para o transporte com um enfoque na rede de gasodutos nacional em relação ao fenómeno de fragilização por hidrogénio num cenário de *blending* (misturas de H<sub>2</sub> com GN) ou utilização com o H<sub>2</sub> puro. Em seguida, os processos de armazenamento foram explicados de acordo com o enquadramento de pequenos e grandes volumes, com destaque para a armazenagem subterrânea em cavernas de sal-gema, já em utilização em Portugal para o GN. Na penúltima seção, foi realizada uma análise de estudos técnicos quanto à adequabilidade dos materiais utilizados nas redes de distribuição, tubagens e acessórios, para uso com o H<sub>2</sub> e, por fim, foram compilados valores para os indicadores económicos de CapEx, OpEx, eficiências e tempo de vida das tecnologias de TAD em valores de € (2019).

O capítulo 5 são apresentadas as considerações finais, propostas de estudos futuros e as conclusões para cada uma das seções estudadas no capítulo 4 fazendo a devida correspondência com o cenário e infraestrutura atual de Portugal e considerando as metas propostas para 2030 e 2050.



## 2. CENÁRIO ENERGÉTICO DE PORTUGAL E PROJETOS DE H<sub>2</sub> NA EUROPA

### 2.1. Evolução do cenário energético de Portugal

O mercado da eletricidade é nomeadamente um dos maiores de Portugal, no entanto a primeira utilização, conhecida, de eletricidade foi no dia 30 de outubro de 1878 com seis candeeiros que iluminaram o Chiado em Lisboa (Lojaluz, 2020). Deste dia para os dias atuais houve uma evolução significativa no balanço energético, apesar disso é preciso um longo caminho a percorrer para que Portugal se torne autossustentável, pois ainda há a necessidade de importação de grandes quantidades de energia primária, uma vez que o país não possui reservas de recursos energéticos fósseis desde o fechamento da mina de carvão mineral do Pejão, no Douro, em 1994 (Baptista, 2016) e essas fontes de combustíveis representam 74% das TPES, segundo a dados da IEA (IEA – International Energy Agency, 2020b).

#### 2.1.1. Gás natural

Conforme pode ser visto na Figura 2.1, desde meados de 1997, Portugal vem investindo na utilização do gás natural, em detrimento do carvão mineral, e em 2017 o GN representava 24% da energia primária do país, sendo o setor industrial o maior consumidor deste combustível, além disso, os derivados de petróleo (40%) são mais utilizados no setor de transportes e o carvão mineral (14%) no setor de geração de eletricidade em termoelétricas (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia, 2017). Um gráfico detalhado do consumo de energia primária em Portugal pode ser visto na Figura 2.2 e um gráfico do consumo de energia (incluindo uso como matéria-prima) por setor de atividade pode ser visualizado na Figura 2.3.

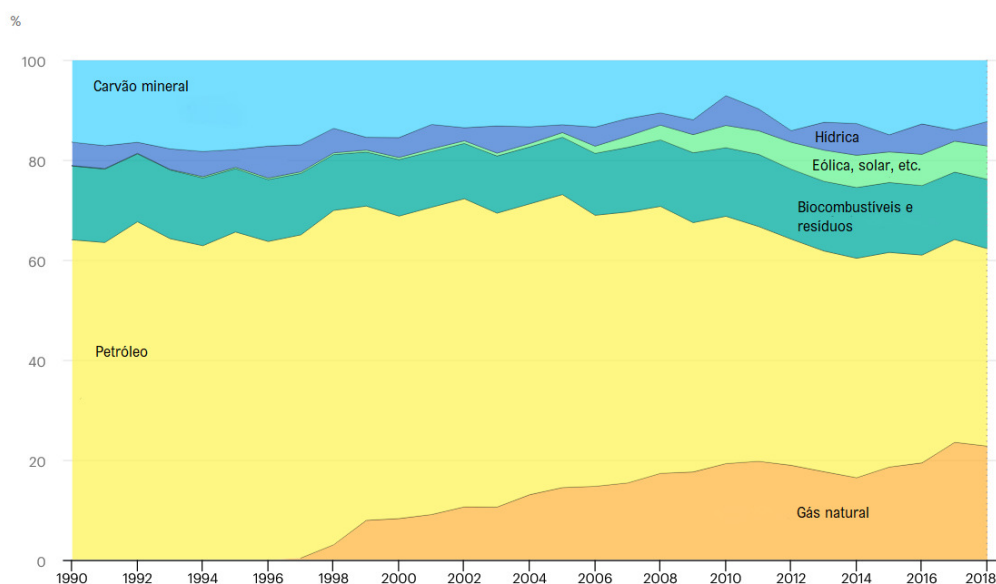


Figura 2.1: Fornecimento de energia primária por fonte em Portugal. (Traduzido de IEA, 2020a)

O gás natural importado por Portugal é recebido de duas maneiras: Via gasoduto proveniente da Argélia (sendo este o maior fornecedor no estado gasoso) que chega ao país em Campo Maior, na sub-região do Alto Alentejo e então é injetado no gasoduto nacional de alta

pressão; também é recebido no estado líquido, denominado GNL, adquiridos principalmente da Nigéria por navios metaneiros via o Terminal de regaseificação de GNL de Sines (Galp, 2020).

O gás natural, a partir daí, pode ter três destinos: Armazenamento subterrâneo em cavernas de salmoura no Carricho, concelho de Pombal (zona litoral centro); encaminhamento para as centrais termoelétricas para geração de eletricidade e, por último, injetado na rede de distribuição de média e baixa pressão para os consumidores finais (REN - Redes Energéticas Nacionais, 2019).

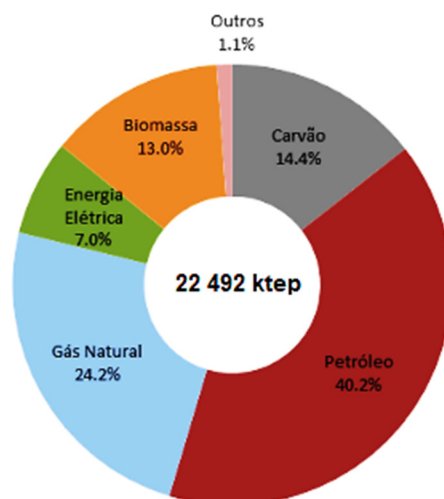


Figura 2.2: Consumo de Energia Primária em Portugal no ano de 2017. (DGEG, 2017)

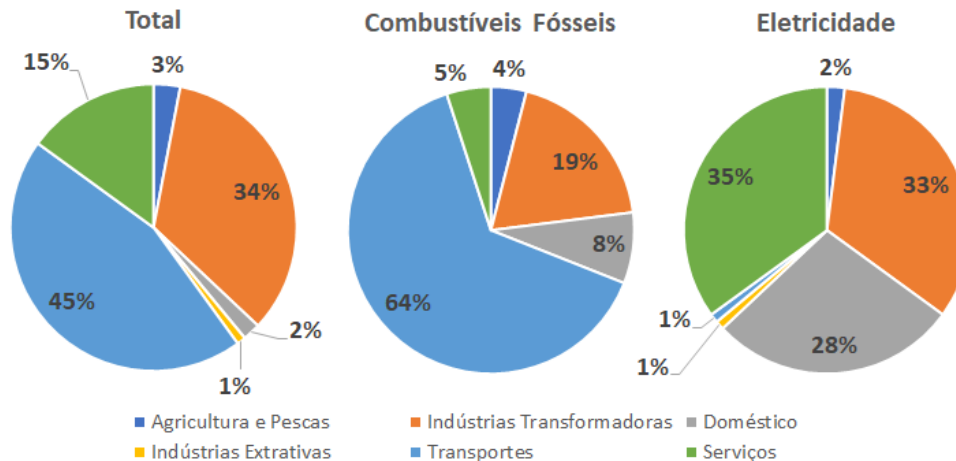


Figura 2.3: Consumos por setor de atividade em Portugal no ano de 2017. (DGEG, 2017)

Faz-se necessário caracterizar a estrutura das redes de gás natural no território nacional, para tal, de acordo com a Portaria 390/94 publicada pelo Ministério da Indústria e Energia (1994), as redes de gás são classificadas em função da pressão de trabalho: A rede de transporte, ou de 1.º escalão, trabalha às pressões superiores a 20 bar, são construídos em aço<sup>1</sup> e tem um diâmetro mínimo de 100 mm (4"); a rede primária, ou de 2.º escalão, trabalha a pressões superiores a 4 bar e até 20 bar e são construídas em aço; a rede secundária é a rede de distribuição

<sup>1</sup> Especificação: API-5L-X70

que trabalha a pressões superiores a 1,5 bar e até 4 bar pode ser construída em aço ou polietileno (rede enterrada) e, por fim, a rede de utilização que trabalha a pressões  $\leq 1,5$  bar são construídas em aço, polietileno (rede enterrada) ou cobre.

Referente às categorias de pressão de serviço, estas são separadas em: Baixa pressão, pressão  $\leq 50$  mbar; média pressão,  $50 \text{ mbar} < \text{Pressão} \leq 4 \text{ bar}$  e alta pressão, pressão  $> 4 \text{ bar}$ .

Quanto ao trajeto, segundo dados da REN (n.d.), após ser recebido na fronteira, o gás natural escoa pelos gasodutos de 1.º escalão da Rede Nacional de Transporte de Gás Natural (RNTGN), estes se conectam às redes de 2.º escalão por meio das Estações de Regulação e Medição de Gás (GRMS). Os gasodutos de 2.º escalão e as redes de baixa pressão que deles derivam (secundárias e de utilização) pertencem às empresas de distribuição que fornecem o gás natural aos clientes finais.

Existem também, em áreas que não são abastecidas diretamente por gasodutos, as redes de distribuição supridas por intermédio de UAG (Unidades Autónomas de Gaseificação) que admitem o GNL proveniente do terminal de Sines por meio de camiões-cisterna, mudam o estado para gasoso e distribuem para os clientes finais por meio das tubagens.

A RNTGN é constituída por gasodutos principais e por ramais com um total de 1 375 km, bem como por 85 estações de regulação e medição de gás (GRMS), 45 estações de válvula de seccionamento (BV), 5 estações de interligação em T (ICJCT), 66 estações de junção para derivação (JCT) e 2 estações de transferência de custódia (CTS) (REN - Redes Energéticas Nacionais, 2019). A rede de transporte é formada por um gasoduto principal, entre Sines e Valença do Minho, por ser a região dos maiores consumidores gás natural (corta o oeste do país), um gasoduto de trânsito que supre a região de Leiria - Pombal, dois troços que abastecem o interior de Portugal na região da Beira Interior e diversos outros segmentos com destaque para: o que abastece a zona de Lisboa e o segmento de interligação ao armazenamento subterrâneo no Carriço (Caetano, 2014; REN - Redes Energéticas Nacionais, 2019). No anexo A se encontra o mapa esquemático da RNTGN do ano de 2019.

Já a distribuição de gás natural, através de gasodutos, é praticada mediante concessões e licenças outorgadas pelo Estado Português (REN - Redes Energéticas Nacionais). Num total, existem 11 distribuidoras em Portugal, sendo 6 conectadas à RNTGN (Portgás, Lusitaniagás, Setgás, Beiragás, LisboaGás GDL e Tagusgás) postas em funcionamento no ano de 1997 e 5 com fornecimento através de UAGs (Duriensegás, Medigás, Sonorgás, Dianagás e Paxgás) iniciadas no ano de 2001 (Galp Gás Natural Distribuição, 2011).

Nas instalações de armazenamento em cavernas de salmoura (Carriço), o gás natural é recebido, comprimido, armazenado no subsolo em 6 cavernas e antes de ser injetado na RNTGN, esse tem a pressão reduzida para 80 bar e posteriormente é secado. Estas cavernas constituem uma reserva estratégica de energia para o país, já que, de acordo com Ministério da Economia e da Inovação (2006, 5297, artigo 50.º) como citado em ENSE (2020),

*“A quantidade global mínima de reservas de segurança de gás natural é fixada pela tutela da área da energia, não podendo ser inferior a 15 dias de consumos não interrompíveis dos produtores de eletricidade em regime ordinário e a 20 dias dos restantes consumos não interrompíveis.”*

Conforme pode ser visto na Tabela 2.1, atualmente o principal fornecedor de gás natural para Portugal é a Nigéria (52%), seguido dos Estados Unidos (21%) e Catar (11%) (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia, 2019b). Em relação aos 3 anos anteriores a quantidade de GNL vem aumentando face à de gás natural comprimido, a título de comparação, no ano de 2018 os percentuais foram de: 66% GNL e 34% gás natural comprimido (REN - Redes Energéticas Nacionais, 2019).

Tabela 2.1: Importações de gás natural ( $10^3 \text{ m}^3(\text{n})^2$ ), Portugal, 2019. (Adaptado de DGEG, 2019b)

Transporte	País de Origem	TOTAL	
Gasoduto	Argélia	353 972	10%
	Espanha	251 522	
Camião	Espanha	3 874	
Barco (GNL)	Argélia	70 308	90%
	Catar	618 945	
	Holanda	83 634	
	Nigéria	3 069 672	
	EUA	1 227 741	
	Rússia	91 831	
	Trinidade e Tobago	113 257	
		<b>5 884 756</b>	

O consumo de energia primária de gás natural no país de 2016 para 2017 aumentou 25,3% devido a um incremento na utilização deste no setor de produção de eletricidade (de 1 231 ktep para 2 168 ktep), equitativamente, no mesmo período houve um aumento de 6,8% (de 1 618 ktep para 1 728 ktep) no consumo de energia final deste combustível e é estimado que o consumo de gás natural em regime de cogeração subiu 1,3% (de 1 180 ktep para 1 195 ktep) (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia, 2017).

### 2.1.2. Petróleo

No âmbito do petróleo, com base nos dados publicados pela DGEG (2019) no recente relatório anual sobre a fatura energética portuguesa, em 2019, 11,3 milhões de toneladas de petróleo bruto foram importados levando a uma quebra de 10,8% em relação a 2018. Desse volume, 22% foram provenientes de Angola, 11% da Arábia Saudita e 11% da Rússia (Eurásia). Vale ressaltar que aproximadamente 47% das importações tem origem africana e 40% asiática, e apesar de ter havido um crescimento do fornecimento de origem europeia, este ainda não é significativo diante do valor total.

<sup>2</sup>  $1 \text{ m}^3(\text{n})$  a  $15^\circ\text{C}$  e  $101,325 \text{ kPa}$  (absoluto)

Em relação ao consumo, os dados mais recentes do balanço energético publicado pela DGEG, de 2016 para 2017 o consumo de energia primária de petróleo e derivados reduziu 1,3% (de 9 160 ktep para 9 041 ktep) sendo o segundo ano consecutivo que este fenómeno acontece, enquanto o consumo final cresceu 1,9% (de 7 422 ktep para 7 560 ktep). Do total, apenas 2% (174 ktep) foi destinado para a produção de eletricidade (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia, 2017). Nesse mesmo ano, segundo dados publicados pela Eurostat, Portugal foi o 6.º país mais dependente de importação de petróleo da Europa, a Estónia liderou a lista, em contrapartida o Reino Unido e a Dinamarca foram os menos dependentes (Prado, 2019).

### *2.1.3. Carvão mineral*

Acerca do carvão, segundo dados da DGEG publicados no relatório “Energia em Números” do Observatório da Energia (2020), em 2019 Portugal importou um total de 2,7 milhões de toneladas de carvão mineral, sendo 71% (1,96 Mt) provenientes da Colômbia, 22% dos Estados Unidos (0,61 Mt), 6% da Rússia (0,16 Mt) e o restante de Espanha (1%).

No que diz respeito ao consumo de carvão mineral, este é exclusivamente para a produção de eletricidade nas centrais térmicas de Sines e Pego. Dados mais atualizados do balanço energético nacional, em 2017, revelam que o consumo de energia primária desse item aumentou 14% em relação a 2016 acarretando uma subida de 71% na fatura do país relativamente a essa matéria-prima e tal crescimento foi devido àquele ano ter sido bastante seco e consequentemente reduziu em 55% a produção hidroelétrica, sendo assim, esse déficit teve de ser compensado nas termoelétricas a carvão e a GN (DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia, 2017).

### *2.1.4. Eletricidade*

Em Portugal, conforme dados de 2017, o número de consumidores de energia elétrica era de 6,4 milhões, sendo a esmagadora maioria, 99,6%, em Baixa Tensão, 23 397 consumidores (0,4%) em Média Tensão e cerca de 375 (<1%) em Alta e Muito Alta Tensão (ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos, 2018). Em 2019, o consumo de energia elétrica fornecido por meio da rede pública resultou em 50,3 TWh, com uma variação de -1,1% face ao ano de 2018 e ficando 3,6% abaixo do máximo histórico atingido em 2010 (REN - Redes Energéticas Nacionais, 2019). A evolução do consumo de eletricidade no país, desde 1990 até 2018, pode ser verificada na Figura 2.4.

Atualmente a produção de eletricidade é proveniente de diferentes tecnologias e fontes de energia primárias, como por exemplo: carvão, gás natural, fuel, gasóleo, água, vento, sol, biomassa e resíduos e é aberta a concorrência em dois regimes legais: Produção em regime ordinário (PRO), baseada em fontes tradicionais não-renováveis e em grandes centros hídricos de produção de eletricidade e a Produção em regime especial (PRE), relativa à cogeração e à produção elétrica a partir de fontes de energia renováveis (REN - Redes Energéticas Nacionais).

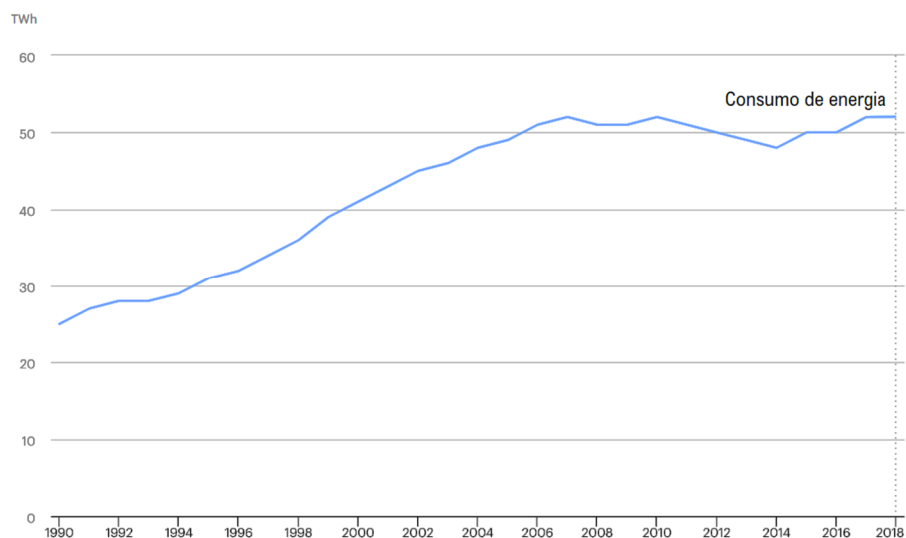


Figura 2.4: Consumo de eletricidade, Portugal, 1990-2018. (Traduzido de IEA, 2020a)

A considerar os dados publicados pela REN, para o ano de 2019, a produção renovável abasteceu 51% do consumo face aos 52% em 2018. As eólicas abasteceram 26% do consumo, o maior valor da história, as hidroelétricas abasteceram 17% do consumo e nas renováveis restantes a biomassa abasteceu 5,5% e as fotovoltaicas 2,1%. É importante frisar que esta última teve um aumento de potência instalada de 28,3% em relação a 2018 (de 569 MW para 730 MW), na Figura 2.5 é possível observar a evolução das renováveis ao longo dos anos. Nas não-renováveis, o carvão foi responsável por suprir 10% do consumo, representando o valor mais reduzido desde a entrada em pleno funcionamento da central de Sines em 1989, e o gás natural 32% (considerando o ciclo combinado e cogeração). Na Figura 2.6, pode-se verificar a evolução da produção de eletricidade desde 1990 até 2018. Nas transações via interligações (com o estrangeiro), o resultado foi importador, após 3 anos seguidos de saldos exportadores, equivalendo a cerca de 7% do consumo no país (REN - Redes Energéticas Nacionais, 2019).

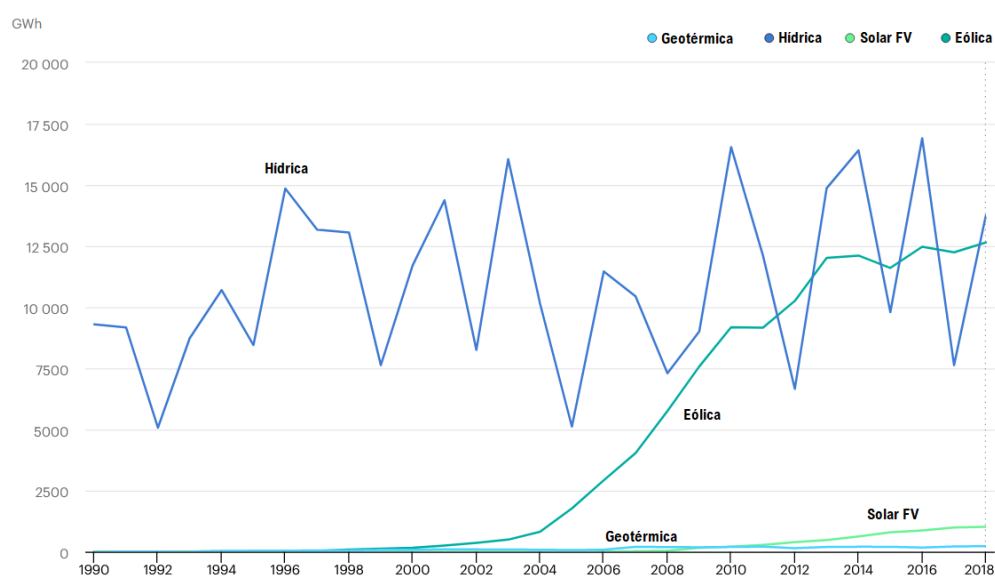


Figura 2.5: Produção de eletricidade renovável por fonte, Portugal, 1990-2018. (Traduzido e adaptado de IEA, 2020a)

## 2.2. Descarbonização da economia

Em 2015, a Convenção das Nações Unidas para as Alterações Climáticas (UNFCCC) promulgou o Acordo de Paris com o principal objetivo de manter o aumento da temperatura global neste século bem abaixo de 2°C em relação aos níveis pré-industriais e prosseguir esforços para limitar este aumento a até 1,5°C. Além disso, o acordo visa aumentar a capacidade dos países para lidar com os impactos das mudanças climáticas e tornar os fluxos financeiros consistentes porém com baixas emissões de GEE, possivelmente negativas algures entre 2055 e 2080 (United Nations, 2020; Wimbadi e Djalante, 2020).

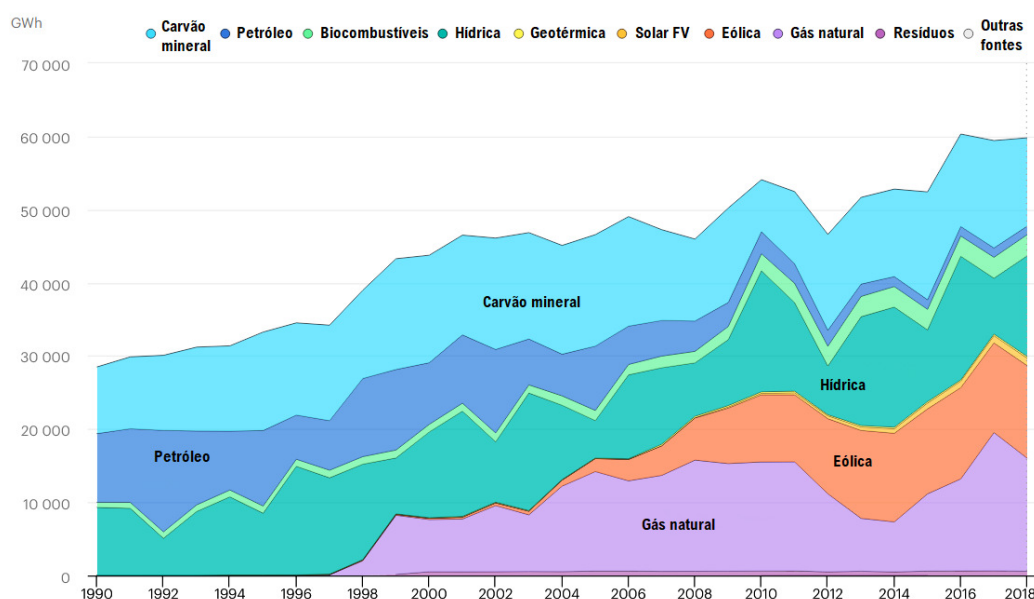


Figura 2.6: Produção de eletricidade por fonte, Portugal, 1990-2018. (Traduzido e adaptado de IEA, 2020a)

Como visto anteriormente neste capítulo, Portugal tem atualmente uma grande dependência de combustíveis fósseis nas suas fontes de energias primárias e mesmo que uma redução nessa submissão e um aumento na utilização das fontes de energias renováveis venham sendo percebidos, é notório que não será suficiente para atingir as metas definidas pelo Acordo de Paris.

A descarbonização pode ser alcançada aumentando a participação de fontes de energia de baixo carbono, principalmente renováveis, e com uma redução correspondente no uso de combustíveis fósseis, para além, também é esperado que a utilização da tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) tenha um papel cada vez maior favorecendo a já citada redução dos GEE (Grantham Research Institute on Climate Change and the Environment, 2020).

Em 21 de maio de 2020, foi aprovado pelo Conselho de Ministros o Plano Nacional Energia e Clima 2021-2030 (PNEC 2030) que estipula a partir de oito objetivos estratégicos, as linhas de atuação mais relevantes, medidas a serem tomadas e objetivos e metas a atingir, sendo este o principal instrumento de política energética para a próxima década. Dentre os principais objetivos do PNEC 2030, vale ressaltar a prioridade dada à questão da eficiência energética e a promoção do aumento das energias renováveis a fim de reduzir a dependência energética

nacional, para 65% em 2030, principalmente por meio da eletrificação da economia (Observatório da Energia, 2020).

### 2.2.1. Hidrogénio como vetor energético

Neste cenário o hidrogénio vem a ser uma mais valia para se atingir as metas de descarbonização impostas pelo UNFCCC, o hidrogénio verde “*green hydrogen*” é o produzido a partir da eletrólise da água, utilizando eletricidade excedente de fontes renováveis, de modo que a emissão de carbono é próxima de zero. Outro método relevante é o hidrogénio azul “*blue hydrogen*” que apesar de ser produzido a partir da reforma a vapor do metano, tem emissões limitadas de carbono, uma vez que utiliza a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS). A Figura 2.7 mostra os esquemas de produção mais indicados para a descarbonização.

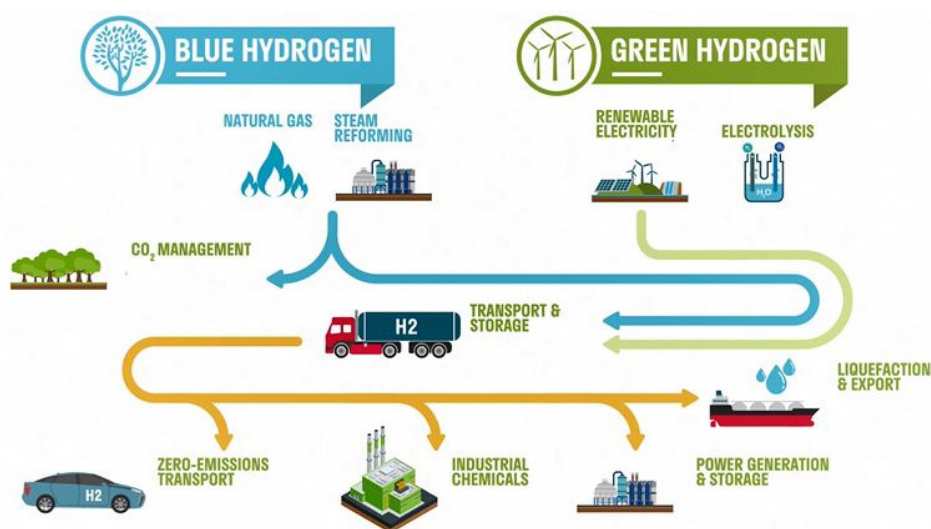


Figura 2.7: Métodos de produção de hidrogénio favoráveis à descarbonização. (Woodside, 2020)

O Governo português, a 21 de maio de 2020, aprovou a resolução do Conselho de Ministros que define a Estratégia Nacional para o Hidrogénio, a fim de promover “a introdução gradual deste gás como pilar sustentável e integrado na mais abrangente estratégia de transição para uma economia descarbonizada”. Vale salientar que a estratégia “prevê um investimento de sete mil milhões de euros e pretende representar 5% no consumo final de energia em 2030” e a área de governação do Ambiente e da Ação Climática aponta que tal estratégia pretende também assegurar a diminuição da importação de gás natural entre 380 e 740 milhões de euros, criar 8 500 a 12 000 novos empregos, diretos e indiretos, também deverá significar para o país um investimento de 7 mil milhões de euros até 2030 e deste montante, segundo ministro dos Ambiente e Ação Climática, 85% terá origem privada. É de notar que até ao presente momento não se encontrou na literatura a informação do tempo de retorno desse investimento.

Cinco iniciativas-chave serão postas em vigor: A criação de um projeto âncora de produção de hidrogénio verde, em Sines; a descarbonização do setor dos transportes pesados; a descarbonização da indústria nacional; a criação de um laboratório colaborativo para o

hidrogénio e a formalização de uma candidatura ao IPCEI Hidrogénio (*Important Project of Common European Interest*) (Ferreira, 2020; Governo da República Portuguesa, 2020).

A Estratégia Nacional para o Hidrogénio (EN-H2), publicada pelo Ministério do Ambiente e da Acção Climática (2020), definiu metas gradativas para a transição e utilização do hidrogénio: para 2025 estima-se de 1% a 5% de injeção de H<sub>2</sub> nos gasodutos, em 2030 é esperado de 10% a 15%, em 2040 será de 40% a 50% e finalmente de 75% a 80% em 2050. Segundo Furtado, (2020b), apesar dos impedimentos tecnológicos é esperado que haja pesquisas e avanços com o passar dos anos a fim de tornar esses objetivos praticáveis.

### 2.2.2. Lições aprendidas vs. transição para o hidrogénio

A literatura mostra que os materiais fragilizam quando expostos ao hidrogénio, bem como que há uma grande diferença entre as propriedades físicas do H<sub>2</sub> e dos combustíveis fósseis, logo, estas questões técnicas, assim como as económicas ligadas ao elevado custo na implementação de um sistema exclusivo para H<sub>2</sub> puro, podem comprometer a migração a curto prazo para um sistema totalmente baseado em hidrogénio “a 100%”. Torna-se necessário compreender pormenorizadamente como introduzir o H<sub>2</sub> no sistema energético nacional. No entanto, Portugal já esteve por bastante tempo em contato com o hidrogénio, pois em 1848 foi celebrado o primeiro contrato de abastecimento de gás à cidade de Lisboa, entre a Câmara Municipal e a Companhia Lisbonense de Iluminação a Gás (CLIG), em 1899 a rede de gás canalizado da Grande Lisboa estendeu-se até Cascais, Oeiras e Sintra e assim por muito tempo essa região do país foi abastecida pelo chamado “gás de cidade” proveniente de gasificação e/ou pirólise de algumas matérias-primas como carvão mineral (hulha) e nafta.

A composição deste gás varia de acordo com o tipo de matéria-prima e da temperatura de reação e pode-se dizer que era um gás tóxico e com elevada humidade, valores típicos figuram conforme informados pela empresa produtora chinesa “TownGas”, disponível na Tabela 2.2 abaixo:

Tabela 2.2: Propriedades físico-químicas típicas do gás de cidade. (Traduzido de Towngas, 2020)

<b>Características do gás de cidade</b>			
Composição Química		Propriedades Físicas	
Dióxido de Carbono	16,3% - 19,9%	Poder Calorífico	17,27 MJ · m <sup>-3</sup> (n)
Monóxido de Carbono	1,0% - 3,1%	Densidade relativa	0,52
Metano	28,2% - 30,7%	Índice de <i>Wobbe</i>	24
Hidrogénio	46,3% - 51,8%	Coeficiente de velocidade de chama <i>Weaver</i>	35
Azoto e Oxigénio	0% - 3,3%		

Àquela altura, após sair da unidade de produção, o gás de cidade era comprimido e distribuído por uma rede primária à pressão de 1 bar, em diferentes sítios de Lisboa encontravam-se unidades de redução de pressão que forneciam para a rede secundária à pressão de utilização final dos aparelhos que realizavam a combustão, 8 mbar. As tubagens à época eram fabricadas em ferro fundido e o linho era usado como vedação nas juntas (Peninsulagás, 2020).

Apenas em 1988 a empresa Gás de Portugal deu início à uma avaliação para a utilização do gás natural em Portugal. Neste mesmo ano, Lisboa já tinha uma rede de distribuição de gás com mais de 1 000 km de extensão que fornecia para mais de 200 000 clientes. Até então, essa era a única rede de distribuição de grande proporção em Portugal.

De abril a setembro de 1997 aconteceu o início da distribuição de gás natural pelo país, de 1999 a 2001 a LisboaGás realizou a atividade de substituição de gás, nos concelhos anteriormente abastecidos com gás de cidade (Lisboa, Oeiras, Amadora e Loures), já em outubro de 2003, ocorreu a chegada do primeiro navio metaneiro de GNL ao terminal de Sines e em novembro de 2004, iniciou a injeção de gás natural em uma caverna de salmoura em Pombal no Carriço (Galp Gás Natural Distribuição, 2020a).

### 2.3. Projetos relevantes do hidrogénio na Europa

Não só Portugal, como vários países da Europa também utilizaram o gás de cidade por bastante tempo, sendo o Reino Unido pioneiro ao acender, pela primeira vez no mundo, candeeiros a gás na Pall Mall Street em Londres (Fundação Galp Energia). Este país, assim como Portugal, já fizera um grande esforço nas décadas de 60 e 70 para substituir o gás de cidade pelo gás natural e cerca de 40 milhões de equipamentos, aproximadamente 14 milhões de usuários finais (sendo a maioria doméstico), foram adaptados para o novo gás, logo, lições aprendidas àquela altura estão a ser somadas ao planeamento atual de adequação do sistema de gasodutos, para hidrogénio puro, tornando-se modelo ao resto do mundo (Hydrogeit, 2018), ademais, desde 2002 um programa de substituição da antiga tubagem de distribuição em ferro fundido para polietileno está a ser realizado, este novo material é considerado adequado para transporte de H<sub>2</sub> a 100% e tal projeto deve ser concluído em 2032 (Nothern Gas Networks, 2016).

Interessantemente, no presente, o Reino Unido é um país que investe em vários projetos para a migração e utilização do H<sub>2</sub> como vetor energético, um dos mais relevantes é o *H21 Leeds City Gate* que teve sua conceituação iniciada em setembro de 2014, a *kickoff meeting* foi realizada em maio de 2015 e a primeira fase do projeto, denominada *H21 NIC*, começou em maio de 2018. Um esquema da estrutura do H21 está demonstrado na Figura 2.8.

A primeira fase do H21 garantiu um financiamento da Ofgem de £ 9 milhões (10,3 milhões de Euros, 2019<sup>3</sup>), com mais £ 1 milhão (1,1 milhão de Euros, 2019) contribuído pela iniciativa privada e atestou a viabilidade técnica de converter a rede de distribuição de gás natural desta cidade, ao norte do Reino Unido, em 100% H<sub>2</sub>. O projeto agora tem como meta descrever em detalhes como o fornecimento de gás poderia ser adaptado de forma semelhante em uma região inteira (Nothern Gas Networks, 2020).

Destacam-se como pontos positivos deste projeto de Leeds todo o rigoroso planeamento por fases e o alcance das metas propostas por meio de equipas especializadas e dedicadas a fim de desenvolver, impulsionar e coordenar os resultados fornecendo provas concretas que a

---

<sup>3</sup> £1 = 1,1405 € (cotação média, 2019) - <https://exchangerates.org.uk>



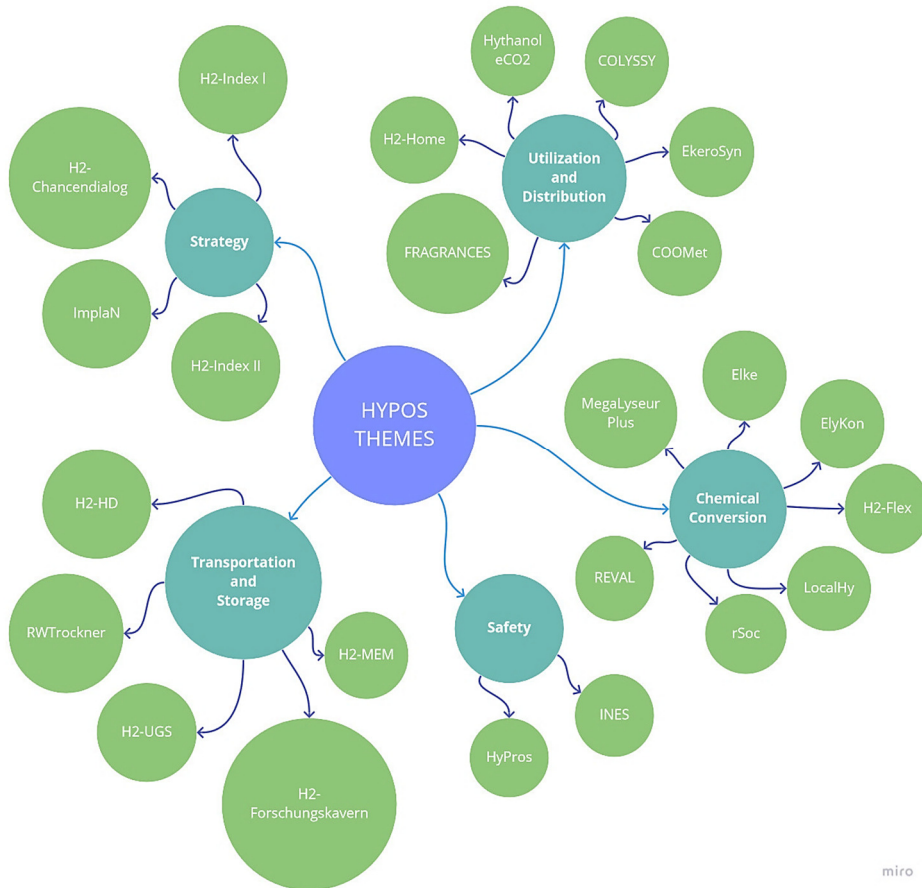


Figura 2.9: Áreas de atuação e subprojetos do Hypos. (Adaptado de Hypos, 2017)

### 3. METODOLOGIA

Como bem nos assegura Gil (2008), pode-se dizer que pesquisa é uma ferramenta de processo racional e sistemático para coletar e documentar informações dispersas, analisá-las e interpretá-la, utilizando metodologias científicas, a fim de trazer soluções às questões apresentadas. Neste contexto, fica claro que é um instrumento adequado para a tomada de decisão e, também, na conceção de conhecimento científico a ser aplicado em novas tecnologias. O mais preocupante, contudo, é constatar que a ciência não é absolvida ao erro e nem todo o conhecimento está disponível atualmente. Para Marconi e Lakatos (2003, 160), "Estuda um problema relativo ao conhecimento científico ou à sua aplicabilidade.". Em virtude de o propósito final ser o de aumento de conhecimento de uma determinada área, esta pesquisa tem por natureza a denominação de básica.

Gil (2008) descreve que a pesquisa exploratória utiliza, fundamentalmente, fontes literárias. Trata-se de uma busca por uma perspectiva mais aprofundada sobre um determinado tema. É necessário, contudo, constatar que diferentemente da primeira, a pesquisa descritiva se baseia na coleta de informações sobre uma população ou fenómeno por meio de técnicas padronizadas. Neste contexto, esta pesquisa, portanto, se classifica como exploratória, uma vez que utiliza a investigação aprofundada da literatura disponível. Como base, foram utilizados livros, relatórios de instituições e projetos especializados (*reports*), *roadmaps* de planos e iniciativas pertinentes, artigos científicos publicados, normas técnicas, procedimentos técnicos e *sites*, todos estes principalmente na língua inglesa, assim como na portuguesa e francesa, com a intenção de delimitar e clarificar a ideia central e assim, alcançar particular relevância como uma etapa anterior de uma investigação mais ampla.

De maneira geral, a pesquisa se limitou à realidade técnica e económica de Portugal, portanto questões de carácter intrinsecamente ambientais não foram o principal enfoque da dissertação. As palavras-chave mais relevantes e utilizadas para ajudar a compor toda a pesquisa foram: Armazenamento de hidrogénio, transporte de hidrogénio, distribuição de hidrogénio, tubagens de hidrogénio, custos do hidrogénio, fragilização por hidrogénio, economia do hidrogénio e segurança do hidrogénio.

Alem disso, Gil (2008) destaca que a maneira de abordagem qualitativa tem como fundamento a interpretação de quem realiza a pesquisa. Trata-se de uma investigação que não segue uma fórmula rígida, no entanto, seria erróneo atribuir todos os tipos de pesquisa a esse procedimento. Assim, descreve-se de igual importância a abordagem quantitativa que se baseia na utilização de ferramentas da estatística como meio de avaliação. Consoante o descrito, esta pesquisa utiliza da abordagem qualitativa devido à necessidade da compreensão e interpretação das fontes avaliadas por parte do pesquisador. O método de análise hipotético-dedutivo foi utilizado devido à característica da pesquisa ser em torno de um problema e hipótese.

Pode-se dizer que o levantamento bibliográfico busca fontes (secundárias) já disponíveis publicamente. Neste contexto, para Marconi e Lakatos (2003), fica claro que esta técnica tem

por finalidade promover a imersão do pesquisador com tudo que já foi divulgado pelo tema em diferentes formatos. O mais importante, entretanto, é ressaltar que não se trata de uma simples reprodução do que já existe e sim uma avaliação do assunto sob um novo enfoque levando a conclusões inovadoras.

O procedimento de coleta de dados utilizados neste trabalho, como citado, foi o de livros, *sites*, periódicos, artigos científicos, entre outras, ou seja, dados secundários. Portanto, este trabalho utilizará a literatura técnica mais recente, quando disponível, para responder às questões sobre o transporte, armazenamento e distribuição, e de forma sintetizada também a produção, do hidrogénio.

Para o levantamento de informações no intuito de caracterizar a situação energética da Europa e de Portugal, foram utilizados portais de entidades reconhecidas internacionalmente, como a IEA, ONU e UNFCCC, entidades nacionais, como o caso da DGEG, ERSE e ENSE e também dados publicados por empresas do ramo energético: GALP, REN e EDP. Consulta a notícias de jornais publicados na *world wide web* também foram realizadas para o enquadramento histórico. Além desses, portais de projetos relacionados ao hidrogénio foram pesquisados.

Referente aos subcapítulos de produção, transporte, armazenamento e distribuição, a consulta foi realizada principalmente em livros sobre a tecnologia do hidrogénio e de materiais de construção mecânica, artigos científicos de revistas conceituadas, como a *International Journal of Hydrogen Energy*, especificações e norma técnicas de dispositivos utilizados nesses procedimentos, por exemplo código ASME B31.12 e especificações do aço do gasoduto português conforme a norma API e relatórios emitidos por instituições relevantes como a CE Delft, EERE, HyARC e FCH JU.

Para o subcapítulo dos indicadores económicos *CapEx* e *OpEx*, eficiências e tempo de vida dos vários meios de transporte, armazenamento e distribuição do hidrogénio estes foram pesquisados em livros técnicos específicos sobre o H<sub>2</sub> e energias, bem como em relatórios de instituições ligadas ao assunto, manuais e especificação de equipamentos e sistemas e por fim, em artigos científicos já publicados. Quando necessário foram utilizadas ferramentas da dinâmica dos fluidos e da termodinâmica, processos relevantes para a discussão de forma a obter relações quanto à eficiência de processos e custos específicos.

Os dados do parágrafo anterior, foram avaliados e padronizados para as mesmas unidades e, quando pertinente, tiveram as moedas convertidas e corrigidas para Euros de 2019. Inicialmente foi realizada uma correção da inflação, da própria moeda, para valores de 2019 em relação a o ano informado na publicação original. Em seguida, uma conversão direta utilizando a cotação média dos câmbios em 2019 (i.e., Dólares Americanos e Libras Esterlinas) fora realizada para a, também, cotação média do Euro em 2019. Finalmente, quando mais de um valor fora obtido para um dado item, a média aritmética foi utilizada para chegar a um resultado único.

Esses dados, tratados, foram utilizados para simular cenários no modelo tecnológico *bottom-up* de otimização linear “TIMES\_PT”, a fim de alcançar a situação mais custo-eficaz em relação ao trinómio economia-energia-ambiente. Este estudo foi solicitado pela EDP ao CENSE

e UNIDEMI da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa a fim de que uma análise detalhada sobre o potencial uso de hidrogénio na indústria e nos veículos, o seu armazenamento, transporte e distribuição, em Portugal, para horizontes de 2030 e 2050. Internamente à EDP, o estudo enquadra-se dentro da iniciativa OTGEN. É necessário notar que nesta dissertação não foi utilizada nenhuma informação que tenha sido fruto dos resultados obtidos com as simulações realizadas no TIMES\_PT pela equipa da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

As pesquisas para este trabalho foram realizadas no período de um ano, simultaneamente com o início do projeto de pesquisa supracitado, tendo sido iniciada em setembro de 2019. Foram realizados estudos aprofundados de acordo com temas-chave na seguinte ordem: Compatibilidade do H<sub>2</sub> com os principais materiais dos sistemas de TAD; Viabilidade de cenários do TAD de H<sub>2</sub> em Portugal; Amoníaco e LOHC como meios de armazenamento de H<sub>2</sub> e coleta dos indicadores econômicos, eficiências (quando adequadas) e tempo de vida referentes ao H<sub>2</sub> dos processos de TAD.



## 4. RESULTADOS

### 4.1. Propriedades e características

O hidrogénio é o elemento mais abundante no universo, é o menor e o mais leve dos átomos e possui um alto coeficiente de difusão e uma alta capacidade de calor específico, além disso, à temperatura e pressão normais, é um gás incolor e inodoro, sem efeitos tóxicos.

A energia de ativação do hidrogénio é menor que a do gás natural, e assim, uma simples faísca é suficiente para causar uma explosão. Mas, exceto em situações de confinamento, o H<sub>2</sub> queima como gás natural. Sua chama é azul, quase invisível a olho nu, o que pode ser considerado como um ponto negativo quanto à segurança. Na sua combustão, nenhum fumo é emitido (Ngô e Natowitz, 2016). Algumas propriedades do gás natural, hidrogénio e amoníaco podem ser vistas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comparação das propriedades do metano, hidrogénio e amoníaco. (Vaz et al., 2020)

Propriedade	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Massa volúmica, $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> @0 °C, 1 atm)	0,66	0,08	0,73
Temperatura de ebulição a 1 atm, $T_{liq}$ (°C)	-162	-253	-33
Poder calorífico inferior, PCI (MJ/kg)	50,05	120	18,8
Velocidade de chama laminar, $S_L$ (m/s)	0,38	3,51	0,07
Energia mínima de ignição, $E_{ig}$ (mJ)	0,280	0,011	8,0
Temperatura auto-ignição, $T_{ig}$ (K)	859	773 - 850	930
Temperatura adiabática de chama, $T_{ad}$ (K)	2223	2483	1850
Limites de flamabilidade (% v/v)	5-15	4-75	
Difusividade molecular (cm <sup>2</sup> /s) (@20 °C, 1 atm)	0,16	0,61	
Índice de Wobbe (PCS, MJ/ m <sup>3</sup> )	52,71	47,73	~17
Conteúdo mássico de H <sub>2</sub> (kg-H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	-	70,2 (H <sub>2, liquid</sub> )	121

A partir da Figura 4.1, é possível verificar os variados estados em que o H<sub>2</sub> pode ser encontrado a depender das condições de temperatura e pressão.

Os parâmetros críticos de temperatura, pressão e volume do hidrogénio são respetivamente:  $T_c = 33,25$  K (-239,9°C),  $p_c = 1,27$  MPa e  $V_c = 69,99$  cm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>.

A baixas temperaturas (4,2 K), o hidrogénio existe como um sólido com densidade de 0,089 g · cm<sup>-3</sup>, a 20,4 K apresenta-se no estado líquido com densidade de 0,071 g · cm<sup>-3</sup> e encontra-se entre a linha de estado sólido e a linha proveniente do ponto triplo até o ponto crítico (em que substâncias coexistem como líquido e gás sem que as fases possam ser distinguidas) em 33,25 K. Já para estar no estado gasoso, precisa de temperaturas mais altas e tem densidade de 0,0899 g · l<sup>-1</sup> a 0°C e 1 atm, por fim, à temperatura ambiente de 297,15 K, pode ser descrito pela equação de Van der Waals (Godula-Jopek et al., 2012):

$$p = \frac{nRt}{V - nb} - \alpha \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (4-1)$$

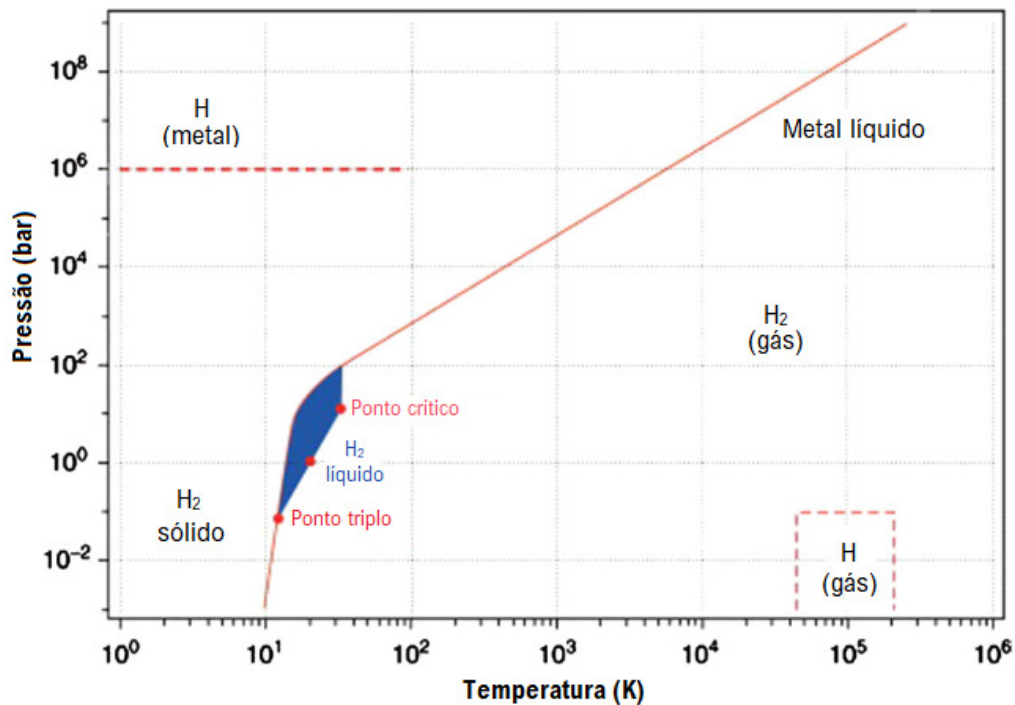


Figura 4.1: Diagrama de fases simplificado para hidrogénio. (Traduzido de Godula-Jopek et al., 2012)

## 4.2. Utilização na indústria

O hidrogénio é um composto muito importante para diversos processos da indústria, pode-se destacar o uso como matéria-prima na indústria química e como elemento redutor na indústria siderúrgica e metalúrgica, atualmente o principal meio de utilização deste composto é no ramo industrial, como pode-se observar na Figura 4.2 e suas aplicações em larga escala são as seguintes: Na síntese de amoníaco pelo processo *Haber-Bosch*, pois é fundamental para a produção de ureia e outros fertilizantes à base de azoto, assim como posterior produção de metanol e alguns polímeros; na refinação de petróleo, em processos de hidrogenação para “quebrar” o petróleo mais pesado (*hidrocracking*), bem como para aumentar a proporção de hidrogénio nas moléculas e, assim, produzir petróleo mais leve (derivados) e também num processo catalítico chamado “hidrodessulfuração” a fim de remover enxofre do gás natural e de produtos refinados; na síntese do metanol e este serve como matéria-prima química para a produção de outros produtos químicos; na indústria alimentícia, para a produção de manteiga e margarina, convertendo gorduras insaturadas em óleos e gorduras saturadas; na indústria de eletrónicos, para o crescimento do silício epitaxial (obtido pela deposição de camadas cristalinas em um substrato cristalino mantendo as mesmas orientações e estruturas) por meio da redução do tetracloreto de silício e em processos diversos, dentre eles, produção de aço, processamento de metais, refrigerante e redutor de atrito em grandes geradores de eletricidade, processos de soldadura e produção de vidros planos (Ramachandran e Menon, 1998; Töpler e Lehmann, 2016).

### 4.3. Vantagens e desvantagens do hidrogénio como um vetor de energia

Nesta seção, serão avaliados brevemente alguns prós e contras do H<sub>2</sub>:

#### a) Vantagens

- I. Fonte de energia renovável e inexaurível quanto ao suprimento, apesar de demandar certos esforços para sua obtenção, portanto é praticamente impossível esgotar-se assim como outras fontes de energia;
- II. É uma fonte de energia limpa: Quando proveniente de fontes renováveis (*Green Hydrogen*) ou por processos com CCS (*Blue Hydrogen*);
- III. Se usado para combustão, não emite poluentes e a água, subproduto, pode tornar-se potável facilmente;
- IV. O H<sub>2</sub> é atóxico e pode usado em locais onde outras formas de combustível não sejam apropriadas, o que o torna singular em comparação com várias outras fontes de combustível;
- V. Pode ser convertido em eletricidade por conversão da energia química, geralmente, com água e calor como subprodutos;
- VI. Tem se mostrado, há várias décadas, eficaz para utilização em foguetões e é mais seguro do que outros combustíveis, como os de origem fóssil;
- VII. O H<sub>2</sub> pode desempenhar um papel importante no futuro, uma vez que a sua eficiência de conversão energética é maior do que grande parte dos combustíveis derivados do petróleo, podendo suprimir a dependência de importação desses compostos que atualmente são utilizados nacionalmente nos veículos ligeiros e pesados (Sundén, 2019; Zohuri, 2019).

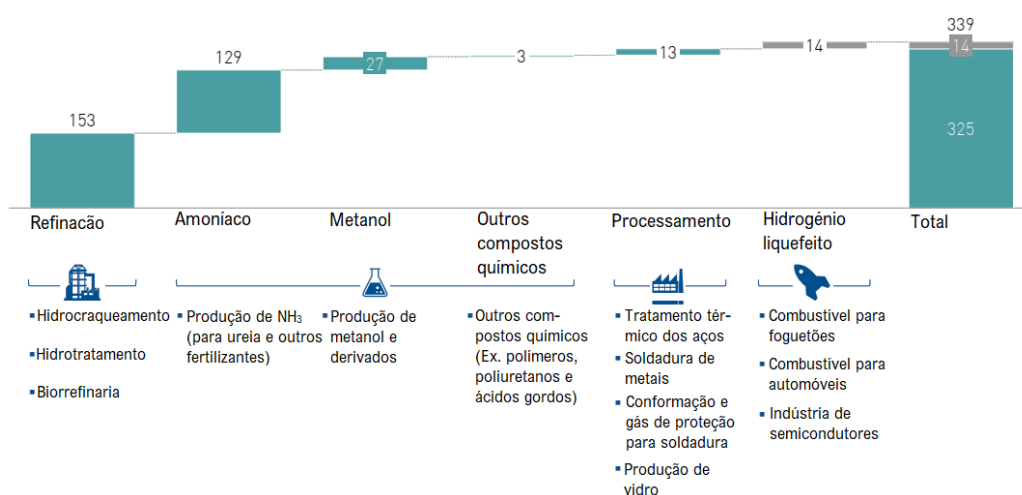


Figura 4.2: Usos industriais (verde) e na mobilidade (cinza) do H<sub>2</sub> em TWh, atualmente, na UE. (Traduzido e adaptado de FCH, 2019)

#### b) Desvantagens

- I. Ainda é uma fonte de energia dispendiosa e não tão fácil de ser obtido. A eletrólise e a reforma a vapor, os dois principais processos de extração, são extremamente onerosos;

- II. Os meios para transportá-lo são complexos e ainda difíceis de serem realizados de maneira eficiente em contraste com o petróleo, gás natural e carvão mineral;
- III. Difícil armazenamento: Uma das propriedades do  $H_2$  é ter baixa densidade energética, ou seja, para garantir sua eficácia e eficiência como fonte de energia tem de ser comprimido ou liquefeito;
- IV. É extremamente inflamável, não tem cheiro e sua chama é invisível, tornando quase impossível a detecção de vazamentos, logo, sensores precisam ser usados para identificar vazamentos;
- V. Apesar do fornecimento abundante de  $H_2$ , o custo de aproveitá-lo limita sua utilização extensiva e ainda não existe uma estrutura estabelecida para garantir seu aproveitamento de forma barata e sustentável (Sundén, 2019; Zohuri, 2019).

Conforme visto, as vantagens sobrepõem as desvantagens, embora avanços políticos e técnicos sejam necessários para sua produção e armazenamento com mais eficiência. Acredita-se que no futuro, este se unirá à eletricidade como importante transportador de energia, já que pode ser fabricado com segurança a partir de fontes de energia renováveis e é praticamente não poluente (Sundén, 2019; Zohuri, 2019).

#### 4.4. Produção do Hidrogénio

Para fins desta dissertação não são considerados os meios de produção do hidrogénio e ele já é pressuposto como disponível para ser transportado, armazenado e distribuído. Não obstante, será feita uma demonstração sucinta dos processos mais relevantes, para um melhor entendimento do panorama atual, sendo eles: por eletrólise, fotólise e termólise. A Figura 4.3. sintetiza as fontes de energias e os possíveis processos e a Figura 4.4 indica os custos de produção estimados para 2030.

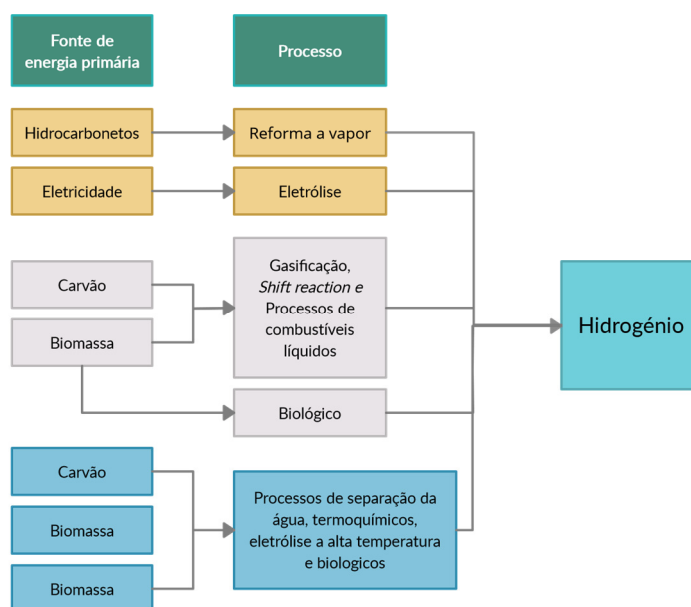


Figura 4.3: Vias gerais de produção de hidrogénio. (Traduzido e adaptado de Godula-Jopek et al., 2012)

#### 4.4.1. Reforma a vapor de metano, nafta, GPL, biogás e álcoois

Este é o processo mais amplamente utilizado, devido a ser uma tecnologia já bastante amadurecida para várias faixas de produção industrial de H<sub>2</sub> desde 1 t · h<sup>-1</sup> em pequenas unidades até 100 t · h<sup>-1</sup> em grandes produtoras de amoníaco com eficiência de até 81% (Gupta, 2009). A reforma a vapor de metano (CH<sub>4</sub>) atualmente representa cerca de 50% da produção mundial total, tem alta eficiência de conversão e é considerado simples e de baixo custo (Silveira, 2017).

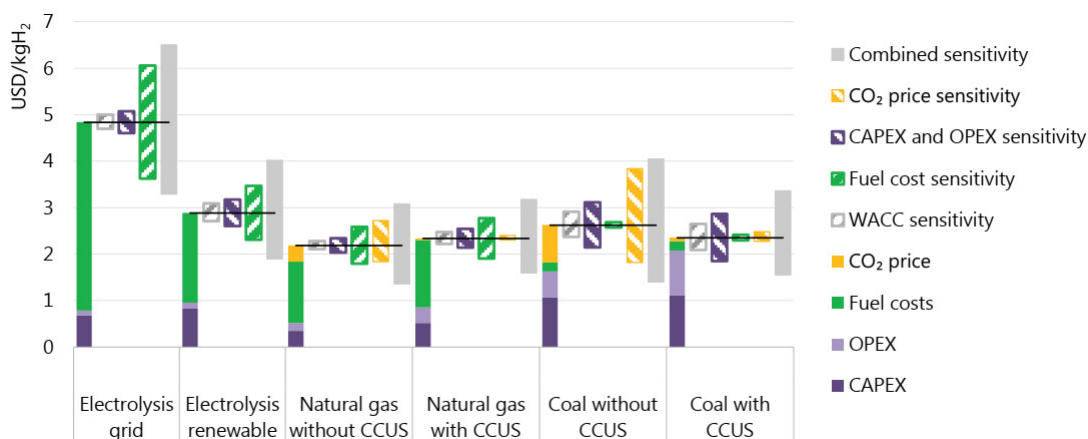
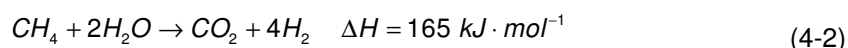


Figura 4.4: Custos de produção de hidrogênio para diferentes opções de tecnologia, 2030. (IEA, 2019a)<sup>5</sup>

O processo se realiza em dois passos, a primeira reação ocorre a pressão moderada (de 20 a 30 bar) e a cerca de 900°C com a utilização de um catalisador de níquel, além disso, inicialmente o gás natural é dessulfurado, pois o enxofre atua como um veneno para os catalisadores. O produto inicial composto por H<sub>2</sub>, água, CH<sub>4</sub>, monóxido de carbono (CO), água e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) obtido pela oxidação do CO. Então, este CO sofre uma reação de conversão exotérmica denominada *Water-gas shift* que produz uma molécula extra de H<sub>2</sub> em relação à primeira reação. No geral, pode-se obter até 75% de hidrogênio e 25% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Ngô e Natowitz, 2016).

Na última etapa o H<sub>2</sub> é separado do CO<sub>2</sub> e então purificado, processos mais antigos utilizavam solventes nesse procedimento chegando a reduzir para 100 ppm a concentração do dióxido de carbono do gás de síntese e esse restante era removido por meio de um reator de metanação. Já plantas mais modernas possuem uma *Pressure-Swing Adsorption* com a função de separar o hidrogênio de impurezas e de CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. Essas plantas necessitam de apenas um estágio de *Water-Gas Shift* tornando o processo mais simples (Gupta, 2009). Portanto, a reação geral de reforma a vapor está representada abaixo:



<sup>5</sup> WACC = *Weighted Average Cost of Capital*  
CCUS = *Carbon Capture, Utilization and Storage*

Para os países com produção elevada de álcoois, o que não é o caso dos países da União Europeia, visto que a produção em 2019 foi de aproximadamente  $5,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  correspondendo a cerca de 5% da produção mundial (Garside, 2020), a conversão de etanol em hidrogénio poderá ser considerada. A reação geral da conversão produz 6 mol de  $\text{H}_2$  a partir de 1 mol de etanol, de maneira análoga, também ocorre em duas etapas, a primeira com temperaturas entre  $400^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  na qual o etanol é convertido em uma mistura gasosa de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e o *shifting*, a temperaturas entre  $200^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , em que o  $\text{CO}$  reage com  $\text{H}_2\text{O}$  para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  adicionais (Silveira, 2017). Abaixo é mostrada a reação geral (4-3) usando uma razão molar de vapor / etanol de 3:



#### 4.4.2. Eletrólise da água

Para o processo de eletrólise da água é necessário, essencialmente, uma fonte de corrente contínua, eletrodos e um eletrólito condutor. Tanto nos eletrólitos ácidos quanto nos básicos, ocorre oxidação no ânodo e redução no cátodo e então, a produção de hidrogénio. A diferença está nas espécies envolvidas no processo de redução e de oxidação: por um lado, prótons ( $\text{H}^+$ ) e do outro os iões hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) (Silveira, 2017). A reação geral (4-4) representa a decomposição da água em oxigénio e hidrogénio e a Figura 4.5 representa os processos que ocorrem numa célula de um eletrolisador.

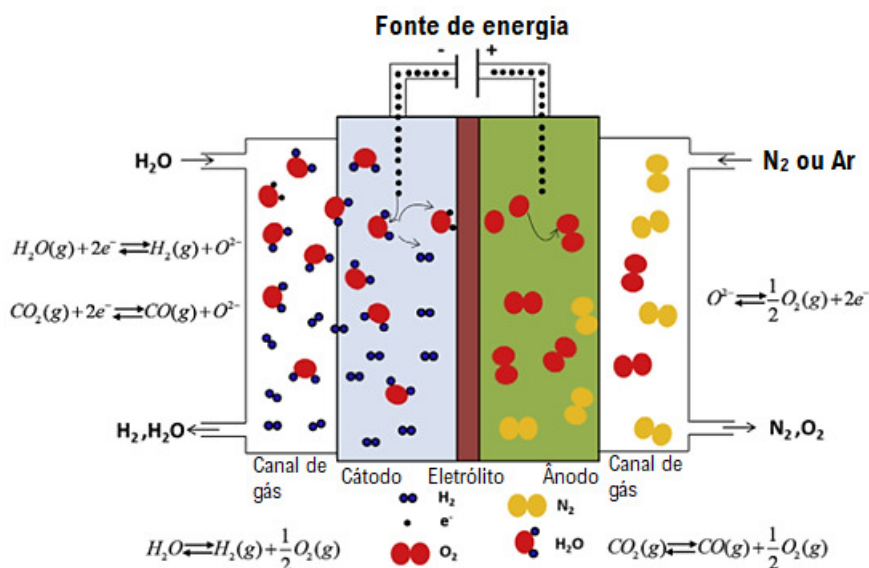
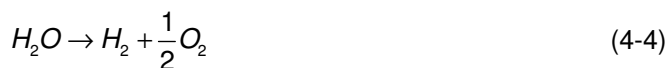


Figura 4.5: Ilustração dos processos em uma célula do eletrolisador. (Traduzido e adaptado de Sundén, 2019)

Um dos fatores preocupantes para a utilização extensiva deste método é o consumo elevado de eletricidade e água, de acordo com *Clean Energy Partnership*, para cada 1 kg de  $\text{H}_2$  são necessários 9 litros de água pura e cerca de 55 kWh de eletricidade, considerando a

eficiência do eletrolisador >60%. Portanto, este processo é utilizado para obter hidrogénio muito puro ou quando há excedente de eletricidade, de preferência renovável, disponível (mais barata). Sua contribuição para a produção de hidrogénio ainda é de aproximadamente 4% da produção total mundial (Ngô e Natowitz, 2016), no entanto, devido a crescente preocupação para atingir as metas desafiadoras do Acordo de Paris, estima-se que a capacidade instalada desta tecnologia terá um crescimento exponencial, uma vez que várias pesquisas estão em desenvolvimento para torna-la mais barata e acessível. A Figura 4.6 representa esta tendência.

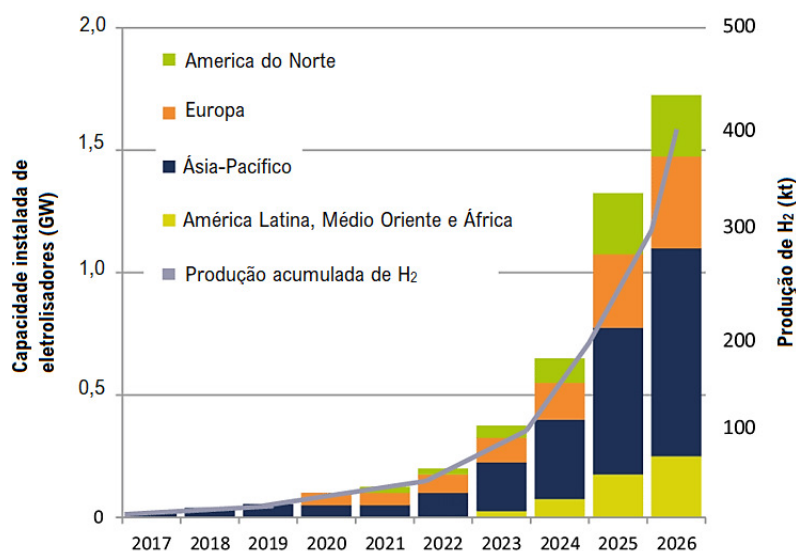


Figura 4.6: Capacidade instalada de eletrolisadores x produção acumulada de H<sub>2</sub> por região, 2017-2026. (Traduzido e adaptado de Renewable Energy World, 2018)

#### 4.4.2.1. Conceito do “Power-to-Gas”

Neste momento é interessante explicar este sistema, chamado de “P2G” (Figura 4.7), que tem como ideia o uso de eletricidade renovável excedente para produzir H<sub>2</sub> que pode ser armazenado ou usado diretamente.

A “transformação” da eletricidade em gás é possível graças à eletrólise, a qual permite a dissociação da água em hidrogénio e oxigénio e estes podem ser usados de várias maneiras: Diretamente na indústria (e.g. petroquímica, eletrónica etc.); diretamente em veículos pesados ou ligeiros; para injeção na rede de gás natural (*blending*); para reconversão em eletricidade por meio de células de combustível e na produção de metano por metanação, podendo ser injetado nos gasodutos (Boudellal, 2018).

Este conceito permite que haja uma contribuição expressiva para a estabilidade da rede e também para uma transição energética visando a descarbonização da economia.

Apesar do *green hydrogen* ser o ideal, do ponto de vista da sustentabilidade, o P2G também define outros meios de obtenção do hidrogénio por cores: o *blue hydrogen*, quando obtido pela reforma do metano e utilizando CCS, *grey hydrogen* quando também obtido por reforma do metano, no entanto sem CCS e *brown or black hydrogen*, os mais poluentes, obtidos pela gasificação da lenhite e carvão mineral respetivamente. Há também processos menos

citados na literatura como o *purple hydrogen* quando a eletricidade usada para a eletrólise da água é proveniente de um reator nuclear e por último, um processo ainda em desenvolvimento, que é o caso do *turquoise hydrogen* quando produzido por pirolise (*molten-metal pyrolysis*) do gás natural sem emissão de  $\text{CO}_2$  (Edwardes-Evans et al., 2020; Giers et al., 2020).

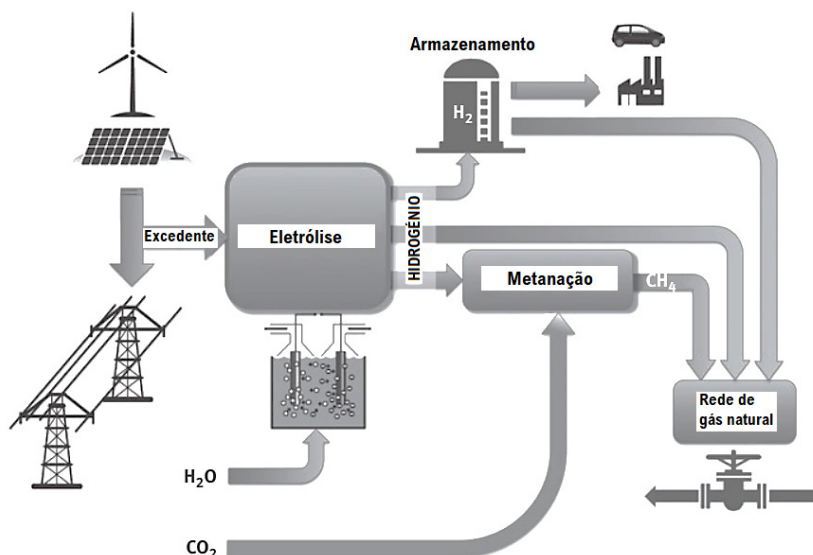


Figura 4.7: Diagrama do Conceito de P2G. (Traduzido e adaptado de Boudellal, 2018)

No cenário de Portugal, bastante favorecido para a produção de energias renováveis principalmente solar e eólica e que não possui reservas de gás natural e nem cavidades onde seja possível realizar CCS, a eletrólise, no conceito *P2G*, será a principal aposta como forma de produção, utilização e exportação do hidrogénio verde em virtude de ser a mais viável e adequada às particularidades do país.

#### 4.4.3. Produção biológica e fotólise

Este é um campo de investigação em desenvolvimento, experimentos mostraram que é possível produzir hidrogénio em biótopos aeróbicos, anaeróbicos e com microrganismos fotossintéticos. O mecanismo depende de enzimas específicas, sendo a hidrogenase a principal dentre elas, essa é a responsável por catalisar a decomposição da água.

A produção biológica pode ser realizada de três maneiras:

- Por processo fotossintético;
- Por digestão anaeróbica (sem oxigênio);
- Por foto-fermentação associada a um estágio de digestão anaeróbica.

Em todos os casos, a conversão em metano durante a fermentação é um fator que limita o rendimento da produção de hidrogénio, pois é sabido que há uma estreita correlação entre a produção de  $\text{H}_2$  e a de  $\text{CH}_4$  (Ngô e Natowitz, 2016).

A fotólise, que também se encontra em fase de pesquisa, consiste em dissociar as moléculas de água em hidrogénio e oxigénio por meio da utilização direta da luz solar, exemplos na Figura 4.8.

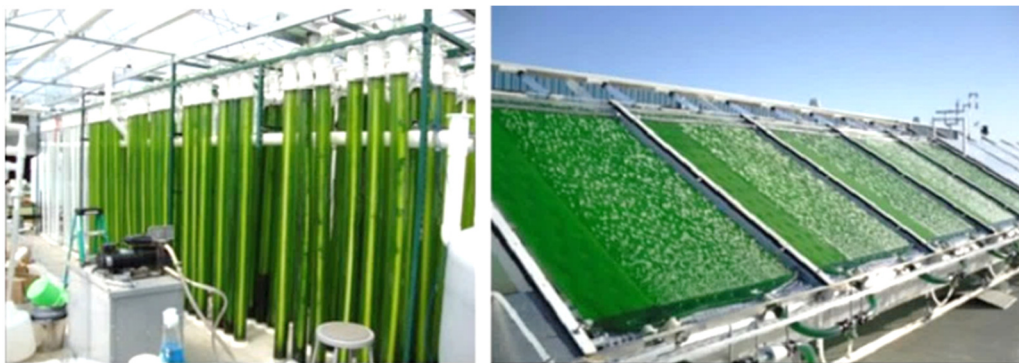


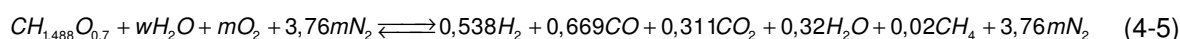
Figura 4.8: Fotobiorreatores tubular e plano. (Silveira, 2017)

Os rendimentos da produção de hidrogénio costumam, na prática, ficar em torno de 10%, podendo atingir até 15%. Este processo é dependente de tecnologia específica e é capaz de conduzir à produção de matrizes baratas que podem ser integradas nos telhados de casas ou edifícios (Ngô e Natowitz, 2016).

#### 4.4.4. Outros métodos

##### 4.4.4.1. Gasificação

A gasificação termoquímica por oxidação parcial foi desenvolvida para transpor substancialmente o valor da combustão, de uma matéria-prima sólida, para um gás na forma de energia química com perda mínima de energia. A tecnologia proveniente de biomassa como matéria-prima significa uma melhor proposta na produção de uma alternativa sustentável de portadores de energia, este processo gera os chamados *biosyngas*, que contêm CO e H<sub>2</sub> em quantidades que dependem da técnica aplicada, do meio de oxidação e da razão combustível/oxidante. Abaixo, (4-5) demonstra o exemplo de uma reação geral de gasificação de bagaço com ar (Gupta, 2009; Silveira, 2017).



##### 4.4.4.2. Cracking do amoníaco (NH<sub>3</sub>)

O hidrogénio pode ser produzido a partir do amoníaco por métodos diversos. Esta tecnologia poderá ser relevante e bastante utilizada caso haja a opção de armazenamento e/ou transporte do hidrogénio na forma de uma *carrier* como o NH<sub>3</sub>. A maioria das experiências relatadas é baseada na decomposição térmica ou quebra catalítica (*cracking*) de amoníaco em azoto e hidrogénio. A reação (4-6) descreve a decomposição catalítica do amoníaco:



## 4.5. Transporte do Hidrogénio

O transporte é visto pelas partes interessadas, da cadeia de valor, como o maior desafio a ser vencido. Pode-se afirmar que existem três opções (mais relevantes) de meios de transportar o hidrogénio produzido, são eles: Em tubagens de H<sub>2</sub> puro comprimido ou na forma de

*blending* com o gás natural; em camiões, barcaças, navios e comboios (H<sub>2</sub> líquido ou comprimido) e, finalmente, na forma de transportadores químicos de energia que necessitam ter o hidrogénio separado antes da entrega aos utilizadores finais (e.g., NH<sub>3</sub> e LOHC).

O meio mais económico para o transporte depende da quantidade transportada e da distância de onde o H<sub>2</sub> é produzido. Caso seja gerado ao lado de onde será utilizado (correspondente a 85% do mercado atual), esses custos ficam muito próximos de serem nulos, não obstante, se houver uma distância considerável entre os pontos (15% do mercado atual), o montante gasto pode ser maior que o triplo do custo de produção do H<sub>2</sub> (Croezen et al., 2018; IEA – International Energy Agency, 2019).

Para pequenas distâncias e pequenas quantidades, os camiões que transportam hidrogénio comprimido, também chamados de *tube-trailers*, são os mais adequados e serão necessários para o início e maturação do mercado de hidrogénio. Para distâncias inferiores a 1 500 km, porém com grandes quantidades a serem deslocadas, acima de  $5 \cdot 10^9$  m<sup>3</sup>(n) por ano (Zoulias et al., 2014), o transporte por gasoduto será a opção de entrega mais barata e para distâncias entre países ou intercontinentais, acima de 2 000 km, o transporte deve ser no estado líquido em tanques criogénicos de preferência via navios (Okimi, 2003), na forma de amoníaco ou em transportadores de hidrogénio orgânico líquido (LOHC) (Gupta, 2009; Fradinho et al., 2012; IEA – International Energy Agency, 2019).

#### 4.5.1. Via tubagem

##### 4.5.1.1. Fragilização por hidrogénio (*hydrogen embrittlement*)

Antes de entrar no transporte por tubagens, é necessário explicar um fenómeno denominado fragilização por hidrogénio, também denominado *hydrogen embrittlement*, que ocorre devido a interação entre o gás e os aços de alta resistência acarretando em uma perda significativa da resistência mecânica e ductilidade e como resultado, o aço pode vir a falhar, com um comportamento de material frágil, a tensões bem abaixo das calculadas no projeto.

São 3 os fatores relevantes que quando combinados levam à ocorrência de *embrittlement* (Figura 4.9): Suscetibilidade do material, altas tensões no material (decorrentes da pressão do fluido ou das tensões residuais de processos de soldadura) e concentração do hidrogénio no meio fluido a que o material está exposto.

O fenómeno não é ainda bem entendido, mas a teoria mais aceita pode ser explicada da seguinte maneira (observar a Figura 4.10 para melhor entendimento): O hidrogénio é adsorvido na superfície do material, sofre uma dissociação ( $H_2 \rightarrow 2H^+$ ) e na forma de elemento (de menor dimensão), ele penetra mais facilmente no material por meio de absorção e tende a se difundir para falhas na estrutura cristalina do aço (inclusões, vazios, limite do grão, deslocamentos em cunha ou parafuso, precipitações, etc.). Desta forma, se acumulam nessas regiões e propendem a se recombinarem formando o H<sub>2</sub> novamente. Esta aglomeração de moléculas nas falhas, propiciam um aumento de tensão local e, conseqüentemente, o aparecimento de micro fendas que

vão se acumulando e degradando o material até a falha por um comportamento similar ao de um composto frágil. No processo, não surgem características facilmente identificáveis e o material vai se degradando lentamente do interior para à superfície (Louthan, 2008; Nagumo, 2016).

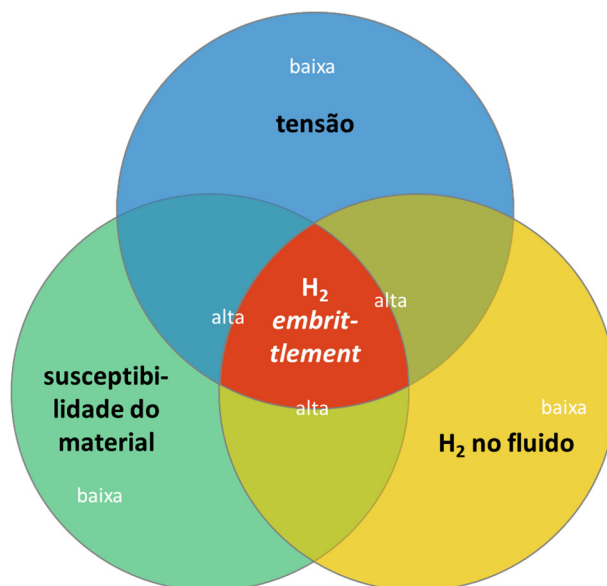


Figura 4.9: Relação entre fatores para o *embrittlement*. (Adaptado de Rosas et al., 2018)

Em resumo, esta fragilização é um tipo grave de falha, de caráter lento, em que os materiais estruturais, na presença do hidrogénio, falham sob cargas muito inferiores às que eles poderiam sustentar na ausência desse elemento, causando principalmente: perda na ductilidade, redução na tenacidade à fratura e aceleração na propagação de fendas (Dadfarnia et al., 2019).

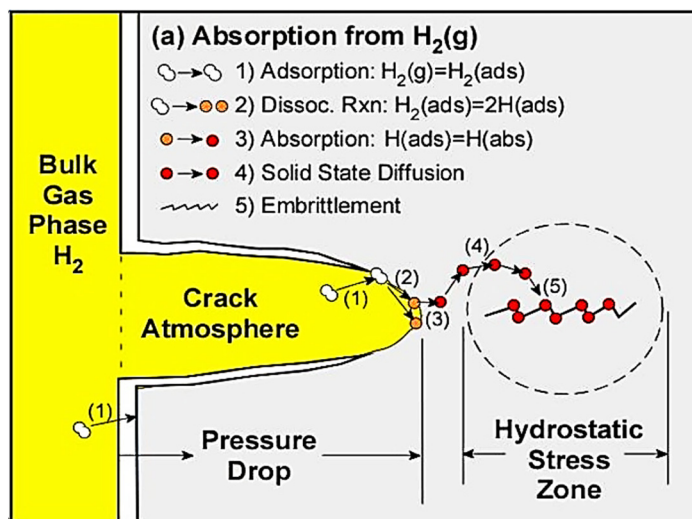


Figura 4.10: Mecanismo do *hydrogen embrittlement* numa fenda. (Herring, 2010)

Capelle et al. (2009) notaram que o trabalho feito para o início da fratura diminui repentinamente para uma concentração de hidrogénio superior a uma dita “crítica” e que esta decresce exponencialmente de acordo com o valor da tensão de cedência e da tensão de rotura do material. Segundo Kumar (2016), apenas 0,0001% em massa de H<sub>2</sub> é suficiente para iniciar o fenómeno de *embrittlement*.

Porém as propriedades mecânicas não são afetadas com a mesma intensidade: A tensão de escoamento, tensão de rotura e limite de resistência à fadiga são pouco afetadas, em contrapartida, o alongamento na rotura, ductilidade à fratura e resistência à propagação de fendas por fadiga são muito afetadas (i.e., os valores suportados são muito reduzidos) (Pluvinage et al., 2019).

A fim de entender o motivo de alguns materiais serem mais afetados pelo  $H_2$  do que outros, é necessário discutir o assunto do ponto de vista microestrutural e compreender qual a dinâmica desse elemento na estrutura cristalina dos aços.

O ferro é o principal constituinte dos aços e tem raio atômico de 156 picómetros, no entanto, o hidrogénio tem raio atômico de 53 picómetros, devido a isso, o hidrogénio consegue permeiar pelos espaços entre os átomos de ferro na matriz cristalina.

O que ditará se essa permeabilidade será mais fácil ou não, é um termo chamado de “fator de compacidade atômica” da estrutura cristalina dos materiais. Os aços carbono usados nas tubagens tem a estrutura cristalina do tipo CCC (cúbica de corpo centrado) e predominância de fase ferrítica. Estruturas do tipo CCC tem um fator de compacidade atômica de 0,68 (significa que o volume ocupado por átomos de ferro em um cubo cristalino é de 68%) e estas são mais suscetíveis ao *embrittlement* do que estruturas do tipo CFC (cúbica de faces centradas), estas são características dos aços inoxidáveis austeníticos.

Estruturas do tipo CFC tem fator de compacidade atômica de 0,74, isto é, tem menos espaço disponível para a difusão do hidrogénio entre os átomos de ferro (Callister e Rethwisch, 2012). As estruturas podem ser vistas na Figura 4.11.



Figura 4.11: Comparação à escala [pm] dos átomos e esquema das estruturas cristalinas CCC e CFC. (Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012)

Apesar de os aços inoxidáveis austeníticos (e.g. AISI 304, AISI 316L) serem mais recomendados e menos suscetíveis à fragilização, ao contato com o hidrogénio, em relação aos aços carbono do tipo ferríticos de alta resistência (e.g. série API 5L), uma condição limitante para a substituição da rede atualmente instalada é o custo, uma vez que o valor do aço inoxidável pode chegar a ser três vezes maior, possuem procedimentos de soldadura mais complexos e há a necessidade de escavação.

#### 4.5.1.2. Via tubagem: hidrogénio puro ou em *blending* com gás natural

A European Industrial Gases Association (2014) define tubagem de transporte como sendo a que se encontra entre o limite da planta de produção e o limite da tubagem de distribuição, incluindo as que passam por terras públicas e propriedades de terceiros.

Já existem alguns quilómetros de tubagem dedicada a Hidrogénio puro, totalizando: EUA, 2 608 km; Bélgica, 613 km; França, 303 km; Países Baixos, 237 km; Canada, 147 km (HyARC, 2016). Apesar de operarem de modo bastante seguro e satisfatório, deve-se levar em consideração que elas são basicamente para fins industriais (refinaria de petróleo e indústrias químicas) e tem comprimentos relativamente curtos, pequenos diâmetros e funcionam à pressões baixas e constantes (Gupta, 2009; Töppler e Lehmann, 2016). Como exemplo, pode-se citar o troço de 12 km que liga as empresas DOW e YARA, em Terneuzen, Países Baixos, que está a funcionar desde outubro de 2018 e transportou 5 kt de hidrogénio em 1 ano de operação.

No entanto, a construção de novas tubagens dedicadas tem algumas barreiras que devem ser levadas em consideração: Requer um elevado custo de investimento inicial, deve-se superar questões legais para concessão de permissão para instalação em todo o percurso planejado (*right of way*), os materiais mais adequados para operação com o hidrogénio puro são geralmente mais dispendiosos e mais difíceis de instalar (e.g., processos de soldadura devem ser mais controlados), entre outros. Para que este investimento seja viável, grandes volumes devem ser transportados e uma concessão no regime de monopólio deverá ser outorgada (Leighty et al., 2003).

No código ASME (2015), subcapítulo “PL-3.21 *Steel Pipeline Service Conversions*”, é instituído uma série de requerimentos, 18 alíneas, que devem ser levados em consideração e atendidos para que uma tubagem que trabalhava com gás natural possa ser convertida para uma a trabalhar com hidrogénio puro, verifica-se que abordagens bastante conservativas ainda são tomadas em relação ao comportamento do H<sub>2</sub> devido à falta de estudos bem direcionados no tocante à variedade dos aços adotados nos diversos gasodutos.

No caso da injeção de volumes de hidrogénio nas redes existentes de gás natural, o problema do *embrittlement* tem de ser seriamente levado em consideração e um estudo caso a caso deverá ser realizado para verificar a adequabilidade de todos os acessórios da rede, principalmente os elastómeros utilizados para a vedação, a fim de evitar vazamentos, válvulas de controle, sistemas de medição, sensores para deteção de vazamentos e até mesmo os meios de compactação do terreno em que foram enterradas a fim de evitar ao máximo vibrações, já que na presença do H<sub>2</sub> a resistência à fadiga é bastante reduzida e cargas cíclicas podem ser bastante danosas à estrutura.

O valor limite de hidrogénio que as redes de gás natural suportam ainda não é um consenso e depende do equipamento conectado a ela, pois o componente com a menor tolerância definirá o limiar da rede geral. É provável que a maior restrição esteja no setor industrial, onde

muitas aplicações não foram certificadas ou avaliadas em detalhes para a mistura com hidrogénio (IEA – International Energy Agency, 2019).

Pluvinage et al. (2019) descrevem que a mistura de hidrogénio, nas redes de gasodutos de gás natural existentes, deve ser considerada com concentrações relativamente baixas, entre 5% a 15% de H<sub>2</sub> por volume, Timmerberg e Kaltschmitt (2019) afirmam que existem estudos publicados no intervalo entre 2% e 30% v/v e que um limite de 10% v/v acarreta mudanças insignificativas no nível de segurança e seria necessário apenas pequenas intervenções na infraestrutura existente. Ambas referencias citam que existem estudos para *blending* de até 50%, todavia são para situações laboratoriais e ainda sem comprovação comercial.

De acordo com a Estratégia Nacional para o Hidrogénio (EN-H2), em 2030 é esperado um *blending* de até 15% de H<sub>2</sub> nos gasodutos nacionais e conforme o publicado por Staffell et al. (2019), a expressão adaptada (4-7) informa o percentual de energia do hidrogénio no conteúdo total da mistura, logo, tem-se:

$$E_{H_2} = \frac{PCI_{H_2} \cdot V_{\%H_2}}{[(PCI_{H_2} \cdot V_{\%H_2}) + (PCI_{GN} \cdot V_{\%GN})]} = \frac{3 \cdot 0,15}{[(3 \cdot 0,15) + (11,9 \cdot 0,85)]} \cong 4\% \quad (4-7)$$

Sendo PCI o poder calorífico inferior médio, em kWh · m<sup>-3</sup>, e V<sub>%</sub> o percentual de cada gás na mistura, valores retirados do documento EN-H2, pode-se constatar que a injeção de 15% de H<sub>2</sub> representa apenas 4% do conteúdo energético do *blending*, não sendo suficiente para uma descarbonização satisfatória da rede de gás natural.

Segundo publicação da KPMG (2019), com dados coletados do INE e RNC2050, a previsão de consumo primário de gás natural para 2030 é de cerca de<sup>6</sup> 41 528 GWh e de acordo com a Figura 4.12, os mesmos 15% de H<sub>2</sub> levariam a uma poupança de 9 g<sub>CO2</sub> · kWh<sup>-1</sup>, consequentemente, resultaria em apenas 0,38 Mt<sub>CO2</sub>. Este valor quando comparado com a menor meta de redução de emissões de GEE<sup>7</sup> para 2030, que é de 45% (38,62 Mt<sub>CO2</sub>) face ao valor de 2005, representa aproximadamente 1% do estabelecido.

Quanto aos custos, de acordo com Florisson et al. (2010) como citado em Melaina et al. (2013), após estudos detalhados quanto a integridade e durabilidade estimam que um aumento de 10% nos custos das práticas de gestão e manutenção dessas estruturas é esperado devido a misturas com H<sub>2</sub>. Além disso, Croezen et al., (2018) indica, após algumas entrevistas, que o custo de conversão será entre 5-30% do custo de investimento de uma nova rede de gás natural e que outro parâmetro econômico importante é o tempo de conversão, tanto para a operadora da rede quanto para os consumidores. Na Figura 4.13 são listadas várias constrições que limitam o *blending* atualmente.

<sup>6</sup> 41 527,8 GWh = 3 570,75 tep

<sup>7</sup> De acordo com o PNEC2030 e EN-H2.

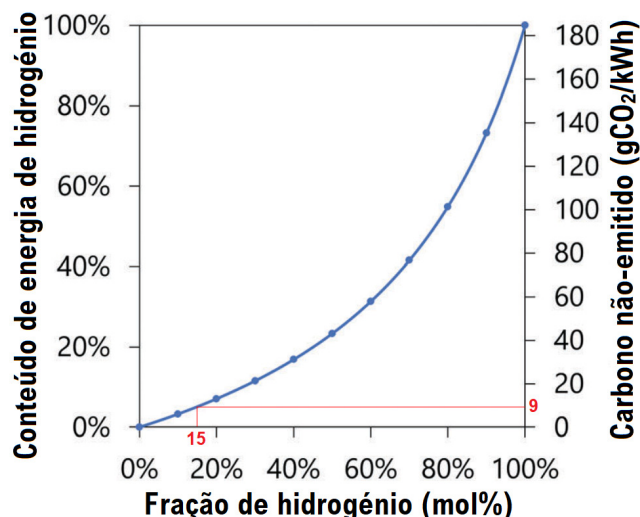


Figura 4.12: Conteúdo energético, poupança de carbono e fração de H<sub>2</sub>. (Traduzido e adaptado de Staffell et al., 2019)

#### 4.5.1.3. Injeção de hidrogênio na rede de gás natural nos países vizinhos

Neste item será informado os valores limites para alguns países que estudam a implementação de uma economia à hidrogênio, os principais entraves para um valor normalizado na Europa e até mesmo à nível mundial, são questões de regulamentação técnica intrínseca a cada país (e.g., poder calorífico dos gases, pressão máxima admissível nas tubagens, velocidade de escoamento, etc.). Faz-se necessário uma política internacional de caráter integrador para que se chegue à um consenso no intuito de acelerar a maturação dessa tecnologia.

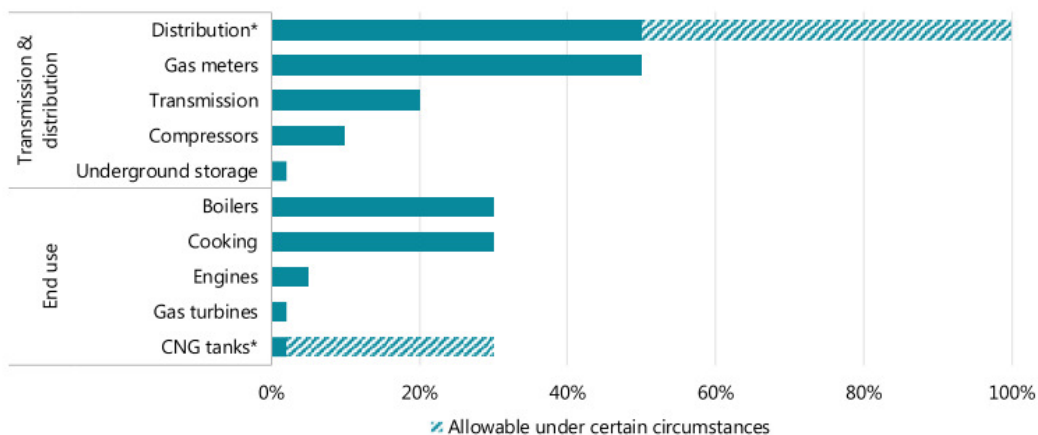


Figura 4.13: Tolerância de elementos da rede de gás natural ao *blending* com H<sub>2</sub>. (IEA, 2019a)

A atual injeção de hidrogênio na Dinamarca não excede 2% em volume, já a Alemanha tem mais de 20 instalações de pesquisa e demonstração para sistemas de energia a gás, destas, cinco possuem interligação à rede de gás natural e realizam o *blending* diretamente com concentração por volume de até 10% v/v H<sub>2</sub> em seções específicas da rede.

Na Bélgica, atualmente o hidrogênio não é injetado na rede de gás natural, porém está a ser analisado um possível projeto de demonstração em um futuro próximo.

O Reino Unido tem locais de produção de hidrogénio por eletrólise, mas nenhum deles injeta hidrogénio atualmente na rede de gás natural (IEA – International Energy Agency, 2019).

A Figura 4.14 apresenta, também, valores para outras nações.

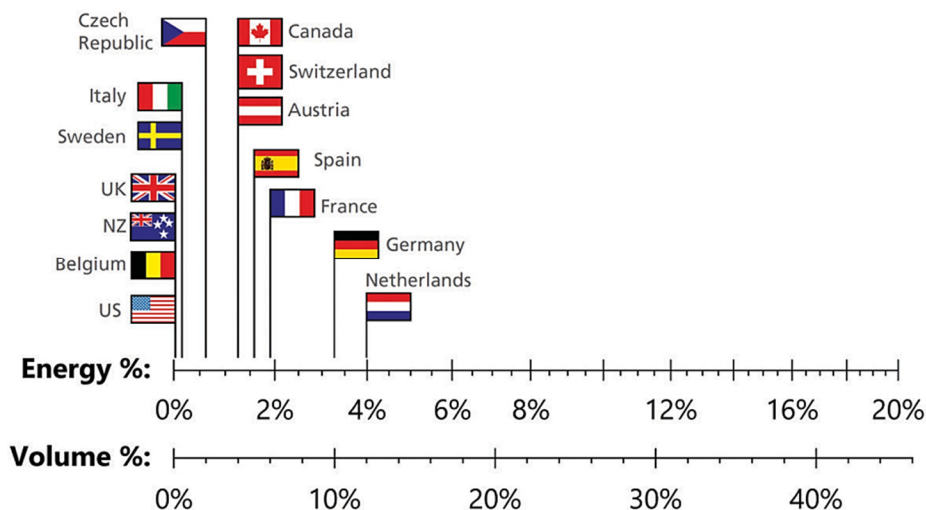


Figura 4.14: Limites atuais de H<sub>2</sub> v/v% em redes de GN, por país, e respetiva energia equivalente. (Staffell et al., 2019)

#### 4.5.1.4. O aço utilizado nos gasodutos de gás natural em Portugal

O aço escolhido para o gasoduto português foi o API 5L X70 e possuem diâmetros nominais variando entre 32", 28", 20", 12" e 8" (813, 700, 508, 305 e 200 mm), a composição química e as propriedades mecânicas podem ser vistas na Tabela 4.2. A sigla desta norma pode ser entendida da seguinte maneira: API 5L X $\alpha$ , sendo API a norma da *American Petroleum Institute*, podendo ser para tubos com ou sem cordão de soldadura; 5L é a classe de tubos para gasodutos e o número representado em " $\alpha$ " significa a tensão limite de elasticidade do material em ksi<sup>8</sup>.

Tabela 4.2: Características usuais do aço API 5L X70. (Traduzido de Ruiz et al., 2014)

API 5L X70												
COMPOSIÇÃO USUAL								PROPRIEDADES MECÂNICAS				
C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Tensão Limite de Elasticidade		Tensão de rotura		Alongamento
%								ksi	MPa	ksi	MPa	%
0,027	0,13	1,51	0,014	0,002	0,004	0,093	0,011	70	482	82	565	18

De acordo com Ruiz et al. (2014), após ensaios à flexão em corpos de prova do aço API 5L X70 expostos previamente ao hidrogénio, a tensão máxima reduziu 25% e a título de mensuração, a literatura adota o chamado *Embrittlement Index* ( $I_H$ ), e para o estudo em questão houve 58% de perda na ductilidade do material, conforme a equação (4-8):

$$I_H(\%) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_H}{\varepsilon_0} \times 100 = \left(1 - \frac{2,0}{4,8}\right) \times 100 = 58\% \quad (4-8)$$

<sup>8</sup> 1 ksi (*kilopound per square inch*) = 6,89476 MPa

Sendo  $\varepsilon_0$  o valor em percentagem da deformação de flexão sem carga de hidrogénio e  $\varepsilon_H$ , conseqüentemente, é o valor com carga de hidrogénio. Vale salientar que quanto mais próximo de 100%, maior é o efeito prejudicial na ductilidade do material. Os resultados dos ensaios estão representados na Figura 4.15.

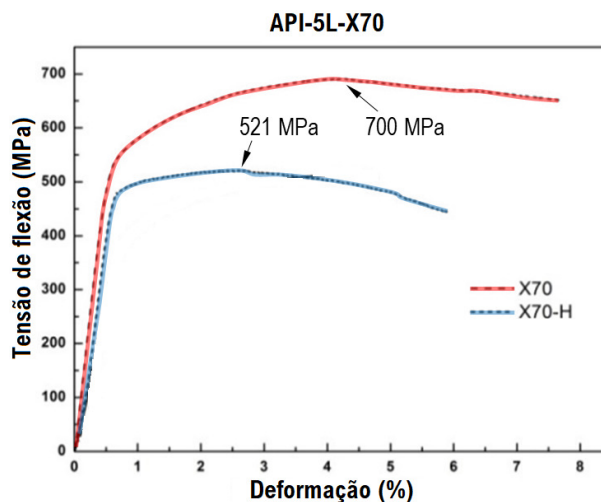


Figura 4.15: Tensão de flexão vs. deformação, API 5L X70. (Traduzido e adaptado de Ruiz et al., 2014)

Um estudo realizado por Pluinage e Capelle (2013), determina que  $C_H$  é a concentração de H a partir da qual o comportamento do aço se altera de dúctil para frágil e pode ser calculada de acordo com a equação (4-9):

$$C_H = \frac{Q_H^{abs}}{zFv} \quad (4-9)$$

Sendo:  $Q_H^{abs}$  [A·s] a quantidade de H absorvido pelo metal; “z” é a carga nuclear efetiva (para H, z = 1), “F” é a Constante de Faraday ( $9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e “v” é o volume efetivo do corpo de prova em  $\text{cm}^3$ .

Para o API 5L X70, o valor é  $C_H = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  e na experiência esse aço testado na presença de  $\text{H}_2$  reduziu em 2,5 vezes o seu valor de tenacidade à fratura comparado ao corpo de prova testado em ar. No estudo foi plotado o gráfico apenas para o aço API 5L X52 indicando a concentração  $C_H$  de  $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  no qual o material passa de comportamento dúctil para frágil e está representado na Figura 4.16.

Bellahcene et al. (2012) complementa, nos seus experimentos em uma tubagem de API 5L X70 carregados com  $\text{H}_2$ , que todas as propriedades relacionadas às tensões foram afetadas conforme a seguir: A tensão de cedência e a tensão de rotura reduziram respectivamente 8% e 12,7%, todavia, a redução da área na fratura é mais considerável e é de aproximadamente 31,9%. Os valores de  $K_{Ic}$ , que nos estudos de mecânica da fratura representa a resistência intrínseca do material à falha quando existe uma fenda, a considerar em  $\text{H}_2$  e a seguir, apenas em ar, tiveram uma variação de 4,7% indicando uma tendência à fragilização. Também foi verificado que o tempo de início da fadiga foi diminuído ao ocorrer o *embrittlement* levando, por fim, a concluir que a presença de  $\text{H}_2$  neste aço modifica o tipo da fratura de dúctil para frágil.

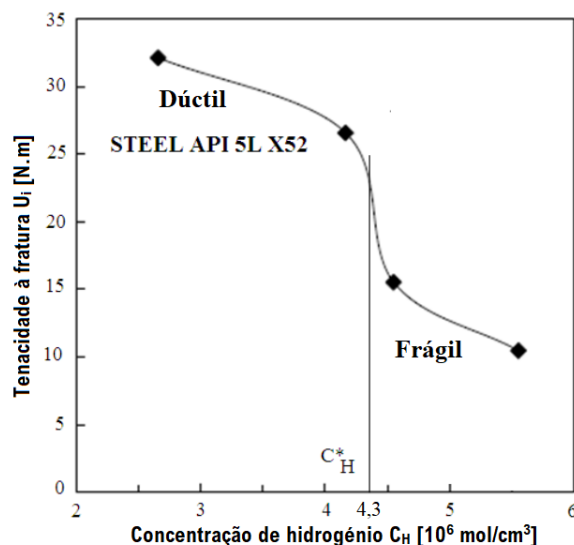


Figura 4.16: Concentração de H<sub>2</sub> vs. Tenacidade à fratura, API 5L X52. (Traduzido de Pluvillage e Capelle, 2013)

Como pode ser visto na Figura 4.17, foi realizada, por microscópio eletrónico de varrimento (MEV), uma análise da região de falha em ambas as circunstâncias. Na situação *a*), verifica-se uma estrutura de coalescimento (esferoidização) de microcavidades de aspeto menos “iluminado” o que caracteriza uma fratura dúctil. Já na situação *b*), verifica-se uma estrutura de característica intergranular (como *rock candies*), ligeiramente mais brilhante e com alguns planos de rotura, como degraus, que caracterizam uma fratura frágil.

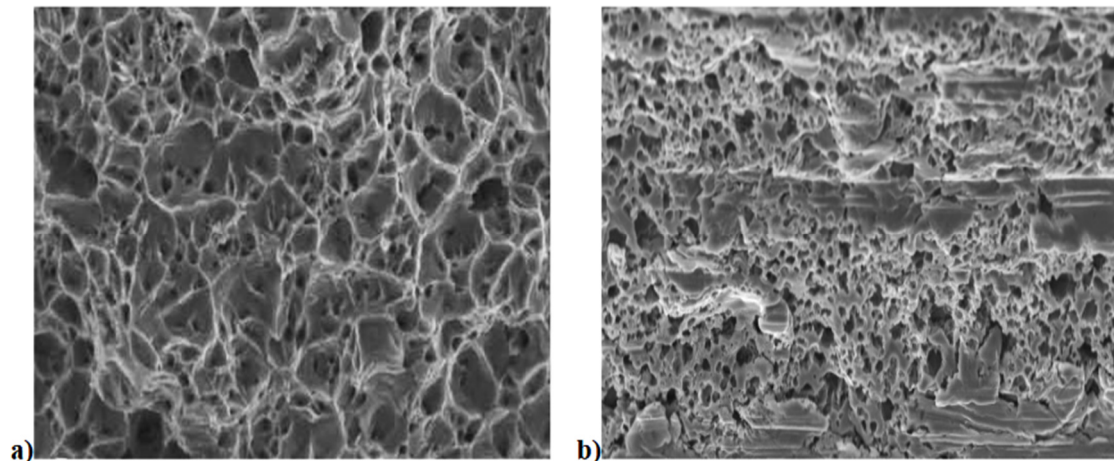


Figura 4.17: Microestrutura da região de falha, via MEV, *a*) em ar; *b*) em H<sub>2</sub>. (Bellahcene et al., 2012)

Por fim, com resultados de Zhang e Adey (2009), o progresso da probabilidade de falha no tempo é exibido na Figura 4.18. Um corpo de prova tubular de aço API 5L X70 com uma fenda associada a uma mocha, foi submetido a 60 bar para 100% H<sub>2</sub>, 50/50% H<sub>2</sub> + GN e 100% GN. Os resultados indicam a disparidade, em graus de magnitude, entre os valores e o quanto é relevante o estudo aprofundado das condições da tubulação antes de se propor a conversão para uso com hidrogénio.

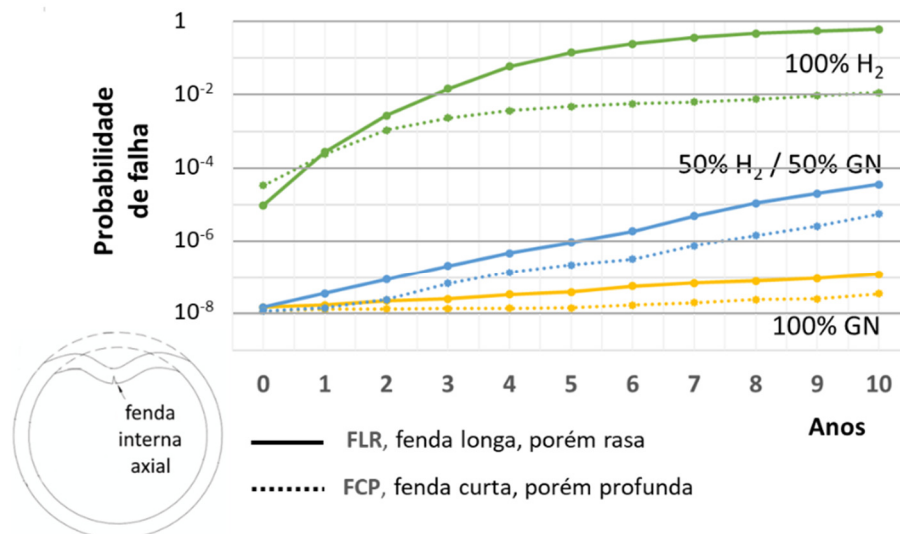


Figura 4.18: Evolução da probabilidade de falha por *embrittlement*. (Traduzido e adaptado de Zhang e Adey, 2009)

#### 4.5.1.5. Revestimento interno contra *hydrogen embrittlement*

Ao verificar tantas dificuldades e efeitos deletérios do hidrogénio no aço dos gasodutos nacionais, surge a questão de proteção e/ou revestimento interno das tubagens, de alguma maneira, para evitar a adsorção e posterior absorção desse elemento na matriz cristalina ocasionando a fragilização.

Apesar de ser possível realizar o revestimento interno de tubagens já instaladas, por equipamentos denominados “PIG” (*pipeline inspection gauges*), não foi encontrado na literatura atual nenhum procedimento que fosse possível de ser realizado em gasodutos instalados que seja realmente eficiente na prevenção do *hydrogen embrittlement*.

Revestimentos orgânicos, de acordo com Cottis (2010), são bastante permeáveis ao hidrogénio, portanto não são eficazes como uma barreira, além disso, esses revestimentos são suscetíveis a danos locais. O mesmo autor destaca também que revestimentos metálicos possuem baixa difusividade do hidrogénio (não nula), todavia, é parcialmente compensada por uma maior solubilidade; oferecem alguma redução na entrada de hidrogénio.

Holbrook et al. (2012) apresenta que revestimentos cerâmicos (e.g.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) são as barreiras mais efetivas contra a entrada do hidrogénio; porém romperiam ou fraturariam se usados à temperatura ambiente, se usados em tubulações ou vasos de pressão, e também são de difícil aplicação internamente nas tubulações instaladas.

#### 4.5.1.6. Tubagens: Hidrogénio x gás natural

A relação entre os PCIs (poder calorífico inferior) do GN/H<sub>2</sub> é de 0,4171 e de suas massas volúmicas ( $\rho$ ) é de 8,25, logo a seguinte relação de caudais volúmericos ( $Q$ ), para uma mesma potência transportada, pode ser calculada com auxílio da expressão (4-10):

$$\begin{aligned}
 (\rho Q_v PCI)_{CH_4} &= (\rho Q_v PCI)_{H_2} \Leftrightarrow \\
 \Leftrightarrow Q_{v,H_2} / Q_{v,CH_4} &= (\rho_{CH_4} / \rho_{H_2}) (PCI_{CH_4} / PCI_{H_2}) = 8,25 \times 0,4171 = 3,44 \quad (4-10)
 \end{aligned}$$

Portanto, o hidrogénio é economicamente menos vantajoso para transporte por meio de gasodutos, ademais, esse incremento na velocidade de escoamento pode encontrar barreiras quanto às regulamentações técnicas nacional em relação a vibrações e ruídos.

É muito comum no dimensionamento de gasodutos a utilização da “*Recommended Practice*” API RP 14E da *American Petroleum Institute* no que diz respeito à limitação da velocidade de escoamento de fluidos em tubagens. Esta limitação, por meio desta prática tão popular, tem por objetivo evitar a corrosão por erosão com a determinação da “velocidade erosiva”. Especialmente para gases, no intuito de evitar questões de vibração, erosão da parede da tubagem e ruídos, a velocidade máxima não deve exceder o máximo de  $21 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (Mokhatab et al., 2018), ademais, de acordo com Mohitpour et al. (2002) como citado em Mokhatab et al. (2018), a velocidade de escoamento recomendada para gasodutos de transmissão deve ser normalmente de 40% a 50% da velocidade erosiva calculada e esta é determinada caso a caso para cada troço.

De acordo com Sylvester-Bradley (2003), aproximadamente 4,6 vezes mais energia é requerida para deslocar o hidrogénio através de um gasoduto em relação ao gás natural e 10% da energia é perdida a cada 1 000 km, conforme mostrado na Figura 4.19.

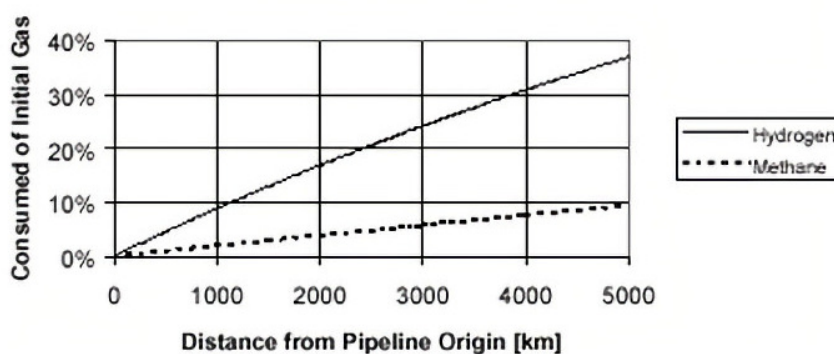


Figura 4.19: Consumo de energia para escoar via tubagem: CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. (Adaptado de Sylvester-Bradley, 2003)

Outro ponto a ser levado em consideração são os compressores, caso estes sejam de pistão, nenhum problema considerável é observado desde que os materiais de vedação sejam adequados ao H<sub>2</sub> e que seja do tipo “livre de lubrificantes”. Contudo, caso o compressor seja do tipo centrífugo, além dos cuidados vistos acima, esses exigem uma compressão 3 vezes maior e para alcançar a mesma razão de compressão, a velocidade de rotação deve ser 1,74 maior do que para o gás natural e essa pode ser limitada pela resistência mecânica do material girante (Haeseldonckx e D’haeseleer, 2007).

Não obstante, uma vantagem pode ser apontada quanto ao escoamento de misturas de gás natural e hidrogénio, a perda de carga é reduzida devido às propriedades do H<sub>2</sub>, consequentemente é possível transmiti-lo por distâncias mais longas sem a necessidade de estações de compressão adicionais (Kuczynski et al., 2019). Este fato pode ser comprovado pelos resultados

do estudo realizado por Zabrzski et al. (2019), ver Figura 4.20, com misturas de GN e H<sub>2</sub> em diferente proporções a fim de verificar o comportamento dessas no que tange à compressão. Pode-se observar que à distância de 110 km a pressão de uma mistura com 30% de H<sub>2</sub> chega a ser 3 vezes maior que a de uma tubagem com GN puro.

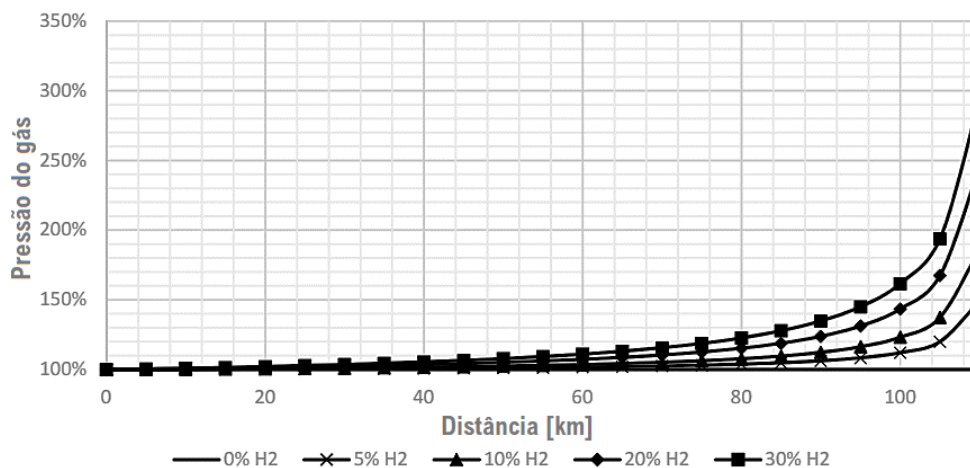


Figura 4.20: Pressão do gás no gasoduto a uma determinada distância para misturas de GN+H<sub>2</sub> em relação à pressão do GN puro. (Traduzido de Zabrzski et al., 2019)

#### 4.5.2. Rodoviário, estado gasoso “Tube-Trailers”

Para pequenas quantidades de hidrogénio e distâncias curtas, entre o ponto de produção e armazenamento e/ou para utilizadores finais, em que não seja economicamente viável a construção de um gasoduto dedicado, o H<sub>2</sub> gasoso pode ser transportado por camião em cilindros de gás comprimido (50 l) se o consumo mensal estiver entre  $5 \cdot 10^3$  e  $25 \cdot 10^3$  m<sup>3</sup>(n), acima disso, os *tube-trailers* (Figura 4.21) são os mais indicados (Justi, 1987). Estes é o método mais simples em termos de infraestrutura, além do mais, a já madura tecnologia de transporte de outros gases por esse método favoreceu a adaptação técnica para o H<sub>2</sub>.

A vantagem deste procedimento é que os *tube-trailers* podem ser usados para preencher reservatórios distribuídos nos locais de demanda (e.g., sítio industrial) ou para serem utilizados, provisoriamente, como reservatórios estacionários (e.g., em estações de reabastecimento veicular), a perda de gás é reduzida e o custo de compressão nos postos de abastecimento (dos *tube-trailers*) é baixo e pode ser menos de 60% do custo de liquefação (Moradi e Groth, 2019).

Uma configuração típica é de nove tubos agrupados em uma estrutura de proteção com um volume de 2 000 litros cada e podem transportar à pressão de 200 a 250 bar aproximadamente um conteúdo total de 500 a 620 kg de hidrogénio (dependendo da pressão utilizada) (Gupta et al., 2016; Shell Deutschland Oil, 2017).

Vale salientar que a massa gasosa armazenada nesses grandes tanques é de aproximadamente 7% da massa total do tanque o que explica o elevado valor deste meio de transporte e também os custos de fabricação dos cilindros que chegam até a 70% de todo o *tube-trailer* (Moradi e Groth, 2019).

Esta é apenas uma alternativa económica para a distribuição de pequenas quantidades e distâncias curtas, de até 300 km (Ball e Wietschel, 2009; IEA – International Energy Agency, 2019a), valor similar, de até 321 km, foi indicado por Dagdougui (2011) como citado em De-León Almaraz e Azzaro-Pantel (2017) e estima-se que será o modo mais utilizado durante a fase inicial da penetração de hidrogénio na economia nacional, principalmente para fornecimento às estações de abastecimento veicular, pois esta será a primeira utilização a amadurecer nas primeiras décadas de transição, principalmente os transportes pesados.



Figura 4.21: Tube-trailer para H<sub>2</sub> (200 bar, Capacidade aprox.: 22 m<sup>3</sup>). (Technoimpianti, s.d.)

#### 4.5.3. Rodoviário, estado líquido “Cryogenic-Trailers”

No processo de liquefação do hidrogénio, alguns pontos precisam ser esclarecidos para que sejam bem compreendidas as vantagens e desvantagens desta opção do transporte. Segundo Boudellal (2018), a molécula de hidrogénio existe em duas formas (orto e para), que dependem da orientação do spin no núcleo (Figura 4.22). À temperatura ambiente, a relação orto/para é 75/25, já no estado líquido, o orto-hidrogénio se converte lentamente em “para” com alta liberação de energia (527 kJ · kg<sup>-1</sup>), acelerando a evaporação (*boil-off*). A fim de evitar esse fenômeno, durante a liquefação, o orto-hidrogénio é previamente convertido em “para” por meio de um catalisador (óxido de ferro, carvão ativado, entre outros).



Figura 4.22: Hidrogénio “Orto e Para”. (Traduzido de Lets Learn Nepal, 2020)

De acordo com Godula-Jopek et al. (2012), no transporte e armazenamento de H<sub>2</sub> líquido a evaporação (*boil-off*) é um dos fenômenos mais preocupantes e pode levar à uma fuga de hidrogénio sem que possa ser aproveitado. Para mais, o *Boil-off* é uma função do isolamento térmico, tamanho do tanque, formato do tanque e razão “orto-para” do hidrogénio.

Este método é considerado econômico para altas demandas (acima de  $500 \text{ kg} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) e distâncias médias (Jallais, 2018). De acordo com Okimi (2003), é mais econômico para distâncias acima de 2 000 km. Não obstante, de acordo com EERE (2015), esse meio passa a ser viável para distâncias acima de 300 km quando a demanda é maior que  $100 \text{ kg} \cdot \text{dia}^{-1}$ , sendo o método utilizado para 90% do mercado de hidrogênio nos Estados Unidos. O transporte de  $\text{H}_2$  na forma líquida, pode ser feito em caminhões (*cryogenic-trailers*, Figura 4.23) que diferentemente dos *tube-trailers* (comprimido), podem transportar maior quantidade (até 10 vezes mais), pois a densidade no estado líquido é superior. Estes caminhões tem um alcance de aproximadamente 4 000 km e da mesma forma, o  $\text{H}_2$  líquido também pode ser transportado por navio ou ferroviário (Shell Deutschland Oil, 2017; Jallais, 2018).



Figura 4.23: Cryogenic-trailer de hidrogênio. (Praxair, s.d.)

À uma densidade de  $70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , cerca de 3 500 kg de  $\text{H}_2$  líquido, ou quase  $40\,000 \text{ m}^3(\text{n})$ , podem ser transportados com um volume de carga de  $50 \text{ m}^3$  (Shell Deutschland Oil, 2017). Os *cryogenic-trailers* tem um tempo de abastecimento de 2 a 3 horas (Elgowainy et al., 2012) e podem transportar até 5 000 kg de  $\text{H}_2$  operando a até 12 bar, as perdas por *boil-off* podem chegar à ordem de  $0,5\% \cdot \text{dia}^{-1}$  e até 5% durante o descarregamento (Jallais, 2018).

Um relatório do *California Air Resources Board* (CARB) prevê que as estações de abastecimento veicular de hidrogênio serão supridas no estado líquido até o fim desta década devido à capacidade de armazenamento ser muito maior. Caso isso se torne realidade, mais plantas de liquefação com maior produtividade, baixo consumo específico de energia, baixo CapEx e maior eficiência serão necessárias (Moradi e Groth, 2019).

Portanto, é esperado este tipo de transporte para quando o uso final da mobilidade estiver bastante amadurecido na economia nacional e houver a necessidade de grandes volumes para a demanda nas estações de abastecimento veicular.

## 4.6. Armazenamento do hidrogénio

### 4.6.1. Motivação para o armazenamento

A investigação de energia eficiente e sustentável tornou-se um quesito importante como meio de resolver questões de falta de energia e poluição ambiental. O H<sub>2</sub> por seu alto conteúdo energético, elevada eficiência e caráter sustentável, passou a ser uma das fontes alternativas mais econômicas e eficientes, logo, tecnologias para seu armazenamento necessitam mantê-lo de maneira estável e facilmente utilizável a fim de possibilitar o desenvolvimento sustentável e também as tomadas de decisão de investimento das empresas da cadeia de valor (Li et al., 2019). Um grande desafio para se atingir uma economia do hidrogénio sólida é o amadurecimento de tecnologias de armazenamento que sejam seguras, compactas e custo-eficazes (Abe et al., 2019), pois se deve levar em consideração que o hidrogénio no estado gasoso ocupa 3 000 vezes mais espaço do que um gás com mesmo conteúdo energético nas CNTP e quando à uma pressão de 800 bar tem três vezes o volume da gasolina, também para o mesmo valor de energia (Kayfeci e Keçebaş, 2019; Sundén, 2019).

Essas tecnologias podem ser classificadas em diferentes categorias, de acordo com o estado, modo e ferramenta de armazenamento utilizada, no entanto, cada uma tem vantagens e desvantagens associadas (Abe et al., 2019; Li et al., 2019). Sendo assim, o meio de armazenamento mais adequado depende do volume armazenado, do intervalo de tempo de armazenamento, da velocidade de descarregamento necessária e da disponibilidade geográfica das opções diversas. De modo geral, para grandes volumes e longo prazo o armazenamento geológico é mais apropriado, em contrapartida, para opções de pequeno porte e curtos períodos os vasos de pressão são mais apropriados (IEA – International Energy Agency, 2019).

O armazenamento físico de H<sub>2</sub> é o que tem a tecnologia mais madura e concerne essencialmente na utilização de um vaso de pressão ou tanques enquanto altera-se a densidade através de variações na pressão e/ou temperatura. A Figura 4.24 indica a densidade calculada de H<sub>2</sub> (kg · m<sup>-3</sup>) em função da temperatura em algumas pressões de armazenamento usuais. Assim, as quatro abordagens mais comuns para armazenar hidrogénio fisicamente são: Em vasos de pressão, no estado de gás comprimido em altas pressões, até 700 bar, e próximo à temperatura ambiente; em vasos de pressão, no estado de gás comprimido a frio (*cold-compressed*) em altas pressões (aproximadamente 500 bar), mas com temperaturas mais baixas (i.e., entre 150 K e 273 K); em vasos de pressão, no estado de gás comprimido por criogenia (*Cryo-compressed*) a cerca de 350 bar e temperaturas abaixo de 150 K ou em tanques, no estado líquido a baixas pressões (i.e., < 60 bar) e baixas temperaturas, próximas do ponto de ebulição normal do H<sub>2</sub>, 20 K (Gupta et al., 2016).

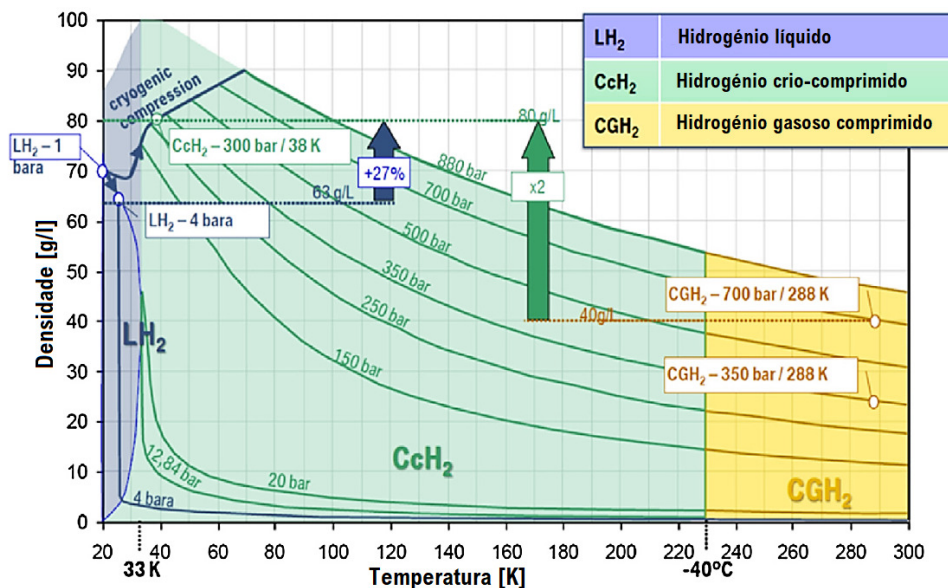


Figura 4.24: Densidade do H<sub>2</sub> vs. temperatura para pressões de armazenamento diversas. (Traduzido de Abdalla et al., 2018)

Para comparação, o diagrama da Figura 4.25 expõe os diferentes tipos de armazenamento de energia disponíveis, inclusive o hidrogênio, de acordo com seus índices de mérito.

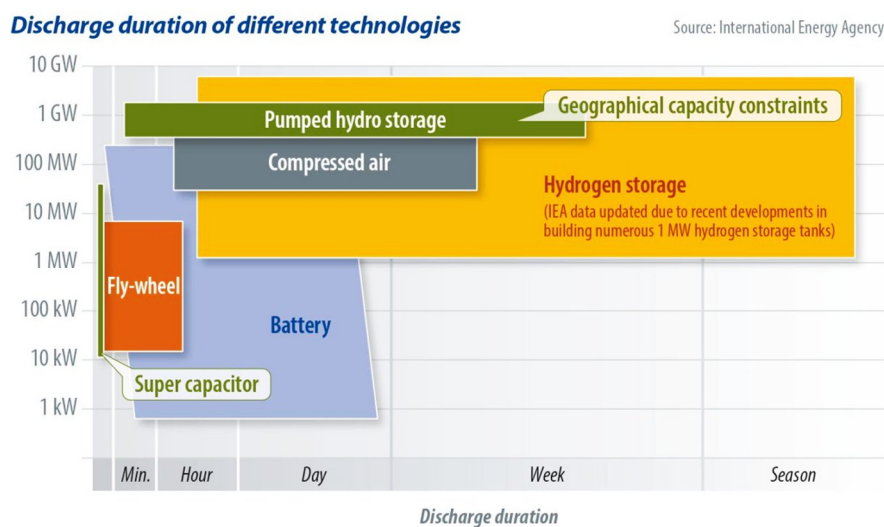


Figura 4.25: Diagrama Ashby expondo as diferentes tecnologias de armazenamento de energia atuais. (Willette e Schütt, 2020)

#### 4.6.2. Sistemas de armazenamento de pequenos volumes

Uma economia de hidrogênio exigirá armazenamento em pequena escala (baixo volume e períodos curtos) para distribuí-lo e utilizá-lo em várias aplicações, como por exemplo: Aplicações de energia residencial e portátil (incluindo um possível uso em equipamentos), células de combustível estacionárias, veículos e unidades de energia de emergência (Grasman, 2013).

Do ponto de vista de assegurar o fornecimento energético para um país, mesmo que apenas para regiões afastadas dos gasodutos de transporte de gás, as opções de vasos de

pressão e crio-comprimido são mais viáveis, contudo, para informação, também serão descritas outras opções usuais de armazenamento de pequeno porte.

#### 4.6.2.1. Hidrogénio comprimido em vasos de pressão

O hidrogénio pode ser comprimido de acordo com dois processos termodinâmicos, isotermicamente, mais eficiente, quando todo o calor é removido do sistema e a temperatura se mantém constante e adiabaticamente em que todo o calor gerado é mantido no sistema. No entanto, o trabalho necessário para a compressão, na prática, encontra-se entre esses dois valores teóricos, pois à medida que a pressão aumenta, o hidrogénio deixa de se comportar como um gás ideal e o processo de compressão se torna politrónico.

A fim de aumentar a eficiência da compressão, esta pode ser separada em vários estágios, refrigerando o gás entre eles, tornando processos adiabáticos com múltiplos estágios mais eficientes e com valores próximos aos isotérmicos.

Para exemplificar, a Figura 4.26 mostra a energia necessária para caso 1 mol de  $H_2$  seja comprimido de 1 atm, à temperatura de  $20^\circ C$ , até 700 bar (pressão usual dos vasos de combustível utilizados nos veículos a  $H_2$ ). O processo com dois estágios requer apenas 56% da energia total do processo de um estágio. Pode-se observar que quanto maior a pressão final e o número de estágios, maior é a economia de energia. No entanto, estudos mostram que a partir de 3 estágios, não há uma redução significativa no consumo, portanto, não é tão viável (Zhang et al., 2014; Stolten e Emonts, 2016).

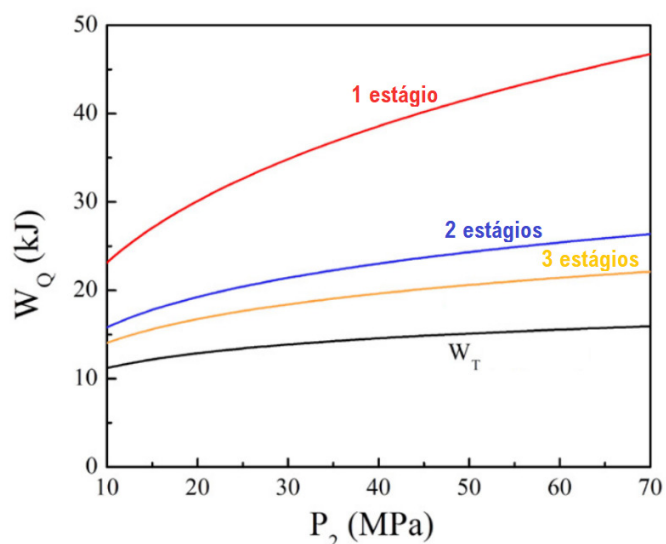


Figura 4.26: Energia para compressão de 1 mol de  $H_2$  de 1 atm a  $20^\circ C$ , adiabaticamente com 1, 2, 3 estágios e isotermicamente ( $W_T$ ). (Traduzido de Zhang et al., 2014)

Este é o sistema de armazenamento físico mais amadurecido e requer geralmente altas pressões ou temperaturas excessivamente baixas para superar a reduzida densidade do hidrogénio que é de  $0,089 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (Abe et al., 2019).

No estado gasoso o hidrogénio é normalmente armazenado em vasos de pressão ou cilindros de alta pressão que são classificados conforme descrito a seguir: Tipo I, todo em metal

(aço carbono ou ligas de alumínio), para pressões de armazenamento de 150 a 500 bar e com massa de H<sub>2</sub> armazenado em relação à massa do vaso de 1,1 %m/m à 200 bar; Tipo II, revestimento metálico espesso envolto parcialmente com cinta de compósitos de resina de fibras (de carbono ou de vidro), esses custam, em média, 50% a mais do que um Tipo I e possuem massa de H<sub>2</sub> armazenado em relação à massa do vaso: 1,6 %m/m; Tipo III, com revestimento metálico fino envolto totalmente com compósitos de resina de fibras (de carbono ou de vidro), custam, em média, o dobro do valor de um Tipo II e tem relação massa de H<sub>2</sub> armazenado por massa do vaso de 5 a 6 %m/m à 350-700 bar ou Tipo IV, revestimento polimérico envolto totalmente com compósitos de resina de fibras (de carbono ou de vidro), com massa de H<sub>2</sub> armazenado em relação à massa do vaso de 5 a 6 %m/m à 350 a 700 bar (pressão de trabalho de até 1000 bar).

Todos os cilindros de metal do “Tipo I” tendem a ter o menor custo, mas também têm a maior massa e, portanto, são usados principalmente em pressões mais baixas e para aplicações estacionárias. Para aplicações móveis e de alta pressão, como para veículos de passageiros, os vasos de pressão de compósitos com invólucro do “Tipo IV” (Figura 4.27) são predominantes, pois oferecem a menor massa, contudo, tendem a ter maior custo (Gupta, 2009; Moradi e Groth, 2019).

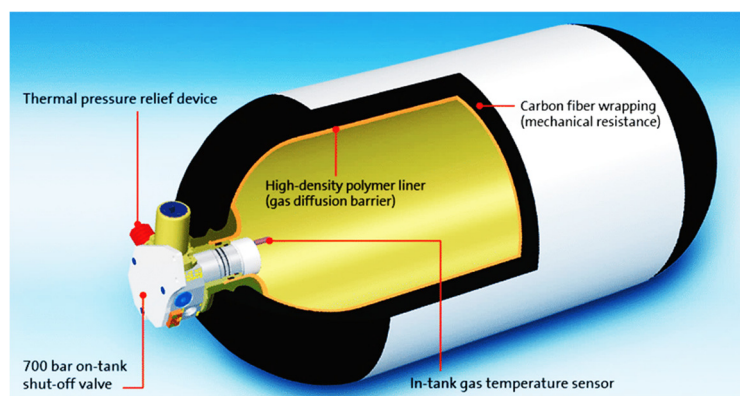


Figura 4.27: Vaso de pressão de armazenamento de Hidrogênio (Tipo IV - 700 bar). (Grasman, 2013)

Existem pesquisas contínuas com o objetivo de encontrar maneiras de reduzir o tamanho dos vasos de pressão, o que seria especialmente útil em áreas densamente povoadas. Estudos avaliam também a possibilidade de utilizar vasos enterrados que permitem uma maior compressão e chegam a suportar 800 bar (IEA – International Energy Agency, 2019).

Este armazenamento, especialmente em vasos maiores do tipo I, em conjunto com os *tube-trailers*, conforme mencionado no item 4.5.2, tende a ser o mais utilizado nas fases iniciais da penetração do hidrogênio no mercado nacional, tanto para armazenamento em regiões não ligadas aos gasodutos, como principalmente para suprir a demanda em estações de abastecimento veicular. Esta também tem sido apontada atualmente como a melhor opção para reservatório no interior dos veículos.

#### 4.6.2.2. Hidrogénio criogénico e crio-comprimido

O armazenamento criogénico de pequeno porte beneficia, principalmente, a tecnologia de mobilidade veicular devido à sua maior densidade energética quando comparados ao caso comprimido, pois nessa tecnologia o hidrogénio encontra-se no estado líquido, com densidade de  $71 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  em seu ponto de ebulição e este valor chega a ser 1,8 a 2 vezes maior do que no estado gasoso comprimido à pressão de 700 bar e 288 K (ver Figura 4.24).

O maior obstáculo dessa técnica é conservar a baixa temperatura ( $-250^\circ\text{C}$ ), visto que a liquefação do  $\text{H}_2$  requer bastante energia, 30% (PCI) desta é perdida no processo, e tempo. Outro fator negativo é a evaporação (*boil-off*), quando o líquido armazenado começa a evaporar após um certo período de tempo devido à entrada de calor no tanque, entretanto, avanços no projeto de tanques revelam que este vazamento ocorre apenas durante períodos de uso pouco frequente. Em virtude desses e vários outros fatores, incluindo perdas durante a transferência e vedação dos sistemas em veículos, muitas montadoras optaram por utilizar outros métodos de armazenamento.

Já o processo crio-comprimido é um armazenamento alternativo que combina o uso de moderadas a altas pressão em temperaturas criogênicas, a liquefação não acontece e o gás é comprimido até 350 bar a cerca de  $-233^\circ\text{C}$ . O método é flexível quanto à fonte de abastecimento, permitindo líquido, gás ou gás resfriado.

Ao ser armazenado como um fluido supercrítico, pode exceder a densidade do hidrogénio líquido e atingir o valor de cerca de  $80 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (conforme Figura 4.24, um aumento de aproximadamente 27%), resultando em vasos capazes de conter 2 a 3 vezes mais combustível que os vasos de pressão convencionais e com muito mais segurança devido ao isolamento à vácuo (Grasman, 2013; Abe et al., 2019; Moradi e Groth, 2019).

Na Figura 4.28, encontra-se o diagrama esquemático do vaso de pressão “Gen 2” criado pelo *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL), esse contém um recipiente interno composto do Tipo III, projetado para manter o gás  $\text{H}_2$  a 350 bar, circundado por um espaço de vácuo preenchido com várias camadas de MLI (*multilayer insulation*) que são camadas alternadas de metal e/ou filmes isolados termicamente de polímeros ou vidro, com a função de minimizar a condução térmica e reduzir as perdas por evaporação e, por fim, um casco metálico (Gupta et al., 2016).

#### 4.6.2.3. Armazenamento em hidretos metálicos

Os hidretos metálicos são candidatos promissores para muitas aplicações estacionárias e móveis de armazenamento de hidrogénio. Atualmente, o seu uso mais comum é como material do ânodo em baterias recarregáveis comerciais de níquel-hidretos metálicos (Ni-MH) que substituíram as baterias convencionais de níquel-cádmio em muitas aplicações. As principais vantagens de armazenar hidrogénio, desse modo, são as altas densidades volumétricas (às vezes mais altas que no  $\text{H}_2$  líquido) e a possibilidade de absorver e libertar hidrogénio com apenas uma pequena alteração na pressão (Hirscher, 2010).

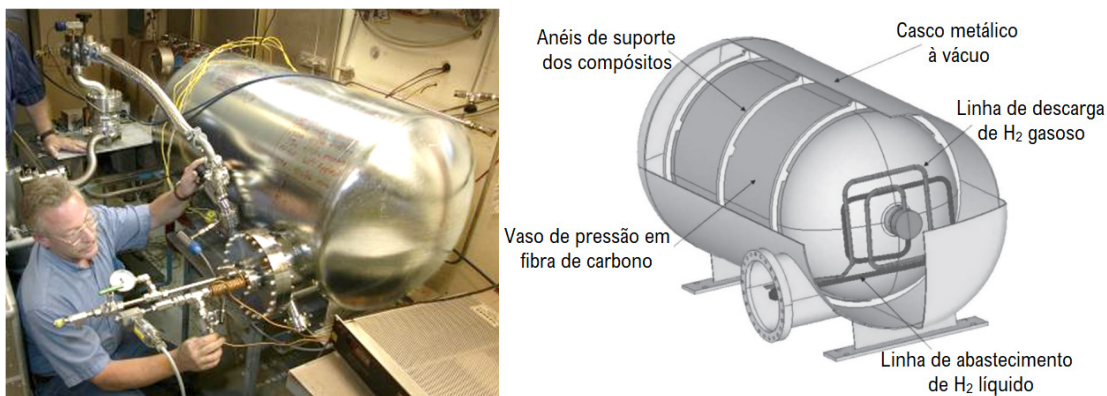


Figura 4.28: Vaso de pressão de armazenamento de hidrogênio crio-comprimido. (Traduzido de Gupta et al., 2016; Lawrence Livermore National Laboratory, 2008)

Algumas ligas podem se combinar com hidrogênio para formar hidretos metálicos e são fortes aspirantes para atuarem como *carrier* devido a elevada densidade de hidrogênio, como exemplo:  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{MgH}_2$  e  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . Destes, o  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  atinge a capacidade de até 7,6 %m/m, além disso, é custo-eficaz, tem baixo peso, reduzida toxicidade e boa capacidade de realizar ligações (Sundén, 2019).

A absorção ocorre na superfície do metal ou liga (adsorção física e/ou química) e depois o elemento “H” se difunde na estrutura da matriz cristalina (Figura 4.29). Esses hidretos podem assim armazenar hidrogênio em sua estrutura e liberá-lo se aquecido (entre 120°C e 200°C). Este tipo de armazenamento não requer altas pressões e entrega o  $\text{H}_2$  a uma pressão ajustável e constante (Boudellal, 2018).

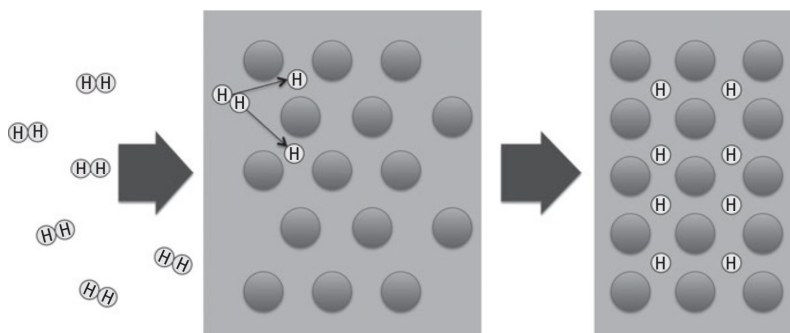
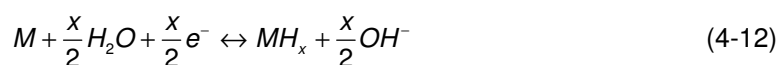


Figura 4.29: Princípio de armazenamento em hidretos metálicos. (Boudellal, 2018)

Existem duas formas de realizar o processo: por adesão química e por separação eletroquímica da água. As reações químicas (4-11) e (4-12) as descrevem respectivamente.



A variável “M” representa o metal e “Q” o calor gerado pela reação exotérmica. Um catalisador (e.g., paládio) é necessário para ocorrer a separação eletroquímica (Kayfeci e Keçebaş, 2019).

Os principais desafios para tornar esta tecnologia promissora são: reduzir o custo, peso e temperatura operacional, aprimorar a cinética de carga-descarga e controlar a formação de gases tóxicos durante a dessorção (Moradi e Groth, 2019).

Esse meio de armazenamento ainda não tem tecnologia madura o suficiente, apesar de haver bastante pesquisas, para ser relevante nos próximos anos de transição nacional para a economia baseada no hidrogénio.

#### 4.6.2.4. Armazenamento por adsorção de superfície

Esta é uma proposição relativamente nova e consiste na adsorção do hidrogénio a temperaturas criogénicas (aproximadamente 77 K) em materiais porosos, como carvão ativado e nanotubos de carbono. Assim como nos hidretos metálicos, para liberar o hidrogénio, é preciso fornecer alguma energia.

Quando a temperatura se eleva até próxima da temperatura ambiente, a densidade de peso do H<sub>2</sub> armazenado diminui em pelo menos uma ordem de magnitude. No entanto, este efeito é compensado com o aumento da pressão do sistema.

Enquanto a densidade de energia em massa é similar à dos hidretos metálicos, valores entre 5,5 %m/m e 19 %m/m já foram citados, contudo a densidade de energia em volume é seis vezes menor (Grasman, 2013; Töpler e Lehmann, 2016).

Assim como os hidretos-metálicos, desafios tecnológicos ainda estão sendo estudados e superados a fim de que esta tecnologia tenha grande penetração nos mercados de hidrogénio nacional e mundial. Estes dois últimos métodos foram apresentados por se tratarem de procedimentos com grande interesse nos estudos científicos e tendem a ter uma evolução considerável ao longo dos anos.

#### 4.6.3. *Sistemas de armazenamento de grandes volumes*

Para suportar uma economia de hidrogénio totalmente desenvolvida, serão necessárias instalações de armazenamento em larga escala, com autonomia de dias a meses, para manter reservas adequadas entre instalações de produção e instalações de armazenamento em pequena escala, e ainda as maiores, e se utilizado para eliminar grandes mudanças sazonais no suprimento de eletricidade ou na demanda de calor, em outras palavras, para fornecer elasticidade ao sistema (Grasman, 2013; IEA – International Energy Agency, 2019).

Os métodos mais adequados, atualmente, para armazenamento de grande porte são em tanques no estado líquido, pressurizado em armazenamento subterrâneo e na forma de compostos químicos como o amoníaco e LOHC (*liquid organic hydrogen carriers*).

O armazenamento subterrâneo pode ser feito em cavernas de sal-gema, poços de gás natural esvaziados, cavernas rochosas e aquíferos, contudo, para o caso de Portugal o único meio, dentre esses, possível e disponível é o das cavernas de sal-gema.

#### 4.6.3.1. Criogénico líquido em tanques

De acordo com Peschka (1992) como citado em Stolten e Emonts (2016, 30), a energia teórica para liquefação do H<sub>2</sub> é de 3,92 kWh · (kg de H<sub>2</sub> líquido)<sup>-1</sup>, porém os valores atuais das plantas de liquefação, com eficiência termodinâmica de 30-40%, estão entre 10 a 13 kWh · kg<sup>-1</sup>, é esperado que nas próximas duas décadas este valor se aproxime dos 6,5 kWh · kg<sup>-1</sup>.

Em geral, três processos são requeridos para a liquefação do hidrogénio (Figura 4.30):

- I. Compressão de H<sub>2</sub> puro e seco à uma pressão superior à sua pressão crítica  $p_c=12,7$  bar;
- II. Resfriamento em dois estágios para a temperatura mais baixa possível:
  - *Precooling*: Partindo da temperatura ambiente (aproximadamente 300 K) para cerca de 80±15 K;
  - *Cooling*: Resfriamento final até à temperatura de 22 a 45 K.
 É importante saber que a conversão orto-para é realizada durante este processo de resfriamento;
- III. Expansão: Ocorre de uma pressão mais alta para uma mais baixa (ligeiramente acima da pressão ambiente) por meio de uma válvula de forma adiabática e isentálpica. Durante a passagem pela válvula, o H<sub>2</sub> refrigerado tem a temperatura reduzida, devido ao efeito Joule-Thomson, e liquefaz parcialmente. A parte líquida atravessa um separador de gás e é armazenada em um tanque e a fração restante, denominada *flash gas* é direcionada para permutadores de calor a fim de facilitar o resfriamento primeiramente na etapa de *cooling*, posteriormente na *precooling* e finalmente é injetado no caudal que entrará no processo antes da compressão.

Para que o resfriamento ocorra na expansão, a temperatura do H<sub>2</sub> gasoso deve estar abaixo da temperatura de inversão (51 K à 1 bar), e esta é dependente da pressão, logo um resfriamento prévio antes da compressão se faz necessário e uma opção disponível é utilizar nitrogénio líquido (ponto de ebulição de 78 K) para esse arrefecimento em trocadores de calor entre os estágios de *precooling* e *cooling*. Este processo é denominado de Ciclo Linde e é utilizado em escala industrial (Zhang et al., 2014; Stolten e Emonts, 2016; Kayfeci e Keçebaş, 2019).

Um processo bastante utilizado para liquefação de grandes volumes é o Ciclo de Claude que utiliza a combinação de uma turbina expansora (expansão isentrópica) com a expansão Joule-Thomson por meio de uma válvula reguladora de pressão. Inicialmente o gás é comprimido e passa por um primeiro permutador de calor, em seguida 60 a 80% do volume do fluido é desviado para uma turbina expansora que reduz consideravelmente sua temperatura, contudo, neste estágio a condensação não deve ser alcançada a fim de preservar a integridade física das partes móveis da turbina. O caudal a ser liquefeito atravessa mais dois permutadores de calor até que seja realizada a expansão na válvula reguladora de pressão para o tanque coletor de líquido. Novamente, o *flash gas* é retornado pelos permutadores de calor com a função de arrefecer o gás de entrada. A Figura 4.31 ilustra a sequência descrita acima.

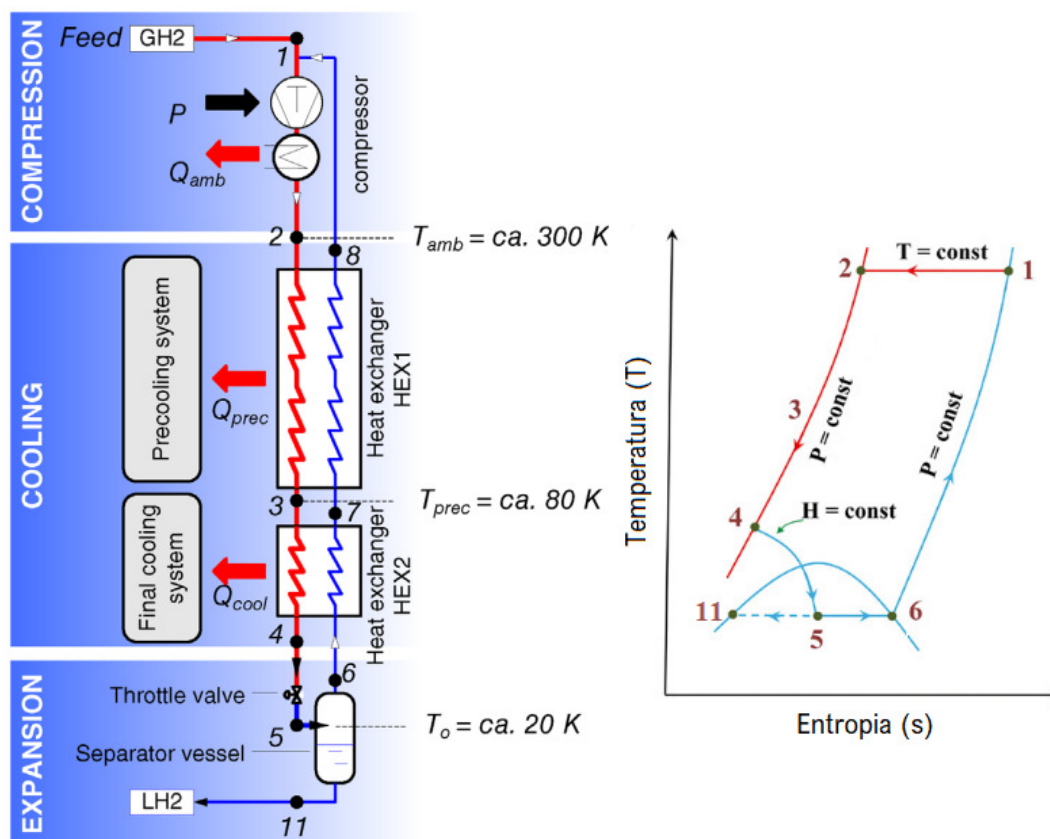


Figura 4.30: Processo genérico e teórico de liquefação do hidrogénio e gráfico T x S. (Traduzido e adaptado de Zhang et al., 2014; Stolten e Emonts, 2016).

Este processo não necessita de pré-resfriamento do hidrogénio com nitrogénio líquido, no entanto, caso seja realizado, a eficiência pode chegar a ser 70% maior do que a de um Ciclo Linde com resfriamento prévio (Godula-Jopek et al., 2012; Zhang et al., 2014; Stolten e Emonts, 2016).

O ciclo de Haylandt, ciclo de Claude de dupla pressão e Ciclo de Collins são outros processos em que o  $H_2$  líquido também pode ser obtido.

Conforme mencionado em 4.6.2.2, o hidrogénio liquefeito possui densidade de armazenamento mais elevada e, portanto, torna-se um método atraente também do ponto de vista de larga escala, contudo, requer bastante energia para ser obtido e mantido sob esse estado.

As instalações precisam de tanques criogénicos, sob pressão, especialmente isolados, o que exige provisões para resfriamento, aquecimento e ventilação. O investimento operacional e capital para uma nova instalação é alto devido ao requisito de equipamentos e do processo de liquefação. A eficiência geral também é afetada pelo já mencionado *boil-off* que pode levar à perda por evaporação do líquido diariamente. Logo, para que os custos sejam favoráveis grandes e médios volumes de  $H_2$  devem ser utilizados ou quando elevada densidade gravimétrica e volumétrica de armazenamento sejam necessárias (Ni, 2006; Ball e Wietschel, 2009; Grasman, 2013; Boudellal, 2018; Moradi e Groth, 2019).

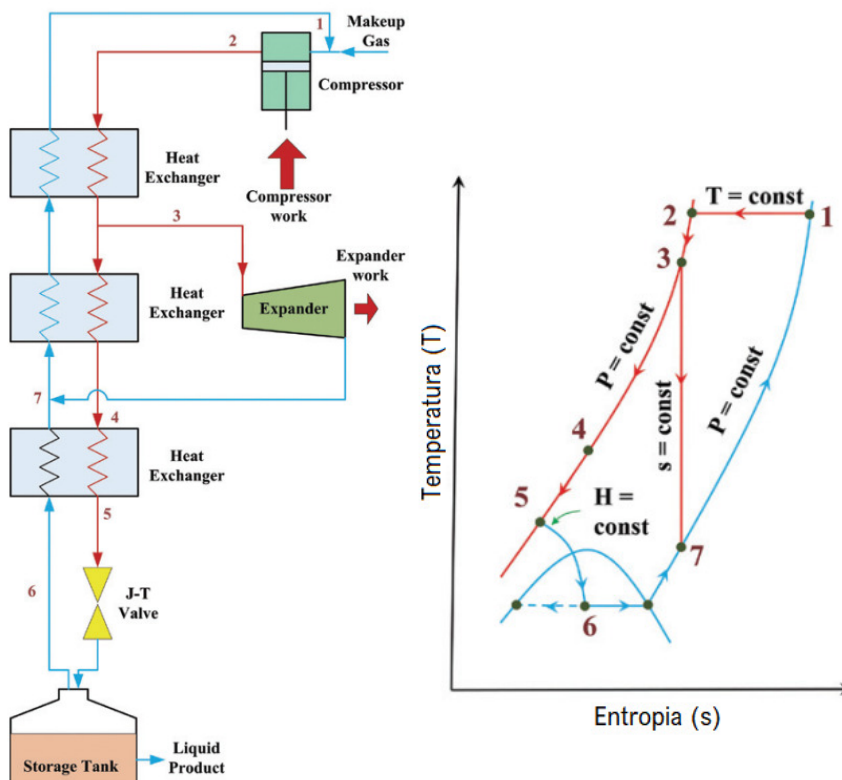


Figura 4.31: Diagrama esquemático e gráfico  $T \times S$  de um ciclo simples de Claude. (Traduzido e adaptado de Zhang et al., 2014)

As taxas de evaporação devem ser consideradas, especialmente no armazenamento líquido por períodos mais longos, essas variam entre 0,03% para grandes tanques de armazenamento e 1-2% para pequenos (5-10 kg de  $H_2$ ). É muito importante entender os fenômenos de evaporação para aplicar as contramedidas corretas (Jallais, 2018).

O armazenamento de hidrogênio líquido pode ser utilizado em situações similares ao GNL, ou seja, em UAG. Camiões (*cryogenic truck trailer*) podem abastecer tanques refrigerados para que posteriormente o  $H_2$  líquido seja transformado, em permutadores de calor, para o estado gasoso e assim, distribuído para consumidores industriais ou residenciais. Esta é uma solução comumente utilizada em regiões que não são abastecidas por meio de tubagens.

Atualmente este método é amplamente utilizado em estações destinadas à estudos e lançamentos espaciais (Figura 4.32) e não foi encontrado na literatura sua utilização como forma de garantir o fornecimento de uma região ou país até o momento. Contudo, em conjunto com a distribuição por *cryogenic-trailers*, será uma opção para regiões de grande demanda que não sejam abastecidas por gasodutos da rede nacional, estações de abastecimento para quando a mobilidade já estiver bem disseminada e até mesmo como meios de armazenar em indústrias que consumam grandes volumes. Em todos os casos, é necessária uma etapa posterior de re-gasificação e compressão.



Figura 4.32: Maior tanque de LH<sub>2</sub> do mundo, 3 218 m<sup>3</sup> (≈230 t), Centro Espacial Kennedy (EUA). (Jallais, 2018)

#### 4.6.3.2. Armazenamento subterrâneo

Os reservatórios geológicos também podem ser designados como "armazenamento subterrâneo de hidrogênio", em inglês: *underground hydrogen storage*, se esse gás for aplicado e são a única maneira de armazenar grandes volumes, bem como a melhor opção para armazenamento a longo prazo.

Como já mencionado, este tipo de armazenamento pode ser realizado em cavernas de sal ou em meios porosos (aquíferos, reservatórios de gás natural ou petróleo esgotados e em cavernas rochosas). Atualmente esse método é utilizado com primazia para o gás natural e proporciona economia de escala, baixos custos operacionais e de terreno e alta eficiência. Além disso, em relação à segurança, por operar a baixa pressão (na faixa de 250 bar) e pela ausência de contato com o oxigênio, reduzindo o risco de explosão principalmente em contato com o H<sub>2</sub>, faz com que esse tenha os níveis mais altos de confiabilidade dentre os outros métodos de armazenamento (Gupta et al., 2016).

Para o H<sub>2</sub>, quatro tipos de armazenamento subterrâneo podem ser apontados em função da forma de energia produzida inicialmente, como esta será utilizada, o meio de conversão e a combinação de todos estes:

- I. Armazenamento subterrâneo de hidrogênio puro: A utilização final é para ser convertido em eletricidade pelo uso de células de combustível. Neste caso o grau de pureza do H<sub>2</sub> tem de ser bastante elevado e o local de armazenamento mais adequado, neste caso, são as cavernas de sal por serem herméticas, terem alto grau de limpeza e baixa probabilidade de contaminação do gás armazenado.
- II. Armazenamento subterrâneo de um *blend* de gás natural com hidrogênio: O hidrogênio puro é injetado no local de armazenamento subterrâneo, segundo dados da DVGW (2011) como citado em Gupta et al. (2016), apenas uso de escala industrial com baixas percentagens, de 6-15% de H<sub>2</sub>, são aceitáveis. Dois motivos são responsáveis por essa

limitação: A redução do potencial energético da mistura e possíveis danos à infraestrutura de transporte de gases. Os dois gases podem ser separados após o armazenamento por *Pressure-Swing Adsorption* (<20% v/v), separação por membranas (para altas concentrações de H<sub>2</sub>) ou separação eletroquímica também chamada *hydrogen pumping*.

- III. Armazenamento subterrâneo de uma mistura rica de H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (gás de síntese ou gás de cidade): Esta mistura foi bastante utilizada, e armazenada em cavidades salinas, por vários países antes da introdução do gás natural no balanço energético, a mistura pode conter de 20% a 40% de H<sub>2</sub> + CO, este é chamado gás de síntese e também de 50% a 60% de H<sub>2</sub> + CO + CH<sub>4</sub> quando é denominado gás de cidade. Nos dois casos o CO<sub>2</sub> pode estar presente a depender de como o gás foi produzido.

As condições de armazenamento em cavidades salinas (pressão e temperatura) eram similares às atuais de gás natural e o processo foi utilizado sem grandes problemas notificados, contudo, os custos operacionais na presença do H<sub>2</sub> podem ser maiores devido à questão do *embrittlement* nos equipamentos do sistema e a redução da capacidade de armazenamento energético deve ser considerada à medida que as concentrações deste gás aumentam.

- IV. Reator de metanação subterrâneo: Quando bactérias metanogénicas iniciam a reação de metanação de Sabatier quando na presença de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em aquíferos e reservatórios vazios de gás. Este método não é considerado para o caso de Portugal (Gupta et al., 2016; Netherlands Enterprise Agency, 2017).

As cavernas de sal-gema já são utilizadas de maneira satisfatória para armazenamento de hidrogénio puro nos EUA. As suas paredes são estáveis e impermeáveis ao gás durante toda a vida útil da instalação, espera-se que, mesmo para o hidrogénio, as perdas sejam muito baixas (0,015% ao ano). As propriedades plásticas do sal protegem essas cavernas contra o aparecimento e a propagação de fraturas e à perda de impermeabilidade, além disso, devido às suas características de ser quase completamente hermética e com um alto grau de limpeza (a salinidade impede a propagação de bactérias e microrganismos que poderiam vir a sintetizar o H<sub>2</sub>), coloca elas como o local de armazenamento mais conveniente para hidrogénio ultrapuro (Godula-Jopek et al., 2012; IEA – International Energy Agency, 2019a; Moradi e Groth, 2019).

Em relação à adaptação das cavernas de sal-gema de gás natural para uso com o H<sub>2</sub> puro, alguns pontos devem ser considerados. Os equipamentos de superfície devem ser substituídos e redimensionados para o uso desse gás e também, as ligas de aço das terminações e respetivos elastómeros de vedação precisam ser investigados quanto à adequabilidade (Netherlands Enterprise Agency, 2017).

Portugal não possui reservatórios de gás natural/petróleo e os aquíferos não estão no mercado como uma tecnologia madura, o que torna as cavernas de salmoura como opção para armazenamento visando uma economia de escala do H<sub>2</sub>. Já existem 7 cavernas em operação no país. A primeira delas foi posta em funcionamento em 2001 como uma alternativa ao fim do armazenamento de GPL nas zonas de Cabo Ruivo e Santa Iria de Azóia, em consequência da

realização da EXPO 98. Essa foi aberta em rocha, situa-se a 120 m abaixo do nível do mar e é composta por três galerias paralelas com cerca de 180 m de comprimento, 15 m de largura e 14 m de altura de modo que pode armazenar até  $85 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{n})$  de propano.

As 6 cavernas restantes, de sal-gema (Figura 4.33), são operadas pela REN, se situam no Carricho (Pombal) e tem capacidade máxima de armazenamento subterrâneo de gás natural de  $3,32 \cdot 10^8 \text{ m}^3(\text{n})$  (REN, 2017).

De acordo com dados da REN (2019), a capacidade de armazenamento de energia do GN nas 6 cavernas no Carricho é de aproximadamente<sup>9</sup> 3,95 TWh que permitem a transferência nos dois sentidos, sendo a de injeção de  $24 \text{ GWh} \cdot \text{dia}^{-1}$  ( $83 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{n}) \cdot \text{h}^{-1}$ ) e a de extração de  $129 \text{ GWh} \cdot \text{dia}^{-1}$  ( $4,5 \cdot 10^5 \text{ m}^3(\text{n}) \cdot \text{h}^{-1}$ ). A considerar o consumo interno de Portugal no ano de 2019 (67,9 TWh), observa-se que a reserva estratégica é de apenas 21 dias, muito baixa quando comparada com a Alemanha que é de 80 dias, segundo dados de 2015 (BMW, 2020). Caso todas as 6 cavernas fossem convertidas para armazenamento de hidrogénio puro, considerando o mesmo consumo de 2019, esta reserva seria reduzida para 6 dias<sup>10</sup>.

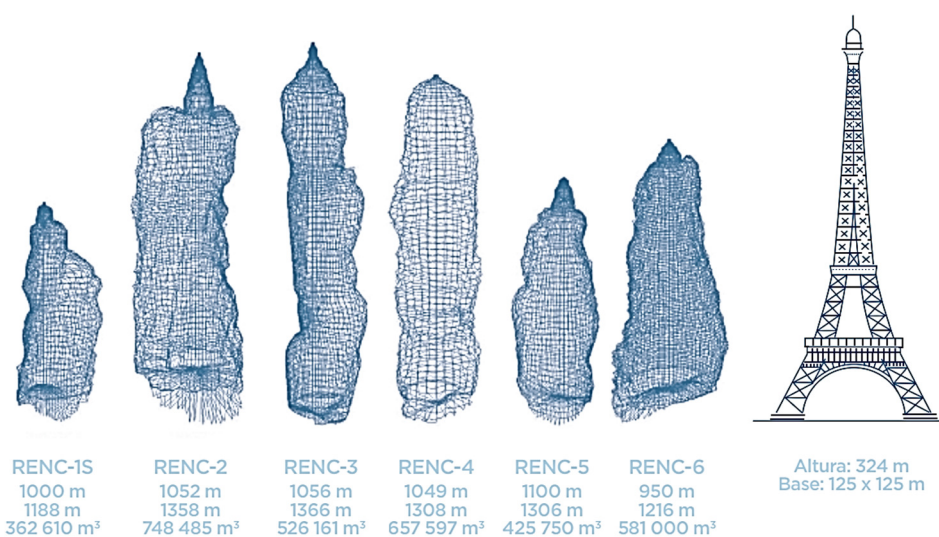


Figura 4.33: Cavernas de sal-gema do Carricho (em escala). Valores: Profundidade / altura / volume. (REN, 2017)

Portanto, para uma economia de hidrogénio madura e segura do ponto de vista estratégico, novas cavernas poderão ter de ser construídas a fim de garantir o equilíbrio entre a oferta e a demanda inclusive durante os picos, para manter a pressão nos gasodutos na faixa de segurança, garantir o armazenamento sazonal, para segurança em caso de acidentes naturais ou questões de conflitos internacionais e para especulação de mercado, comprando a um preço mais baixo para armazenar e vender quando o preço voltar a subir (Nunes, 2010).

Portugal apresenta atributos geológicos que são favoráveis à construção de novas cavernas de sal-gema, o complexo de armazenamento do Carricho está localizado no diápiro de

<sup>9</sup>  $1 \text{ m}^3(\text{n}) \text{ GN} = 11,9 \text{ kWh}$

<sup>10</sup>  $1 \text{ m}^3(\text{n}) \text{ H}_2 = 3,54 \text{ kWh}$

\* Ambas são uma conversão direta de unidades

Monte real (27 km x 6 km x 2 km – Comprimento x Largura x Espessura) constituída por camadas de sal-gema, argila, anidrite e dolomita. A estrutura de Monte Real está situada próxima a outras estruturas diapíricas entre Figueira da Foz, Pombal, Leiria e Peniche, além de formações salinas *offshore* a 40 km do continente, ver (DEEP.KBB UT e REN - Redes Energéticas Nacionais, 2015).

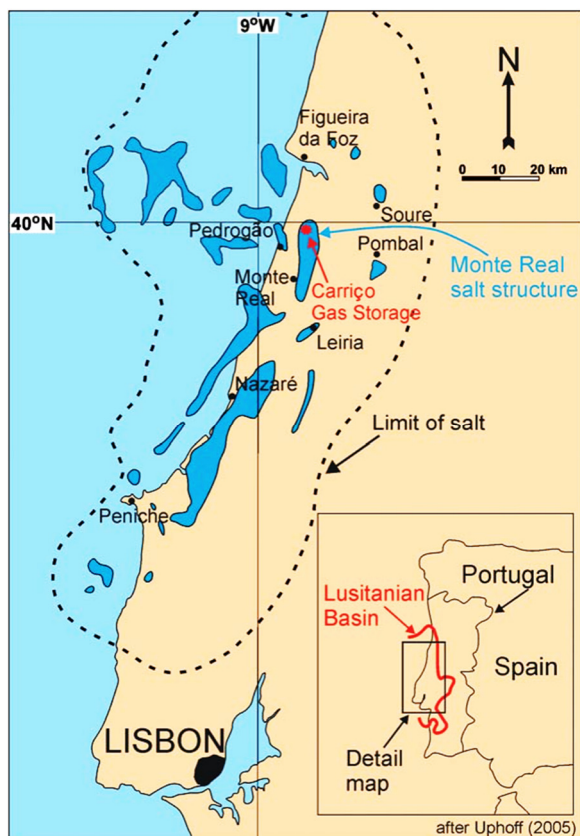


Figura 4.34: Armazenamento de GN no CARRIÇO com estrutura salina de Monte Real na Bacia Lusitânica. (DEEP.KBB UT e REN, 2015)

Estudos iniciados por Nunes (2010), indicam as regiões dos concelhos de Nazaré, Caldas da Rainha e Peniche, respetivamente, como as mais viáveis para construção de novas estruturas tendo em consideração vários aspetos técnicos e de segurança.

Como exemplo de outras cavernas relevantes, pode-se citar: Teeside (Reino Unido), com 3 cavernas totalizando  $70 \cdot 10^3 \text{ m}^3(\text{n})$ , e, no Texas (EUA), Clemens Dome com  $5,8 \cdot 10^5 \text{ m}^3(\text{n})$  e Moss Bluff com  $5,7 \cdot 10^5 \text{ m}^3(\text{n})$  (Wolf, 2015).

#### 4.6.3.3. Amoníaco (NH<sub>3</sub>)

Os métodos de armazenamento de H<sub>2</sub> precisam atender a vários requisitos: alta densidade volumétrica e gravimétrica, excelência em segurança, viabilidade económica, alta reversibilidade e baixo impacto ambiental. Por esse motivo, o amoníaco tem recebido muita atenção principalmente devido à sua capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub>, maturidade tecnológica, ausência de carbono, competitividade económica e disponibilidade da tecnologia (Wijayanta et al., 2019).

Na verdade, o amoníaco líquido é mais denso do que o hidrogénio líquido, pode ser convenientemente armazenado na forma líquida e tem um alta densidade de energia ( $10,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), bem como uma temperatura de ignição relativamente alta ( $651^\circ\text{C}$ ), não é inflamável no ar e todos os procedimentos de armazenamento já são bem desenvolvidos e maduros há anos, esses fatores apontam que esta é uma tecnologia segura e confiável com cerca de 170 mil milhões de toneladas produzidas todo ano (Godula-Jopek et al., 2012; Wijayanta et al., 2019).

O armazenamento atualmente é feito de duas maneiras, a depender do volume: para grandes quantidades de até 50 kt, o  $\text{NH}_3$  é mantido à pressão de 1 bar e  $-33^\circ\text{C}$  em tanques isolados e o vapor gerado é constantemente comprimido de volta ao estado líquido. Para tanques menores, abaixo de 1,5 kt, o armazenamento é realizado sob pressão, cerca de 17 bar para evitar a vaporização, e à temperatura ambiente ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) em esferas de aço inoxidável. Nessa condição a densidade energética do amoníaco é de cerca de  $14 \text{ MJ} \cdot \text{l}^{-1}$  (Feibelman, 2005; Bartels, 2008).

Tipicamente, 1 mol de amoníaco contém 1,5 mol de hidrogénio, representando 17,8% em massa ou  $108 \text{ kg H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$  de  $\text{NH}_3$  líquido a  $20^\circ\text{C}$ . Em comparação com sistemas de armazenamento de  $\text{H}_2$  mais avançados, como os hidretos metálicos, que armazenam até  $25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , verifica-se o quão vantajoso pode ser a utilização daquele composto (Makhloufi et al., 2019).

Atualmente, o  $\text{NH}_3$  é em grande maioria produzido pelo processo *Haber-Bosch* a partir do azoto elementar e  $\text{H}_2$  proveniente da reforma a vapor do gás natural, no entanto, o *green hydrogen* também pode ser utilizado. A aplicação combinada da eletrólise da água e do processo *Haber-Bosch* é chamada de “*Power-to-Ammonia*” ou “*P2A*” (exemplo na Figura 4.35) (Ikäheimo et al., 2018).

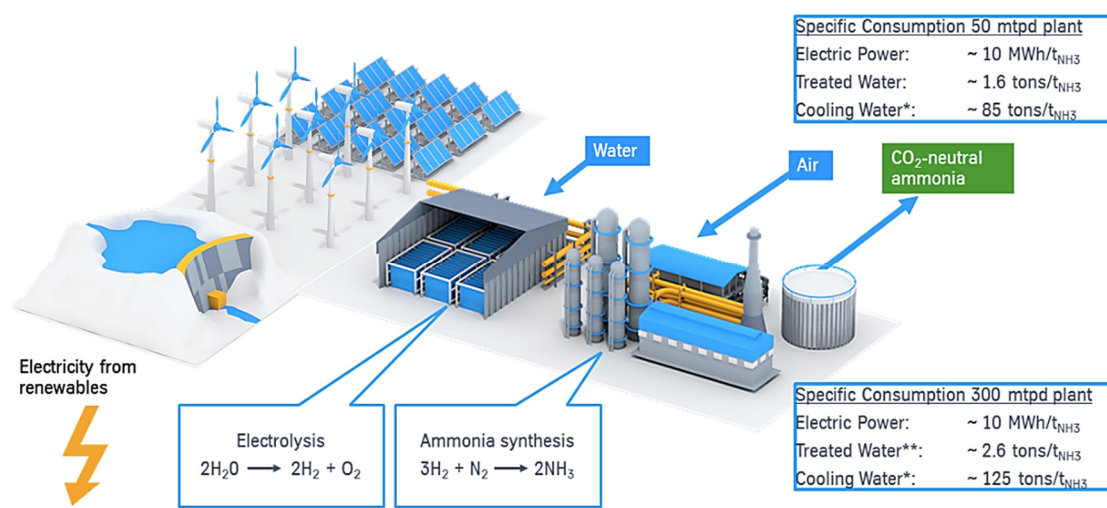


Figura 4.35: Planta de "P2A" em Port Lincoln, Austrália, fornecida pela ThyssenKrupp. (Brown, 2018)

Um ponto que deve ser destacado é que, segundo Olson (2008), os gasodutos e oleodutos utilizados atualmente podem ser utilizados para o  $\text{NH}_3$  com apenas pequenas modificações. Bartels (2008) enfatiza em seus estudos que a densidade energética do amoníaco é 1,45 vezes maior do que a do gás natural e que um gasoduto de amoníaco é capaz de transportar

54% mais energia. Também é mencionado que a eficiência de transporte por gasoduto do  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  são respetivamente 99,2%, 97% e 86,9%.

Em relação aos desafios, esse método de armazenamento enfrenta um problema relevante, pois o  $\text{NH}_3$  requer uma considerável entrada de energia em sua síntese ( $29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ ), sendo a maior parte devido à compressão do hidrogénio e azoto antes da conversão catalítica.

Já para a liberação do  $\text{H}_2$  do amoníaco, a demanda de energia é diferente para diferentes processos. É possível a utilização direta do  $\text{NH}_3$ , por exemplo, na célula de combustível "SOFC", nesse caso, nenhuma energia adicional é necessária. Outra maneira é por meio da decomposição catalítica que demanda, teoricamente,  $2,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  de hidrogénio e já fora explicada na seção 4.4.4.2 (Godula-Jopek et al., 2012).

A eficiência global do processo  $\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2$ , baseado em estudo de Wijayanta et al. (2019), é de aproximadamente 34%, sendo de 58% na produção por *Haber-Bosch*, 98% no transporte e 60% para recuperar e purificar o hidrogénio.

O amoníaco é um forte candidato para ser armazenado nos navios de transporte de líquidos em um cenário de exportação previsto no EN-H2, principalmente com o desenvolvimento do projeto denominado "Flamingo Verde" de produção de hidrogénio verde em Sines e, caso o acordo entre Portugal e Países baixos se consolide, o encaminhamento de embarcações carregadas até o Porto de Roterdão.

#### 4.6.3.4. LOHCs - Liquid Organic Hydrogen Carries

Este armazenamento de longo prazo pode ser realizado com base em um ciclo de duas etapas: Inicialmente o carregamento de hidrogénio (hidrogenação) na molécula *LOHC* (ou seja, o hidrogénio é covalentemente ligado ao *LOHC*) e, em seguida, o descarregamento de hidrogénio após transporte e armazenamento, ver Figura 4.36 (Niermann et al., 2019).

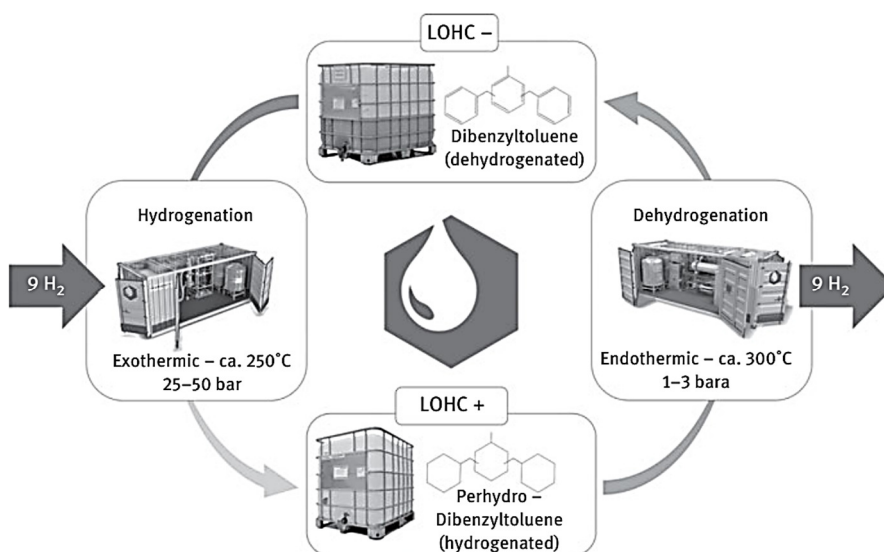


Figura 4.36: Armazenamento com "LOHC" por Hydrogenious Technology. (Boudellal, 2018)

Como o *LOHC* é líquido nas condições ambientais e mostra propriedades semelhantes aos líquidos à base de petróleo, o manuseio e o armazenamento são realizados por processos bem conhecidos; assim, a adaptação gradual da infraestrutura existente baseada em petróleo é basicamente possível, além disso estes compostos tem baixo custo.

Quando comparadas ao armazenamento sob pressão, as vantagens são peso e volume reduzidos e manuseio mais fácil: para armazenar 3 kg de H<sub>2</sub> sob pressão (300 bar), seriam necessárias garrafas com um volume de 150 l e com massa de 250 kg, enquanto a tecnologia *LOHC* armazenaria a mesma quantidade em um volume de 50 l e com 50 kg de massa (Boudellal, 2018).

O sistema com peridro-dibenziltolueno (18H-DBT, *LOHC+*) / dibenziltolueno (0H-DBT, *LOHC-*) é visto como promissor, uma vez que o composto aromático pode absorver até 9 moléculas de hidrogénio. Essa substância já é bastante disponível comercialmente (como fluido refrigerante), tem alta estabilidade, logo é fácil de armazenar em condições atmosféricas, não explosivo, nem tóxico, resistente ao fogo, não é considerado na lista de produtos perigosos, pode utilizar facilmente a infraestrutura atual de camiões para seu transporte e, além disso, é capaz de conter até 57 g de H<sub>2</sub> por litro, equivalente a 1,9 kWh de H<sub>2</sub> por litro de 18H-DBT.

Este *LOHC* pode ser carregado (+) e descarregado (-) com hidrogénio por meio de reações catalíticas que demandam imensa quantidade de calor, por exemplo, para a liberação do H<sub>2</sub> é necessário 71 kJ·mol<sup>-1</sup> de hidrogénio e temperaturas na faixa dos 280°C a 330°C à pressão de 5 bar. Outro fator negativo é que devido à estequiometria de 9 mol de H<sub>2</sub> por mol de 18H-DBT, um grande volume de gás é formado, inclusive parte do *LOHC* é vaporizado, contaminando assim o H<sub>2</sub>. Portanto, é necessária uma fase de purificação posterior ao descarregamento caso o gás resultante tenha que ser utilizado em células de combustível (Wunsch et al., 2018).

Assim como o amoníaco, o *LOHC* concorre como um *carrier* para o cenário nacional de exportação marítima do hidrogénio, contudo, o primeiro possui a tecnologia de manuseio e transporte de grandes volumes, inclusive por mar, mais madura dentre os dois e tende a ser o mais valorizado.

## 4.7. Distribuição do hidrogénio

### 4.7.1. Cenário de Portugal

A rede de distribuição de gás natural é uma opção mais viável tanto para a utilização do hidrogénio de forma pura quanto na forma de *blending* com o gás natural, com algumas intervenções em ambos os casos. A utilização como mistura é uma forma de facilitar o amadurecimento da economia de H<sub>2</sub> e, assim, ganhar cada vez mais força no mercado bem como adesão dos consumidores finais.

No cenário de Portugal, a rede de distribuição de gás natural (RNDGN) compreende os gasodutos de média pressão ou 2.º escalão (entre 4 e 20 bar), as redes locais secundárias (entre

1 e 4 bar) e ainda os pequenos ramais ou redes de utilização (inferior a 1 bar) (ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos, 2007).

Quanto à rede secundária de distribuição, esta é construída normalmente de um material termoplástico (polietileno) e é instalada nas ruas e passeios das zonas urbanas ou industriais para garantir a distribuição de gás natural. Na prática, o regime de pressão de funcionamento varia entre 0,5 e 4 bar. Em determinadas zonas da malha urbana de Lisboa, o abastecimento de gás é feito a pressões inferiores, aproximadamente 22 mbar. Neste caso, a pressão de distribuição é igual à pressão de utilização do gás.

Já os ramais de ligação (domiciliar ou industrial), estes podem ser definidos como um troço de rede dedicado, em material termoplástico (polietileno), que faz a ligação desde a rede de distribuição instalada na via pública até à válvula de corte geral do cliente (Galp Gás Natural Distribuição, 2020c), o esquema típico destas instalações pode ser visto na Figura 4.37.

A rede de distribuição de gás natural portuguesa conta com aproximadamente 17 500 km de redes de média e baixa pressão, além disso, como citado anteriormente, conta com 11 empresas distribuidoras (REN, 2019; Galp Gás Natural Distribuição, 2020b; Selectra, 2020).

#### 4.7.2. Questões dos materiais das tubagens em relação ao Hidrogénio

##### 4.7.2.1. Polietileno e Poliamida

As tubagens de polímero reforçado com fibra (FRP), usadas principalmente para fins de distribuição em pressões mais baixas, são tipicamente à base de polietileno de alta densidade (HDPE) e possuem uma excelente combinação de baixa permeabilidade ao hidrogénio e baixo custo (Barth et al., 2013).

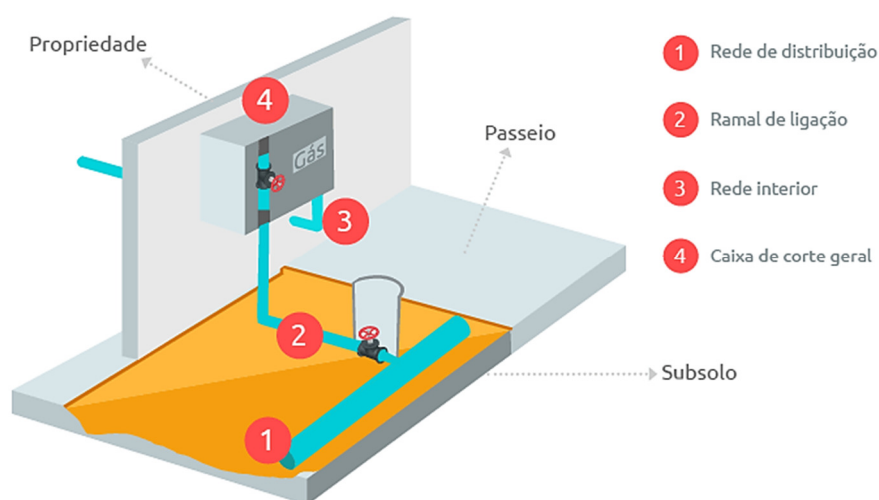


Figura 4.37: Esquema típico de uma instalação de distribuição de gás natural. (Selectra, 2020)

De acordo com estudos de Melaina et al. (2013), com relação à investigação da tubagem de polietileno para serviço com H<sub>2</sub>, nenhuma degradação por hidrogénio puro foi relatada, ou seja, deve-se esperar pouca ou nenhuma interação entre esse gás e o polietileno. Além disso, o hidrogénio sozinho não fornece radicais que possam causar a decomposição do polímero e,

conforme a , a maioria dos elastómeros é compatível com esse gás o que não descarta que os mais utilizados na prática sejam de menor compatibilidade.

Castagnet et al. (2012), realizaram uma série de experimentos para verificar dois possíveis efeitos do hidrogénio (a difusão e a influência da exposição a longo prazo) nas propriedades de tensão em dois polímeros atualmente utilizados na distribuição de gás natural, isto é, polietileno (PE) e poliamida 11 (PA11).

Os testes foram realizados em PE no ar atmosférico e hidrogénio a 3 MPa, estes mostraram uma conexão insignificante entre mecânica e difusão de hidrogénio. O mesmo resultado ocorreu para os materiais PA11, para os quais a dispersão da temperatura ambiente parecia de primeira importância em comparação com um possível efeito de hidrogénio. Após envelhecimento prolongado de até 13 meses em H<sub>2</sub> às pressões de 5 e 2 MPa e temperaturas abaixo e acima da transição vítrea do PA11 e da transição alfa-c para PE (20°C, 50°C e 80°C), não foi observado efeito nocivo nas propriedades mecânicas de PE e PA11.

Tabela 4.3: Compatibilidade de plásticos e elastómeros utilizados em tubagens de gás natural. (Traduzido de Melaina et al., 2013)

Polímeros	Compatibilidade
Polyethylene	Boa
Polyvinyl Chloride	Boa
Natural Rubber	Razoável
Butyl Rubber	Boa
Silicone Rubber	Razoável
Neoprene (CR)	Boa
Buna S (SBR)	Boa
Viton	Boa
Buna N (NBR)	Boa

Um estudo semelhante foi realizado por Klopffer et al. (2015). Medições de permeabilidade foram realizadas em amostras novas de material PE100 em várias condições de pressão, teor de hidrogénio e temperatura e, além disso, em diferentes laboratórios. Um dos objetivos era estudar os possíveis efeitos de mistura de gases nas propriedades de transporte de uma membrana polimérica. Estes efeitos são observados comparando o desempenho da membrana com relação à composição do gás de alimentação misturado (80% H<sub>2</sub> - 20% CH<sub>4</sub>).

No caso do PE100 e PA11, foram obtidas boas correlações das medições entre as seções de tubos e as amostras de discos, o que significa que nenhuma influência no processamento dos polímeros foi observada. Porém, o ponto mais importante é que o efeito do envelhecimento em um ambiente de hidrogénio também foi estudado. Nenhuma alteração na permeabilidade dos sistemas com PE100 ou PA11 foi observada após mais de um ano de envelhecimento

na presença de  $H_2$ , em quaisquer que sejam as condições - em termos de pressão, temperatura e composição do gás.

O laboratório *Kiwa Technology* em conjunto com a *Groningen Seaports* apresentaram na *2018 Plastic Pipe Conference* resultados de uma série de estudos em tubagens de PE100 HSCR (*high stress crack resistant*) quanto à resistência química, a taxa de permeabilidade, e acoplamentos por eletrofusão de segmentos deste tubo expostos ao hidrogénio.

Em relação à resistência química, corpos de prova de diâmetro nominal 90 mm foram postos em contato com  $H_2$  a uma pressão de 2 bar por 1 000 horas, enquanto submetido a deformação constante à temperatura ambiente e os resultados não apontaram mudança expressiva na massa ou resistência à tração, confirmando que o PE100 é inerte ao hidrogénio.

Um dos pontos fortes da tubagem de HDPE é sua possibilidade de ser reparada por meio de junta de eletrofusão, portanto, seções do mesmo tubo descrito acima foram expostas às mesmas condições e posteriormente foram fundidas por meio de eletrofusão. Os corpos de prova foram cortados das juntas e examinados por inspeção visual e por teste de remoção de acordo com a ISO 13954. Nenhuma cavidade foi encontrada e isto somado ao resultado do teste de descascamento indicou nenhum efeito adverso na capacidade de reparo do tubo após exposição ao hidrogênio.

O mesmo estudo indicou que o coeficiente de permeabilidade do  $H_2$  é 2,3 vezes maior do que o do metano para o HDPE à temperatura ambiente. O mesmo tubo à uma pressão de hidrogénio de 2 bar emitiria 4 360 litros de  $H_2$  por km por ano. Em contraste com 1 930 litros por km por ano do mesmo tubo com  $CH_4$ . A perda por permeabilidade dos dois gases é considerada insignificante em relação ao volume total transportado e a considerar a temperatura de 20°C, para tubos enterrados, estima-se que essas perdas em conteúdo energético é 30% menor pro hidrogénio em relação ao metano, ver Figura 4.38 (Wassenaar e Micic, 2020).

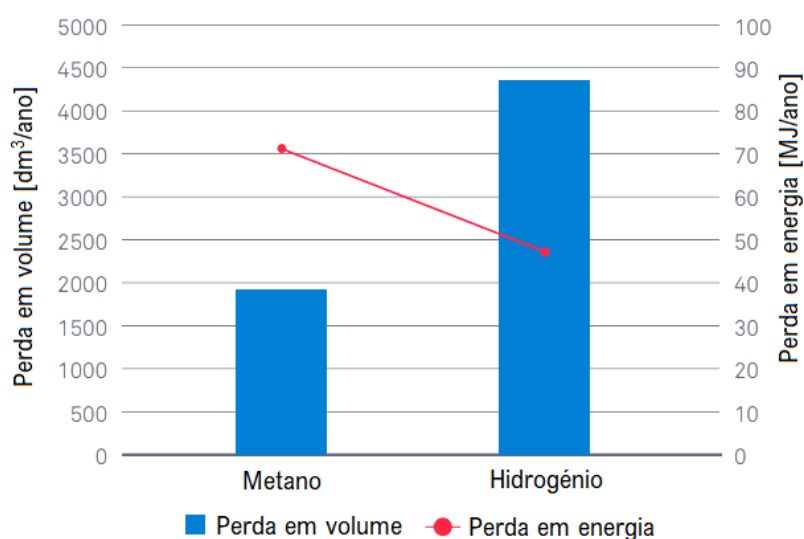


Figura 4.38: Volume e perda de energia por ano pela permeação em um tubo DN90 mm x 1 km, 2 bar e à temperatura ambiente,  $CH_4$  e  $H_2$ . (Traduzido de Wassenaar e Micic, 2020)

O vazamento de hidrogénio proveniente das conexões entre os tubos de polietileno é risco potencial à segurança se esse gás puder se acumular em concentrações inflamáveis em ambientes habitados, portanto verifica-se que estudos mais aprofundados para superar essas questões devem ser desenvolvidos (Dodds e Demoullin, 2013).

#### 4.7.2.2. Ligas de cobre e cobalto

As ligas de cobre estão sujeitas a danos por hidrogénio quando o cobre contém oxigênio. O  $H_2$  pode penetrar no metal e reagir com o oxigênio em soluções sólidas ou inclusões de óxido formando água. A maioria das ligas de cobre é desoxidada e geralmente não sofre fragilização por hidrogénio e, portanto, é adequada para uso com esse gás.

Certas ligas de cobalto podem ser usadas onde é necessária resistência à abrasão ou ao desgaste e são consideradas aceitáveis para o serviço com  $H_2$  (EIGA, 2014), porém, é possível que ocorra craqueamento por corrosão sob tensão de ligas à base de cobre expostas a fluidos como amoníaco ou compostos de amônia (ASME, 2014).

#### 4.7.2.3. Ferro Fundido (dúctil, maleável ou com alto teor de silício)

De acordo com o código ASME B31.12-2014, parágrafo GR-2.1.4, item (1): Devido à falta de ductilidade e à sensibilidade a choques térmicos e mecânicos, esses materiais são proibidos para utilização com o hidrogénio. Apesar disso, vale ressaltar que durante a utilização do gás de cidade, que continha até 50% de  $H_2$ , este material foi amplamente utilizado, contudo a pressão de utilização era extremamente baixa, (i.e., menor que 1 bar).

#### 4.7.3. *Sensores de vazamento e monitorização de integridade*

Devido à sua reduzida dimensão a molécula de hidrogénio se difunde rapidamente em comparação com outros gases, esse fato aumenta o desafio técnico para seleção de materiais, vedações, válvulas, acessórios e *design* de dispositivos para evitar vazamentos (Gupta, 2009).

No caso de um vazamento em situações confinadas, o hidrogénio pode ser inflamado mais facilmente que o gás natural, tornando aquele consideravelmente mais perigoso que esse. Todavia, em ambiente externo, o  $H_2$  se dispersa rapidamente após o vazamento, devido à alta fluatibilidade, reduzindo assim os riscos para níveis seguros em um tempo muito menor do que para outros combustíveis (Ball e Wietschel, 2009).

Odorizantes foram adotados como uma boa técnica para detetar vazamentos de gás natural. No entanto, com o hidrogénio, o odorante adequado deve ser tão penetrante que é capaz de alertar precocemente quando o hidrogénio atinge 20% do limite inferior de inflamabilidade e este também seria um contaminante caso o  $H_2$  seja destinado para uso em células de combustível.

Outros métodos de detecção também são propostos: sensores de combustão catalítica, sensores de condutividade térmica, sensores eletroquímicos, sensores de óxido semicondutor, espectrômetros de massa, cromatógrafos a gás, detetores de vazamento ultrassônicos e muitos

outros. Hoje, sistemas mais sofisticados são usados, como sprays de revestimento que mudam de cor quando em contato com uma quantidade mínima de  $H_2$  (Gupta et al., 2016).

No entanto, para uma economia à base de hidrogénio, são necessários sensores de detecção de vazamento de baixo custo, uma vez que todas as casas e estabelecimentos exigiriam a instalação destes dispositivos.

Não obstante, o uso e o desenvolvimento adicional de sensores de integridade mecânica que podem ser incorporados a tubulações e vasos de pressão são essenciais para a proteção contra falhas mecânicas relacionadas a danos de terceiros, entre outras (Gupta, 2009).

#### 4.7.4. Medidores de caudal

O consumo de gás natural é medido em cada propriedade usando um medidor de caudal, os mais utilizados são os de membrana polimérica que são bastante sensíveis à permeabilidade do hidrogénio, portanto, diversos efeitos negativos nos quesitos de precisão, segurança e durabilidade são esperados.

O hidrogénio tem propriedades diferentes e um conteúdo volumétrico de energia díspar do gás natural, portanto, a precisão destes medidores se torna mais incerta com o aumento da concentração do  $H_2$ , especialmente para valores acima dos 10% v/v. Consequentemente, há margem para falhas de medição se o volume de hidrogênio no gás natural for variável (Dodds e Demoullin, 2013; Alliat e Heerings, 2019; GPA Engineering, 2019).

Não é ainda possível, sem a realização de testes mais aprofundados, saber se os medidores de caudal atuais atenderão aos requisitos normativos em vigor quando estiverem a ser utilizados com *blendings*, principalmente para os erros máximos admissíveis em caudais mais baixos. As principais normas europeias que abrangem estes dispositivos são: EN 1359 (medidores de gás de diafragma), EN 12.261 (medidores de gás de turbina) e EN 12.480 (medidores de gás de deslocamento rotativo) (Jaworski et al., 2020).

### 4.8. Indicadores económicos do transporte, armazenamento e distribuição

Para um melhor entendimento e comparação de carácter económico entre as diferentes modalidades de transporte, armazenamento e distribuição (TAD) do hidrogénio e seus *carriers*, valores de indicadores económicos foram coletados da literatura técnica.

De maneira sucinta, CapEx e OpEx podem ser definidos conforme a seguir: o primeiro se refere às despesas pelo pagamento da aquisição de um ativo de longo prazo (vida útil superior a um ano) e são contabilizadas como ativos de capital no balanço patrimonial das empresas (Parry, 2003). Já OpEx representa as despesas operacionais que uma empresa fica sujeita para se manter a operar (exceto custos de mão de obra direta, materiais e despesas de fabricação, etc.), essas são listadas na demonstração dos resultados e são subtraídas da receita para determinar o lucro (Berman et al., 2013).

Referente ao armazenamento do  $H_2$  sob a forma de  $NH_3$ , valores diretos de CapEx e eficiências não foram encontrados inteiramente na literatura e foi necessário o desenvolvimento

original utilizando dados parciais que se encontram publicados na literatura técnica a partir da equação (4-13) (Vaz e Amaral, 2020).

No processo de armazenamento citado acima foi considerada a produção do amoníaco por meio do processo *Haber-Bosch* (utilizando hidrogénio verde), em seguida foi levado em conta o processo usual de armazenamento do  $NH_3$  como um líquido refrigerado em tanques e por fim, a reconversão do  $NH_3$  em hidrogénio (*cracking* ou reforma) para posterior distribuição ou utilização.

Pode-se definir a eficiência energética de um processo conforme a equação:

$$\varepsilon_{\text{energética}} = \frac{\{\text{energia química sai}\}}{\{\text{energia química entra}\} + \{\text{energia consumida no processo}\}} \quad (4-13)$$

Sendo assim, a eficiência total dos processos citados é:

$$\varepsilon_{\text{total}} = \frac{E_{\text{chem.H}_2}}{E_{\text{chem.H}_2} + (E_{H_2 \rightarrow NH_3} + E_{\text{stor.NH}_3} + E_{NH_3 \rightarrow H_2})} \quad (4-14)$$

Onde,  $E_{\text{chem.H}_2}$  representa a energia química do  $H_2$ ,  $E_{H_2 \rightarrow NH_3}$  representa a energia de transformação do  $H_2$  em  $NH_3$ ,  $E_{\text{stor.NH}_3}$  representa a energia para o armazenamento do amoníaco e, finalmente,  $E_{NH_3 \rightarrow H_2}$  representa a energia de reconversão do  $NH_3$  em hidrogénio.

Com o desenvolvimento da equação se encontra o seguinte resultado:

$$\varepsilon_{\text{total}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{synt.\&stor.NH}_3}} \frac{E_{\text{chem.NH}_3}}{E_{\text{chem.H}_2}} + \frac{E_{NH_3 \rightarrow H_2}}{E_{\text{chem.H}_2}}}$$

onde  $\varepsilon_{\text{synt.\&stor.NH}_3}$  é a eficiência da produção e armazenamento do  $NH_3$ ,

$$\varepsilon_{\text{synt.\&stor.NH}_3} = \frac{E_{\text{chem.NH}_3} / PCS_{H_2}}{(E_{\text{chem.H}_2} + E_{H_2 \rightarrow NH_3} + E_{\text{stor.NH}_3}) / PCS_{H_2}} \quad (4-15)$$

A variável  $E_{\text{chem.NH}_3}$  representa a energia química do amoníaco e  $PCS$  o poder calorífico superior.

Ao desenvolver a equação (4-14), foi encontrado o valor de 85,6% para a eficiência total do processo,  $\varepsilon_{\text{total}}$ .

De acordo com Brown (2017), o processo de *crack* do amoníaco consome 1,41 kWh para cada quilograma de  $NH_3$  (considerando a eficiência deste processo de 76%) e de acordo com a reação (4-16), cada 34  $kg_{NH_3}$  produz 6  $kg_{H_2}$ . O poder calorífico superior do amoníaco e do hidrogénio são, respetivamente: 22,54  $MJ \cdot kg^{-1}$  e 141,6  $MJ \cdot kg^{-1}$ , além disso, Bartels (2008) indica o valor de 93,6% para  $\varepsilon_{\text{synt.\&stor.NH}_3}$ .



O valor de  $\varepsilon_{\text{CaPex}}$ , para a tecnologia acima, foi obtido por meio da correção e atualização dos valores monetários para Euros de 2019 quanto à produção, armazenamento e reforma do amoníaco das publicações de Bartels (2008) e Leighty (2014, 2017).

Furtado (2020), representante da REN, declara que para *blending* de até 6% de H<sub>2</sub> na atual rede de transporte de Portugal, nenhuma alteração na infraestrutura seria necessária, além disso, como visto em sessões anteriores, este valor também é tolerado nas baixas pressões e materiais utilizados na rede de distribuição nacional. Portanto, os valores utilizados para os índices de mistura a 6% foram os mesmos decorrentes das redes de gás natural puro.

Na Tabela 4.4, a numeração apontada entre os parêntesis retos indica às referências bibliográficas, disponíveis na nota de rodapé, que foram utilizadas para a obtenção do valor assinalado. Na tabela supracitada estão compilados todos os indicadores económicos trabalhados.

Tabela 4.4: Indicadores<sup>11</sup> económicos TAD, hidrogénio. Fontes<sup>12</sup>

		CapEx	OpEx	Eficiência	Tempo de Vida
		€/GJ (2019)	(% do CapEx)	(%)	Anos
TRANSPORTE	Gasoduto (100% H <sub>2</sub> )	1,19 <sup>[1,2,3]</sup>	5 <sup>[2,4,5]</sup>	N/A	35 <sup>[1,2]</sup>
	Gasoduto ( <i>blending</i> até 6% H <sub>2</sub> )	0,64 <sup>[7,8]</sup>	2 <sup>[9,10]</sup>	N/A	40 <sup>[9]</sup>
	Rodoviário (H <sub>2</sub> comprimido)	4,97 <sup>[3,11]</sup>	2 <sup>[6]</sup>	N/A	12 <sup>[12]</sup>
	Rodoviário (H <sub>2</sub> líquido)	11,19 <sup>[12]</sup>	2 <sup>[6,12]</sup>	N/A	11 <sup>[6,12]</sup>
ARMAZENAMENTO	Cavernas de Sal (H <sub>2</sub> comprimido)	60,00 <sup>[12,13,14]</sup>	2 <sup>[2,6,15]</sup>	98 <sup>[2,16,21]</sup>	30 <sup>[6,17]</sup>
	Vasos de pressão (H <sub>2</sub> comprimido)	5 320,00 <sup>[2,11,18]</sup>	1 <sup>[2,11,19]</sup>	97 <sup>[19,20,21]</sup>	30 <sup>[11,22]</sup>
	Tanque (H <sub>2</sub> líquido)	1 550,00 <sup>[2,18]</sup>	4 <sup>[2,4,23]</sup>	95 <sup>[19,21]</sup>	25 <sup>[6,24]</sup>
	Tanque NH <sub>3</sub> (Líquido refrigerado)	50,00*	6 <sup>[6,39]</sup>	85,6*	25 <sup>[6,26]</sup>
BATERIAS	Li-ion (mais utilizada atualmente)	49 192,00 <sup>[30,31]</sup>	1 <sup>[32,33]</sup>	92 <sup>[34]</sup>	15 <sup>[32,33]</sup>
	Fe-Cr ( <i>flow</i> )	66 815,00 <sup>[37]</sup>	1 <sup>[38]</sup>	75 <sup>[34]</sup>	20 <sup>[35]</sup>
	Pb ácido (em decadência)	45 434,00 <sup>[37]</sup>	N/A	82 <sup>[34]</sup>	5 <sup>[36]</sup>
DISTRIBUIÇÃO	Tubagem (100% H <sub>2</sub> )	4,40 <sup>[21,27]</sup>	2 <sup>[27,28]</sup>	N/A	37 <sup>[11,29]</sup>
	Tubagem ( <i>blending</i> até 6% H <sub>2</sub> )	3,20 <sup>[7,8,30]</sup>	8 <sup>[11]</sup>	N/A	35 <sup>[11]</sup>

Os indicadores económicos e de eficiência das três modalidades da cadeia estudadas nesse trabalho foram compilados de diversas fontes e mostram a disparidade entre os valores entre cada uma delas, no entanto, é necessário cautela ao interpretar cada um deles. Os números indicados não levam em consideração a distância e o volume mínimo ao qual cada uma das opções se tornam viáveis, como exemplo, não seria adequado utilizar uma caverna de sal-gema para armazenar um volume de 50 litros de H<sub>2</sub> a 200 bar.

<sup>11</sup> O valor de OpEx do processo de armazenamento de NH<sub>3</sub> foi obtido por aproximação baseado nas propostas formuladas por Bartels (2008) e Wijayanta et al. (2019).

<sup>12</sup> [1]Ball and Wietschel (2009), [2] Gerwen et al. (2019), [3] Zoulias et al. (2014), [4] Kan and Shibata (2018), [5] Aarnes et al. (2018), [6] Reuß et al. (2017), [7] Robertson (2016), [8] Core Energy Group (2015), [9] Wolf Island Engineering et al. (2010), [10] ERSE (2016), [11] Tractebel et al. (2017), [12] Mulder et al. (2019), [13] Steward et al. (2009), [14] Kruck et al. (2013), [15] Gorre et al. (2019), [16] Boudellal (2018), [17] Falzolgner and Altieri (2005), [18] Gupta (2009), [19] Ni (2006), [20] Leung et al. (2004), [21] Bourne (2012), [22] Murthy (2016), [23] Cox and Williamson (2018), [24] Stolzenburg et al. (2013), [25] Bartels (2008), [26] Nyborgl and Lundel (1994), [27] NRC and NAE (2004), [28] Stolten and Emonts (2016), [29] Sadler et al. (2016), [30] Palmer and Floyd (1988), [31] Ahlen et al. (2019), [32] Zablocki (2019), [33] Vartiainen (2018), [34] Larsson and Borjesson (2018), [35] Morgan (2013), [36] Power Sonic Corporation (2020), [37] Bañares-Alcántara et al. (2015), [38] Mongird et al. (2019) e [39] Wijayanta et al. (2019).

A tarefa de compilação de valores se fez necessária para um trabalho de pesquisa realizado em conjunto com o CENSE e UNIDEMI da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa em que foi realizada uma análise detalhada sobre o potencial uso doméstico, na indústria e nos veículos, em Portugal, e também sobre o seu armazenamento, transporte e distribuição.

Para isso, cenários foram simulados no modelo tecnológico *bottom-up* de otimização linear “TIMES\_PT”, a fim de alcançar a situação mais custo-eficaz em relação ao trinômio economia-energia-ambiente. Os cenários foram impostos para o intervalo de 2030 e 2050 tendo como resultado o comportamento da penetração do hidrogénio no balanço energético nacional. Não obstante, é necessário salientar que estes valores foram utilizados para preencher a base de dados do modelo TIMES\_PT numa fase prévia ao início das simulações e que esta dissertação não utilizou nem informou qualquer resultado obtido nas corridas simuladas.

Ao realizar uma avaliação qualitativa das três vertentes estudadas neste trabalho (TAD), é possível identificar graus de criticidade, sendo eles: Grande criticidade, média criticidade e baixa criticidade à transição da economia para o hidrogénio considerando especificamente a realidade de infraestruturas de Portugal, pode-se dizer que o transporte está num grau de grande criticidade, uma vez que para o deslocamento de grandes volumes nas tubagens algumas questões técnicas quanto à fragilização do material têm de ser resolvidas a fim de que não danifique um ativo tão valioso e nem o torne obsoleto. Para o transporte exclusivamente rodoviário no estado líquido e gasoso, quando a tecnologia do hidrogénio já estiver amadurecida e a demanda para o consumo bastante elevada, este cenário poderá se tornar um gargalo para a segurança energética do país caso as rodovias tenham interrupções momentâneas e também devido à necessidade de grandes quantidades de camiões para suprir as necessidades de todas as regiões do país.

Quanto ao armazenamento, mesmo que a literatura técnica considere esse como um dos pontos mais críticos, Portugal tem como favorável a possibilidade de construção de novas cavernas de sal-gema *onshore* e *offshore* no diapiro salino de Monte Real e também possui uma excelente estrutura no Porto de Sines para a construção de novos tanques para o armazenamento no estado líquido ou para o amoníaco ou *LOHC*, qualificando este item com criticidade média.

Por fim, a distribuição para uso final tem criticidade baixa, já que as redes de tubagens em sua maioria são novas e de material muito resistente ao escoamento do hidrogénio o que facilita a adaptação para este gás. Deve-se ter certa atenção ao uso final, principalmente em certos ramos das indústrias que necessitem da radiação de chama para operar (e.g., produção de vidro) e também quanto a vazamentos caso o hidrogénio seja distribuído diretamente para as residências.

## 5. CONCLUSÕES

Na presente dissertação foram levantadas diversas questões a fim de avaliar a introdução e amadurecimento da tecnologia do hidrogénio no balanço energético de Portugal, foram avaliadas as mais recentes fontes da literatura técnica, bem como documentos e informativos políticos e do setor industrial pertinente. Conforme citado, muitos projetos e planos relacionados ao tema ainda estão em andamento ou em fase inicial, portanto quando finalizados, nos próximos anos, entregarão muita informação relevante para clarificar aspetos que atualmente não permitem uma análise precisa sobre qual a melhor configuração de penetração do H<sub>2</sub> nos diversos setores de uso final.

O hidrogénio é um portador de elevada densidade energética e pode ser produzido utilizando o excedente de eletricidade das fontes renováveis, sendo assim chamado de hidrogénio verde, além disso, é facilmente transformado em energia elétrica sem a emissão de gases poluentes, em outros produtos químicos e até mesmo em combustíveis sintéticos. Essas particularidades são benéficas para a segurança e confiabilidade do sistema energético nacional, uma vez que este gás pode ser armazenado em períodos de baixa demanda, inclusive entre estações, e utilizado, posteriormente, quando a procura estiver em alta.

Apesar do caráter introdutório a respeito dos meios de produção de hidrogénio, fica claro que Portugal por não possuir reservas de gás natural e nem cavidades subterrâneas disponíveis, não se adequa à utilização do processo mais difundido e utilizado globalmente, reforma a vapor do metano. Primeiramente por não existir recursos endógenos e, por último, por não ser capaz de se beneficiar do CCS.

Contudo, devido à sua posição geográfica e ao clima, o país tem grande capacidade para a produção de energia por fontes renováveis, principalmente solar e eólica, colocando-o como um país em posição favorável de ser um dos destaques da Europa na produção e exportação de hidrogénio verde e na transição para uma economia baseada em gases renováveis, tornando mais fácil alcançar as metas estipuladas de descarbonização.

O transporte de H<sub>2</sub> por tubagens é recomendado para grandes volumes (5 Gm<sup>3</sup>(n) ao ano) e para distâncias inferiores a 1 500 km, esse método encontra alguns obstáculos a respeito da compatibilidade desse gás com o aço do gasoduto nacional, API-5L-X70, de composição e propriedades suscetíveis ao fenómeno de fragilização por hidrogénio (*hydrogen embrittlement*, no inglês) que degrada o material lentamente até a falha mecânica.

Devido às características do H<sub>2</sub>, este transporta, para um mesmo volume, cerca de 3 vezes menos energia do que o gás natural e é necessário 4,6 vezes mais energia para deslocá-lo nas tubagens. Logo, para garantir o mesmo conteúdo energético, é obrigatório o aumento da velocidade de escoamento podendo causar mais erosão, vibração e ruído nas redes.

Estudos apontam que misturas de gás natural e até 15% v/v de H<sub>2</sub> são suportadas pelos aços de alta resistência, como o citado acima, e que se faz necessário apenas algumas

modificações e adaptações na infraestrutura das tubagens. Contudo, mesmo que o valor citado seja atingido em 2030, conforme proposto pela EN-H2, este não será suficiente para uma des-carbonização efetiva dos gasodutos, pois representaria apenas 4% do conteúdo energético total da mistura.

Um quesito importante é que medidas políticas devem ser tomadas, a nível Europeu, a fim de determinar a percentagem padrão de H<sub>2</sub> a ser injetada, pois na atualidade observa-se uma disparidade de valores entre cada país e isso dificulta possíveis interligações.

Atualmente, o transporte do hidrogénio puro por tubagens, apesar de ocorrer em longas distâncias, ainda é feito em escala industrial e só é possível por meio de um gasoduto dedicado e exclusivo construído com material livre de sofrer o *embrittlement*.

O transporte rodoviário pode ser feito no estado gasoso comprimido em camiões denominados *tube-trailers*, este é recomendado para distâncias de até 300 km e demanda mensal de até 25 000 m<sup>3</sup>(n) e também no estado líquido refrigerados em camiões denominados *cryogenic-trailers* (reboques criogénicos), sendo mais adequado para médias e longas distâncias (acima de 300 km ou 1 500 km) e média e alta demanda (100 kg ou 500 kg por dia). O transporte rodoviário em *tube-trailers* (reboques tubulares) será a alternativa de transporte mais utilizada durante a fase inicial de penetração do hidrogénio na economia nacional, principalmente para fornecimento às estações de abastecimento veiculares para fins de mobilidade que será a primeira utilização final a amadurecer nas décadas iniciais, especialmente pesados de cargas e passageiros.

O transporte por *cryogenic-trailers* será um forte candidato para o mesmo fim citado acima, no entanto numa etapa posterior em que a mobilidade por hidrogénio já esteja mais difundida no país e a demanda de grandes volumes nas estações de abastecimento veiculares estiverem a ser observadas.

O armazenamento é dito como um grande desafio para o amadurecimento da economia do hidrogénio. O melhor método a ser escolhido é resultado de uma série de fatores a serem considerados, dentre eles, o volume armazenado, o intervalo de tempo de armazenamento, a velocidade de descarregamento necessária e a disponibilidade geográfica das opções.

No armazenamento de pequenos volumes, a utilização de vasos de pressão é a tecnologia mais madura e amplamente utilizada tanto em pequenas dimensões, para uso veicular, quanto em maiores dimensões para o armazenamento estacionário, atualmente, em indústrias e posteriormente em residências e células de combustível. No tocante da transição energética nacional, este método será o mais utilizado no início da penetração do H<sub>2</sub>, particularmente para as estações de abastecimento de veículos, como o próprio reservatório dos automóveis ligeiros e pesados e até mesmo para o armazenamento em regiões não ligadas à rede de gasodutos nacional.

As dificuldades técnicas de conservação e alta demanda energética para a liquefação, fazem com que os sistemas de armazenamento de pequeno porte do hidrogénio líquido ou crio-

comprimido ainda não sejam fortes candidatos para uma utilização difundida, mesmo tendo em conta que apresentam densidade energética até duas vezes maior do que a do H<sub>2</sub> comprimido.

O armazenamento estacionário e móvel em hidretos metálicos e por adsorção em superfícies são tecnologias promissoras e em estágio de desenvolvimento, no entanto, até o momento não devem ser considerados na transição da economia nacional.

O armazenamento de grandes volumes de hidrogénio líquido pode ser utilizado em situações similares ao GNL, ou seja, em UAG, principalmente em regiões de alta demanda e que não sejam abastecidas pelos gasodutos, a fim de fornecer para consumidores da mobilidade, industriais e residenciais nas mesmas etapas e em sinergia com a situação citada dos *cryogenic-trailers*.

A utilização de cavernas de sal-gema é a melhor opção para armazenamento de grandes volumes e longos períodos (e.g., entre estações) de hidrogénio, devido às particularidades como estanqueidade, asseio, baixo nível de contaminação por bactérias e pela elevada possibilidade de ciclos de injeção e descarga. Este método, com o H<sub>2</sub>, já é utilizado em alguns países com sucesso. Portugal possui seis cavernas na região do Carriço que armazenam gás natural, estas podem ser convertidas para utilização com misturas ou hidrogénio puro, no entanto, devido à baixa densidade energética do H<sub>2</sub>, provavelmente mais cavernas de sal deverão ser construídas. O lado positivo é que na mesma região existe o diápiro salino de Monte real com possibilidade de novas cavidades principalmente nos concelhos de Nazaré, Caldas da Rainha e Peniche.

Os últimos casos de armazenamento de grandes volumes são na forma de compostos químicos como o amoníaco (NH<sub>3</sub>) e LOHC (*Liquid organic hydrogen carriers*, em português: Transportador de hidrogénio orgânico líquido). Por se tratarem de compostos de fácil obtenção, manipulação e conservação (tecnologias bem maduras), estes serão promissores para serem carregados nos tanques de navios de transporte de líquidos num caso de cenário de exportação, especialmente para os Países Baixos, do hidrogénio verde produzido no Projeto Flamingo Verde em Sines.

O material utilizado nas redes de RNDGN é o polietileno, vários estudos e pesquisas práticas demonstram que as propriedades físico-químicas das tubagens fabricadas com esse material não são afetadas com o uso de *blendings* e nem com o H<sub>2</sub> puro, não sendo, portanto, um obstáculo para a transição energética pretendida no EN-H2. Ligas de cobre comercialmente disponíveis e cobalto também mostram grande adequabilidade, porém a última não é recomendada para o uso com amoníaco. Já o ferro fundido, por segurança, não deve ser utilizado em instalações contendo hidrogénio, mesmo que a baixas pressões possa apresentar certa resistência. Um quesito a levar em consideração é que os acessórios das redes de distribuição devem passar por um estudo de adequabilidade quanto ao H<sub>2</sub>, dentre eles estão as válvulas, elastómeros de vedação, medidores de caudal, manómetros, sistemas de medição de consumo e especialmente os sistemas de deteção de vazamentos.

Devido à importância do assunto e para uma utilização mais segura e confiável do gás em questão, é necessário o desenvolvimento posterior de estudos aprofundados nos dispositivos

de medição de caudal que se adequem tanto às misturas quanto ao uso do hidrogénio puro e também sistemas de detecção de vazamentos adequados a ambientes habitados.

Neste sentido, o país tendo uma política de apoio e investimento tecnológico na transição energética ao hidrogénio torna-se um forte candidato a estar no topo da produção e fornecimento na Europa. Do ponto de vista técnico, Portugal tem uma estrutura favorável (estradas, gasodutos de transporte e distribuição, cavernas e o Porto de águas profundas de Sines) e que pode ser adaptada visando sempre o amadurecimento gradual dessa a economia.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aarnes, J., Eijgelaar, M., and Hektor, E. . (2018). Hydrogen As An Energy Carrier An evaluation of emerging hydrogen value chains. Høvik, Norway Available at: [http://images.e.dnvgl.com/Web/DNVGL/%7B12383a16-2ae0-4de4-8fdf-743d52bdccfc%7D\\_New\\_energy\\_value\\_chains\\_position\\_paper\\_261118\\_low\\_res\\_spreads\\_2.pdf](http://images.e.dnvgl.com/Web/DNVGL/%7B12383a16-2ae0-4de4-8fdf-743d52bdccfc%7D_New_energy_value_chains_position_paper_261118_low_res_spreads_2.pdf).
- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M., and Azad, A. K. (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Convers. Manag.* 165, 602–627. doi:10.1016/j.enconman.2018.03.088.
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., and Popoola, O. M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 15072–15086. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- Ahlen, J., Binet, T., Muhoro, P., and Seibert, B. (2019). Business & Technology Report Battery Energy Storage Overview. 1–43. Available at: <https://www.cooperative.com/programs-services/bts/Documents/Reports/Battery-Energy-Storage-Overview-Report-Update-April-2019.pdf>.
- Ali, D. M. M. (2019). “Hydrogen Energy Storage,” in *Energy Storage Devices* (IntechOpen), 35. doi:10.5772/intechopen.88902.
- Alliat, I., and Heerings, J. (2019). Assessing the durability and integrity of natural gas infrastructures for transporting and distributing mixtures of hydrogen and natural gas. Available at: <https://test.h2tools.org/sites/default/files/2019-08/230120.pdf>.
- ASME (2014). Hydrogen Piping and Pipelines: ASME Code for Pressure Piping, B31.12-2014. New York, USA.
- ASME (2015). *B31.12 - 2014 - Hydrogen Piping and Pipelines*. New York: THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS.
- Ball, M., and Wietschel, M. (2009). *The Hydrogen Economy Opportunities and Challenges*. 1st ed. , eds. M. Ball and M. Wietschel New York Available at: [www.cambridge.org/9780521882163](http://www.cambridge.org/9780521882163).
- Bañares-Alcántara, R., Dericks III, G., Fiaschetti, M., Philipp Grünewald, Lopez, J. M., Tsang, E., et al. (2015). Analysis of Islanded Ammonia-based Energy Storage Systems. Oxford Available at: [http://www2.eng.ox.ac.uk/systemseng/publications/Ammonia-based\\_ESS.pdf](http://www2.eng.ox.ac.uk/systemseng/publications/Ammonia-based_ESS.pdf).
- Baptista, A. (2016). Porque é que Portugal ainda usa tanto as centrais a carvão? Available at: <https://www.dinheirovivo.pt/economia/porque-e-que-portugal-ainda-usa-tanto-as-centrais-a-carvao/> [Accessed September 2, 2020].
- Bartels, J. R. (2008). A feasibility study of implementing an Ammonia Economy. *Digit. Repos. @ Iowa State Univ.*, 102. Available at: <http://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2119&context=etd>.

- Barth, R., Simmons, K., and San Marchi, C. (2013). Polymers for hydrogen infrastructure and vehicle fuel systems. *Prod-Ng.Sandia.Gov*. Available at: <https://prod-ng.sandia.gov/techlib-noauth/access-control.cgi/2013/138904.pdf>.
- Bellahcene, T., Capelle, J., Aberkane, M., and Azari, Z. (2012). Effect of hydrogen on mechanical properties of pipeline API 5L X70 steel. *Appl. Mech. Mater.* 146, 213–225. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.146.213.
- Berman, K., Knight, J., Case, J. (2013). *Financial Intelligence (A Manager's Guide to Knowing What the Numbers Really Mean)*. 1st Ed. ISBN-10: 9781422144114. Harvard Business Review Press
- BMW - Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (2020). Instruments used to secure gas supply. *Conv. Energy Sources*. Available at: <https://www.bmwi.de/Redaktion/EN/Artikel/Energy/gas-instruments-used-to-secure-gas-supply.html> [Accessed October 6, 2020].
- Boudellal, M. (2018). *Power-to-Gas: Renewable Hydrogen Economy*. Berlin, Boston: De Gruyter doi:10.1515/9783110559811-201.
- Bourne, S. (2012). The future of fuel: The future of hydrogen. *Fuel Cells Bull.* 2012, 12–15. doi:10.1016/S1464-2859(12)70027-5.
- Brown, T. (2017). Round-trip Efficiency of Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media. *Ammon. Energy Assoc.*
- Brown, T. (2018). Green Ammonia Plants, Commercially Available Today. *Ammon. Energy Assoc.* Available at: <https://www.ammoniaenergy.org/articles/green-ammonia-plants-commercially-available-today/> [Accessed February 29, 2020].
- Caetano, M. (2014). Sobre o gás natural distribuído em Portugal. *Diário Atual*. Available at: <https://diarioatual.com/sobre-o-gas-natural-distribuido-em-portugal/> [Accessed September 2, 2020].
- Callister, W. D., and Rethwisch, D. G. (2012). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8th ed. Rio de Janeiro, BRA: LTC Editora.
- Capelle, J., Dmytrakh, I., and Pluvinage, G. (2009). Hydrogen effect on local fracture emanating from notches in pipeline from steel API X52. *Strength Mater.* 41, 493–500. doi:10.1007/s11223-009-9157-9.
- Castagnet, S., Grandidier, J. C., Comyn, M., and Benoît, G. (2012). Effect of long-term hydrogen exposure on the mechanical properties of polymers used for pipes and tested in pressurized hydrogen. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 89, 203–209. doi:10.1016/j.ijpvp.2011.11.008.
- Clean Energy Partnership FAQ – Key questions and answers at a glance. Available at: <https://cleanenergypartnership.de/en/faq/hydrogen-production-and-storage/> [Accessed September 12, 2020].
- Core Energy Group (2015). Gas Production and Transmission Costs Eastern and South Eastern Australia. Adelaide, AUS Available at: <https://aemo.com.au/>

- /media/Files/Gas/National\_Planning\_and\_Forecasting/GSOO/2015/Core--Gas-Production-and-Transmission-Costs.ashx.
- Cottis, R. A. (2010). "Hydrogen Embrittlement," in *Shreir's Corrosion* (Elsevier), 902–922. doi:10.1016/B978-044452787-5.00200-6.
- Cox, K. E., and Williamson, K. D. (2018). *Hydrogen: Its Technology and Implication: Implication of Hydrogen Energy*. 1st ed. , eds. K. E. Cox and K. D. Williamson Boca Raton, FL: CRC Press.
- Croezen, H., Rooijers, F., and Van Cappellen, L. (2018). Feasibility study into blue hydrogen. Delft Available at: <https://www.cedelft.eu/en/publications/download/2585>.
- Dadfarnia, M., Sofronis, P., Brouwer, J., and Sosa, S. (2019). Assessment of resistance to fatigue crack growth of natural gas line pipe steels carrying gas mixed with hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 10808–10822. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.216.
- De-León Almaraz, S., and Azzaro-Pantel, C. (2017). "Design and Optimization of Hydrogen Supply Chains for a Sustainable Future," in *Hydrogen Economy*, eds. A. Scipioni, A. Manzardo, and J. Ren (Elsevier), 85–120. doi:10.1016/B978-0-12-811132-1.00004-3.
- DEEP.KBB UT, and REN - Redes Energéticas Nacionais (2015). Carriço: Armazenamento Subterrâneo de Gás. Hannover Available at: [www.kbbnet.de](http://www.kbbnet.de).
- DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia (2017). Balanço energético 2017. Available at: <https://www.dgeg.gov.pt/media/5xpkmpxj/i017462.zip>.
- DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia (2019a). Fatura energética portuguesa 2019. Available at: <https://www.dgeg.gov.pt/media/4rlbgh2c/dgeg-afa-2019.pdf>.
- DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia (2019b). Gás Natural - Importações/Exportações 2019. 2020. Available at: [https://www.dgeg.gov.pt/media/fgyjgcsj/mensais-imp\\_exp-2019.xlsx](https://www.dgeg.gov.pt/media/fgyjgcsj/mensais-imp_exp-2019.xlsx) [Accessed September 4, 2020].
- DNV GL (2018). Switching a city from natural gas to hydrogen. Available at: <https://www.dnvgl.com/oilgas/perspectives/switching-city-from-natural-gas-to-hydrogen.html> [Accessed September 4, 2020].
- Dodds, P. E., and Demoullin, S. (2013). Conversion of the UK gas system to transport hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 7189–7200. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.070.
- Edwardes-Evans, H., Maire, F., McDonald, Z., Kramarchuk, R., and Yuen, M. (2020). Infographic: Sustainable hydrogen: blue and green pathways to decarbonization. *S&P Glob*.
- EERE - Energy Efficiency & Renewable Energy (2015). "Hydrogen Delivery," in *Fuel Cell Technologies Office: Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan (2011-2020)* (Washington, DC: DOE - Department of Energy), 3.2-1 ~ 3.2-29. Available at: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/08/f25/fcto\\_myRDD\\_delivery.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/08/f25/fcto_myRDD_delivery.pdf).
- EIGA (2014). Hydrogen Pipeline Systems Igc Doc 121/14. Brussels Available at: [www.eiga.eu](http://www.eiga.eu).
- Elgowainy, A., Mintz, M., Steward, D., Antonia, O., Brown, D., and Gardiner, M. (2012). Liquid Hydrogen Production and Delivery from a Dedicated Wind Power Plant. Oak Ridge

- Available at: <http://www.osti.gov/bridge>.
- ENSE – Entidade Nacional para o Sector Energético (2020). Segurança Energética em Tempos de Mudança (Tema II – Reservas de Gás Natural). Available at: <https://www.ense-epe.pt/news/seguranca-energetica-em-tempos-de-mudanca-tema-ii-reservas-de-gas-natural/> [Accessed September 3, 2020].
- ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos (2018). Caracterização da Procura de Energia Elétrica em 2019. Available at: <https://www.erse.pt/media/wk3py2zf/caracterização-procura-ee-2019-dez2018.pdf>.
- ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos (2007). Caracterização do Sector do Gás Natural em Portugal. Lisboa, PT.
- ERSE - Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos (2016). Análise de desempenho das empresas reguladas do setor do gás natural. Lisboa, PT Available at: [www.erse.pt](http://www.erse.pt).
- European Industrial Gases Association (2014). Hydrogen Pipeline Systems: AIGA 033/14. 14, 84. Available at: [www.eiga.eu](http://www.eiga.eu).
- Falzolgher, F., and Altieri, G. (2005). “Underground storage of natural gas,” in *Encyclopaedia of Hydrocarbons* (Roma: ISTITUTO DELLA ENCICLOPEDIA ITALIANA - FONDATA DA GIOVANNI TRECCANI), 879–910. Available at: [http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre\\_aree/Tecnologia\\_e\\_Scienze\\_applicate/enciclopedia/inglese/inglese\\_vol\\_1/pag879-912ING3.pdf](http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Scienze_applicate/enciclopedia/inglese/inglese_vol_1/pag879-912ING3.pdf).
- FCH - Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (2019). Hydrogen Roadmap Europe: A sustainable pathway for the European energy transition. Luxembourg City doi:10.2843/341510.
- Feibelman, P. J. (2005). Thoughts on Starting the Hydrogen Economy. *Phys. Today* 58, 13–14. doi:10.1063/1.1996455.
- Ferreira, B. (2020). Governo estima que produção de hidrogénio mobilize investimentos de 7 mil milhões até 2030. Available at: <https://observador.pt/2020/05/21/governo-estima-que-producao-de-hidrogenio-mobilize-investimentos-de-7-mil-milhoes-ate-2030/> [Accessed September 4, 2020].
- Fradinho, R., Jaleco, A., and Moreira, J. (2012). Diagnóstico do Sector de Hidrogénio em Portugal e Recomendações de Ação.
- Fundação Galp Energia A História do Gás Natural. 7. Available at: <https://www.fundacaogalp.com/Portals/1/Documentos/livro-gas-a-historia-natural.pdf> [Accessed September 4, 2020].
- Furtado, P. (2020a). Hydrogen and the path to hydrogen proof the Portuguese gas grid. in *Hydrogen: Greening the Gas Grid Webinar*, May, 11th.
- Furtado, P. (2020b). REN Portugal’s Gas Grid: A Platform for Clean Hydrogen. in *Hydrogen Regulations, Safety and Standards Conference*, Sep, 30th.
- Galp (2020). Gás Natural - Aproveitamento. Available at: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre>

- nos/os-nossos-negocios/gas-power/gas-natural [Accessed September 2, 2020].
- Galp Gás Natural Distribuição (2011). A Distribuição de Gás Natural. in (Ordem dos Engenheiros). Available at: [https://www.ordemengenheiros.pt/fotos/dossier\\_artigo/20111011\\_distribuicao\\_de\\_gas\\_natural\\_gsousa\\_13722040174e9c0884c5110.pdf](https://www.ordemengenheiros.pt/fotos/dossier_artigo/20111011_distribuicao_de_gas_natural_gsousa_13722040174e9c0884c5110.pdf).
- Galp Gás Natural Distribuição (2020a). História. Available at: <https://galpgasnaturaldistribuicao.pt/Quem-somos/História> [Accessed September 2, 2020].
- Galp Gás Natural Distribuição (2020b). Página Inicial do Portal. Available at: <https://galpgasnaturaldistribuicao.pt/> [Accessed February 27, 2020].
- Galp Gás Natural Distribuição (2020c). Sistema Nacional de Gás Natural. Available at: <https://galpgasnaturaldistribuicao.pt/Gas-Natural/Sistema-Nacional-de-Gas-Natural> [Accessed February 26, 2020].
- Garside, M. (2020). Fuel ethanol production worldwide in 2019, by country (in million gallons). Available at: <https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries/> [Accessed February 26, 2020].
- Gerwen, R. van, Eijelaar, M., and Bosma, T. (2019). Hydrogen in the Electricity Value Chain. Arnhem.
- Giers, M., Jaworska, L., and Antas, Ł. (2020). Global Hydrogen Production: Who will dominate the game? Warsaw Available at: [https://esperis.pl/wp-content/uploads/2020/07/ESPERIS\\_Hydrogen\\_global-market\\_07.20.pdf](https://esperis.pl/wp-content/uploads/2020/07/ESPERIS_Hydrogen_global-market_07.20.pdf).
- Gil, A. C. (2008). *Métodos e Técnicas de Pesquisa Social*. 6th ed. São Paulo: Editora Atlas S.A. Available at: [http:](http://)
- Godula-Jopek, A., Jehle, W., and Wellnitz, J. (2012). *Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA doi:10.1002/9783527649921.
- Gorre, J., van Leeuwen, C., and Ortloff, F. (2019). Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimisation.
- Governo da República Portuguesa (2020). Governo aprova Estratégia Nacional para o Hidrogénio. Available at: <https://www.portugal.gov.pt/pt/gc22/comunicacao/noticia?i=governo-aprova-estrategia-nacional-para-o-hidrogenio> [Accessed September 4, 2020].
- GPA Engineering (2019). hydrogen in the gas distribution networks: A kickstart project as an input into the development of a National Hydrogen Strategy for Australia. Canberra Available at: [http://www.coagenergycouncil.gov.au/sites/prod.energycouncil/files/publications/documents/nhs-hydrogen-in-the-gas-distribution-networks-report-2019\\_0.pdf](http://www.coagenergycouncil.gov.au/sites/prod.energycouncil/files/publications/documents/nhs-hydrogen-in-the-gas-distribution-networks-report-2019_0.pdf).
- Grantham Research Institute on Climate Change and the Environment (2020). What is “decarbonisation” of the power sector? Why do we need to decarbonise the power sector in the UK? *January 29*. Available at: <http://www.lse.ac.uk/GranthamInstitute/faqs/what-is->

decarbonisation-of-the-power-sector-why-do-we-need-to-decarbonise-the-power-sector-in-the-uk/ [Accessed February 24, 2020].

- Grasman, S. E. (2013). *Hydrogen Energy and Vehicle Systems*. 1st ed. , ed. S. E. Grasman Boca Raton, USA: CRC Press.
- Gupta, R. B. (2009). *Hydrogen fuel : production, transport, and storage*. 1st ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC.
- Gupta, R. B., Basile, A., and Nejat Veziroglu, T. (2016). *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure*. , eds. R. B. Gupta, Angelo Basile, and T. N. Veziroglu Cambridge: Elsevier.
- Haeseldonckx, D., and D'haeseleer, W. (2007). The use of the natural-gas pipeline infrastructure for hydrogen transport in a changing market structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 1381–1386. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.018.
- Herring, D. H. (2010). Hydrogen Embrittlement. *Wire Form. Technol. Int.* Available at: <https://www.slideshare.net/SidAhmedAMZERT/hydrogen-embrittlement-59336950>.
- Hirscher, M. (2010). *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*. , ed. M. Hirscher Weinheim, GER: Wiley-VCH doi:10.1002/9783527629800.
- Holbrook, J. H., Cialone, H. J., Collings, E. W., Drauglis, E. J., Scott, P. M., and Mayfield, M. E. (2012). “Control of hydrogen embrittlement of metals by chemical inhibitors and coatings,” in *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies* (Elsevier), 129–153. doi:10.1533/9780857095374.1.129.
- HyARC - Hydrogen Analysis Resource Center (2016). Hydrogen Pipelines. *H2Tools*. Available at: <https://h2tools.org/hyarc/hydrogen-data/hydrogen-pipelines> [Accessed February 26, 2020].
- Hydrogeit (2018). H21 – Leeds Tests Switch to Hydrogen. Available at: <https://www.h2-international.com/2018/09/03/h21-leeds-tests-switch-to-hydrogen/> [Accessed September 4, 2020].
- Hypos (2017). The Hypos Strategy. Available at: <https://www.hypos-eastgermany.de/en/the-innovation-project/the-hypos-strategy/> [Accessed September 5, 2018].
- IEA – International Energy Agency (2019). The future of fuel: Seizing today’s opportunities. Paris Available at: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- IEA – International Energy Agency (2020a). Portugal. Available at: <https://www.iea.org/countries/portugal> [Accessed July 3, 2020].
- IEA – International Energy Agency (2020b). Total primary energy supply (TPES) by source, Portugal 1990-2018. Available at: <https://www.iea.org/countries/portugal> [Accessed February 21, 2020].
- Jallais, S. (2018). LH2 Installation Description. Available at: <https://www.hysafe.info/wp-content/uploads/sites/3/2018/09/PRESLHY-D2.3-LH2-Installation-description.pdf>.
- Jaworski, J., Kułaga, P., and Blacharski, T. (2020). Study of the Effect of Addition of Hydrogen to

- Natural Gas on Diaphragm Gas Meters. *Energies* 13, 3006. doi:10.3390/en13113006.
- Justi, E. w. (1987). *A Solar—Hydrogen Energy System*. Boston, MA: Springer US doi:10.1007/978-1-4613-1781-4.
- Kan, S., and Shibata, Y. (2018). Evaluation of the Economics of Renewable Hydrogen Supply in the APEC Region. *Inst. Energy Econ.*, 1–5. Available at: <https://eneken.ieej.or.jp/data/7944.pdf>.
- Kayfeci, M., and Keçebaş, A. (2019). “Hydrogen storage,” in *Solar Hydrogen Production*, eds. F. Calise, M. Dentice D'accadia, M. Santarelli, A. Lanzini, and D. Ferrero (Elsevier), 85–110. doi:10.1016/B978-0-12-814853-2.00004-7.
- Klopffer, M. H., Berne, P., and Espuche, É. (2015). Développement de nouveaux matériaux pour la distribution de mélanges de gaz naturel et d'hydrogène. Étude des propriétés barrière et de la durabilité de tubes polymères. *Oil Gas Sci. Technol.* 70, 305–315. doi:10.2516/ogst/2014008.
- KPMG (2019). Rumo à redução das emissões em Portugal 2030. Available at: [https://www.apetro.pt/folder/galerianoticia/ficheiro/848\\_Executive\\_Summary\\_APETRO\\_PT\\_vf\\_e881tz393n.pdf](https://www.apetro.pt/folder/galerianoticia/ficheiro/848_Executive_Summary_APETRO_PT_vf_e881tz393n.pdf).
- Kruck, O., Crotogino, F., Prelicz, R., and Rudolph, T. (2013). Overview on all Known Underground Storage Technologies for Hydrogen. Available at: [http://www.hyunder.eu/images/Deliverables/D3.1\\_Overview\\_of\\_all\\_known\\_underground\\_storage\\_technologies.pdf](http://www.hyunder.eu/images/Deliverables/D3.1_Overview_of_all_known_underground_storage_technologies.pdf).
- Kuczynski, S., Łaciak, M., Olijnyk, A., Szurlej, A., and Włodek, T. (2019). Thermodynamic and technical issues of hydrogen and methane-hydrogen mixtures pipeline transmission. *Energies* 12. doi:10.3390/en12030569.
- Kumar, S. (2016). Hydrogen Embrittlement: Causes, Effects, Prevention. Available at: <https://www.slideshare.net/sidheshwar1988mm24/hydrogen-embrittlement-causes-effects-prevention>.
- Larsson, P., and Borjesson, P. (2018). Cost models for battery energy storage systems. Available at: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1254196/FULLTEXT01.pdf>.
- Lawrence Livermore National Laboratory (2008). LLNL's prototype hydrogen storage tank maintains extended thermal endurance. Available at: <https://www.llnl.gov/news/llnl's-prototype-hydrogen-storage-tank-maintains-extended-thermal-endurance>.
- Leighty, B. (2017). Ammonia Renewable Energy Fuel Systems at Continental Scale: Transmission, Storage, and Integration for Deep Decarbonization of World's Largest Industry at Lower Cost Than as Electricity. 84. Available at: <https://nh3fuelassociation.org/wp-content/uploads/2017/11/NH3-Energy-2017-Bill-Leighty.pdf>.
- Leighty, W. C. (2014). Low-cost transmission, storage, and integration for renewable-source energy: Hydrogen and ammonia C-free fuel systems via underground pipelines, with

- storage in salt caverns and liquid NH<sub>3</sub> tanks. *Tech. Proc. 2014 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2014 3*, 360–363.
- Leighty, W. C., Hirata, M., O'Hashi, K., Asahi, H., Benoit, J., and Keith, G. (2003). Large renewables - hydrogen energy systems: Gathering and transmission pipelines for windpower and other diffuse, dispersed sources. *World Gas Conf.*, 1–5.
- Lets Learn Nepal (2020). Ortho and Para hydrogen. Available at: <http://letslearnnepal.com/class-11/chemistry/inorganic-chemistry/hydrogen/ortho-and-para-hydrogen/> [Accessed March 1, 2020].
- Leung, M., Leung, Y., Sumathy, K., and Ni, M. (2004). *Feasibility study of renewable hydrogen in Hong Kong*. Hong Kong: Hong Kong SAR.
- Li, Y., Wu, F., and Miao, H. (2019). Analysis of research status and development trend of hydrogen storage technology. *ACM Int. Conf. Proceeding Ser.*, 228–233. doi:10.1145/3325917.3325955.
- Lojaluz (2020). História do mercado de eletricidade em Portugal. Available at: <https://lojaluz.com/faq/historia-mercado-eletricidade-portugal#historia-eletricidade-portugal> [Accessed September 2, 2020].
- Louthan, M. R. (2008). Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst. *J. Fail. Anal. Prev.* 8, 289–307. doi:10.1007/s11668-008-9133-x.
- Makhloufi, C., Olivier, P., Kezibri, N., and Lieder, A. (2019). Ammonia As Hydrogen Carrier to Unlock the Full Potential of Green Renewables. in *Ammonia Energy Conference* (Orlando). Available at: <https://www.ammoniaenergy.org/paper/ammonia-as-hydrogen-carrier-to-unlock-the-full-potential-of-green-renewables/>.
- Marconi, M., and Lakatos, E. (2003). *Fundamentos de metodologia científica*. doi:10.1590/S1517-97022003000100005.
- Melaina, M., Antonia, O., and Penev, M. (2013). Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues. *Contract* 303, 275–3000. doi:10.2172/1068610.
- Ministério da Economia e da Inovação (2006). Decreto-Lei n.º 140/2006. *Diário da República n.º 143/2006, Série I 2006-07-26*, 5284–5338. Available at: <https://dre.pt/application/conteudo/539238>.
- Ministério da Indústria e Energia (1994). Diário da República n.º 138/1994, Série I-B de 1994-06-17. *Portaria 390/94, Regulam. Técnico Relat. ao Proj. Construção, Explor. e Manutenção Gasodutos Transp. Gases Combustíveis*, 3172–3179. Available at: <https://data.dre.pt/eli/port/390/1994/06/17/p/dre/pt/html>.
- Ministério do Ambiente e da Acção Climática (2020). Estratégia Nacional para o Hidrogénio. Portugal: RCM n.º 63/2020 Available at: <https://data.dre.pt/eli/resolconsmin/63/2020/08/14/p/dre>.
- Mokhatab, S., Poe, W. A., and Mak, J. Y. (2018). *Handbook of natural gas transmission and processing: Principles and practices*. 4th ed. Gulf Professional Publishing

- doi:10.1016/C2017-0-03889-2.
- Mongird, K., Fotedar, V., Viswanathan, V., Koritarov, V., Balducci, P., Hadjerioua, B., et al. (2019). Energy Storage Technology and Cost Characterization Report. Oak Ridge, USA Available at: [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2019/07/f65/Storage Cost and Performance Characterization Report\\_Final.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2019/07/f65/Storage_Cost_and_Performance_Characterization_Report_Final.pdf).
- Moradi, R., and Groth, K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 12254–12269. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.041.
- Morgan, E. R. (2013). Techno-Economic Feasibility Study of Ammonia Plants Powered by Offshore Wind. *Univ. Massachusetts - Amherst, PhD Diss.*, 432. Available at: [http://scholarworks.umass.edu/open\\_access\\_dissertations/697](http://scholarworks.umass.edu/open_access_dissertations/697).
- Mulder, M., Perey, P., and Moraga, J. L. (2019). Outlook for a Dutch hydrogen market - economic conditions and scenarios. Groningen Available at: [https://www.rug.nl/ceer/blog/ceer\\_policypaper\\_5\\_web.pdf](https://www.rug.nl/ceer/blog/ceer_policypaper_5_web.pdf).
- Murthy, S. S. (2016). Report on hydrogen storage and applications other than transportation. New Delhi, India Available at: [https://mnre.gov.in/file-manager/UserFiles/Report on Hydrogen Energy and Fuel Cells - A Way Forward/Annexure-V Report on Hydrogen Storage.pdf](https://mnre.gov.in/file-manager/UserFiles/Report%20on%20Hydrogen%20Energy%20and%20Fuel%20Cells%20-%20A%20Way%20Forward/Annexure-V%20Report%20on%20Hydrogen%20Storage.pdf).
- NAE - National Academy of Engineering, and NRC - National Research Council (2004). *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*. Washington, D.C.: National Academies Press doi:10.17226/10922.
- Nagumo, M. (2016). Fundamentals of hydrogen embrittlement. *Fundam. Hydrog. Embrittlement*, 1–239. doi:10.1007/978-981-10-0161-1.
- Netherlands Enterprise Agency (2017). The effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages. 74. Available at: [https://www.rvo.nl/sites/default/files/2017/07/The effects of hydrogen injection in natural gas networks for the Dutch underground storages.pdf](https://www.rvo.nl/sites/default/files/2017/07/The_effects_of_hydrogen_injection_in_natural_gas_networks_for_the_Dutch_underground_storages.pdf).
- Ngô, C., and Natowitz, J. B. (2016). *Our Energy Future: Resources, Alternatives and the Environment*. 2nd ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Ni, M. (2006). An Overview of Hydrogen Storage Technologies. *ENERGY Explor. Exploit.* 24, 197–209.
- Niermann, M., Drünert, S., Kaltschmitt, M., and Bonhoff, K. (2019). Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) – Techno-economic analysis of LOHCs in a defined process chain. *Energy Environ. Sci.* 12, 290–307. doi:10.1039/C8EE02700E.
- Nothern Gas Networks (2016). H21 - Leeds City Gate: Executive Summary. Leeds, UK Available at: <https://www.northerngasnetworks.co.uk/wp-content/uploads/2017/04/H21-Executive-Summary-Interactive-PDF-July-2016-V2.pdf>.
- Nothern Gas Networks (2020). About H21. Available at: <https://www.h21.green/about/> [Accessed September 4, 2020].

- Nunes, P. D. V. C. (2010). Potencial de Armazenamento Subterrâneo em Cavidades Salinas de Gás Natural em Portugal. Available at: [https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395142226817/Armazenamento\\_Subterr%C3%A2neo\\_de\\_G%C3%A1s\\_Natural.pdf](https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395142226817/Armazenamento_Subterr%C3%A2neo_de_G%C3%A1s_Natural.pdf).
- Nyborgl, R., and Lundel, L. (1994). "Life Prediction of Ammonia Storage Tanks Based on Laboratory Stress Corrosion Crack Data," in *Application of Accelerated Corrosion Tests to Service Life Prediction of Materials*, eds. G. Cragnolino and N. Sridhar (Ann Arbor, MI: ASTM STP 1194), 27–41.
- Observatório da Energia, DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia, and ADENE – Agência para a Energia (2020). Energia em Números - Edição 2020. 149. Available at: <https://www.observatoriodaenergia.pt/wp-content/uploads/2020/06/Energia-em-Números-2020.pdf> [Accessed September 4, 2020].
- Okimi, H. (2003). Comparative Economy of LNG and Pipelines. Osaka, JPN Available at: [http://members.igu.org/html/wgc2003/WGC\\_pdffiles/10392\\_1045815366\\_9772\\_1.pdf](http://members.igu.org/html/wgc2003/WGC_pdffiles/10392_1045815366_9772_1.pdf).
- Olson, N. (2008). Ammonia as a Transportation Fuel and Fertilizer Iowa Energy Center.
- Palmer, G., and Floyd, J. (1988). *Hydrogen as an Energy Carrier*. , eds. C.-J. Winter and J. Nitsch Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg doi:10.1007/978-3-642-61561-0.
- Peninsulagás (2020). 1ª família - Constituída pelos gases manufacturados, vulgo Gás de Cidade. Available at: <http://www.peninsulagas.com/content/view/25/39/1/1/> [Accessed September 2, 2020].
- Pluvinage, G., and Capelle, J. (2013). Sensitivity to hydrogen embrittlement of 2 pipe steels. *13th Int. Conf. Fract. 2013, ICF 2013 2*, 1337–1346.
- Pluvinage, G., Capelle, J., and Meliani, M. H. (2019). Pipe networks transporting hydrogen pure or blended with natural gas, design and maintenance. *Eng. Fail. Anal.*, 104164. doi:10.1016/j.engfailanal.2019.104164.
- Power Sonic Corporation (2020). Features of Sealed Lead Acid Batteries. Available at: <https://www.power-sonic.com/blog/features-of-sealed-lead-acid-batteries/> [Accessed September 21, 2020].
- Prado, M. (2019). Portugal é o sexto país europeu mais dependente de importações de petróleo. *Economia*. Available at: <https://expresso.pt/economia/2019-08-28-Portugal-e-o-sexto-pais-europeu-mais-dependente-de-importacoes-de-petroleo> [Accessed September 4, 2020].
- Ramachandran, R., and Menon, R. K. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 23, 593–598. doi:10.1016/S0360-3199(97)00112-2.
- REN (2017). Dados Técnicos 2017: Eletricidade e Gás Natural. Lisboa, PT Available at: [https://www.ren.pt/files/2018-05/2018-05-16135434\\_f7664ca7-3a1a-4b25-9f46-2056eef44c33\\$72f445d4-8e31-416a-bd01-d7b980134d0f\\$073d7132-5e57-4ed0-bbf6-f5470f4042c0\\$storage\\_image\\$pt\\$1.pdf](https://www.ren.pt/files/2018-05/2018-05-16135434_f7664ca7-3a1a-4b25-9f46-2056eef44c33$72f445d4-8e31-416a-bd01-d7b980134d0f$073d7132-5e57-4ed0-bbf6-f5470f4042c0$storage_image$pt$1.pdf).
- REN (2019). REN Portgás Distribuição. Available at: <https://relatoriocontas2018.ren.pt/pt/03->

- ren-num-relevance/37-infra-estruturas-tecnicas/372-gas-natural/ [Accessed February 27, 2020].
- REN - Redes Energéticas Nacionais O Setor do Gás Natural. Available at: [https://www.ren.pt/pt-PT/o\\_que\\_fazemos/gas\\_natural/o\\_setor\\_do\\_gas\\_natural](https://www.ren.pt/pt-PT/o_que_fazemos/gas_natural/o_setor_do_gas_natural) [Accessed September 2, 2020a].
- REN - Redes Energéticas Nacionais O Setor Elétrico. Available at: [https://www.ren.pt/pt-PT/o\\_que\\_fazemos/eletricidade/o\\_setor\\_eletrico#1](https://www.ren.pt/pt-PT/o_que_fazemos/eletricidade/o_setor_eletrico#1) [Accessed September 4, 2020b].
- REN - Redes Energéticas Nacionais (2019). Dados Técnicos - Technical Data. Available at: <https://www.centrodeinformacao.ren.pt/PT/InformacaoTecnica/DadosTecnicos/DadosTecnicos2019.pdf>.
- Renewable Energy World (2018). The Future of Power-to-Gas Couldn't Be Brighter. Available at: <https://www.renewableenergyworld.com/2018/02/20/the-future-of-power-to-gas-couldn-t-be-brighter/> [Accessed September 2, 2020].
- Reuß, M., Grube, T., Robinius, M., Preuster, P., Wasserscheid, P., and Stolten, D. (2017). Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model. *Appl. Energy* 200, 290–302. doi:10.1016/j.apenergy.2017.05.050.
- Robertson, B. (2016). Pipe Dream: A Financial Analysis of the Northern Gas Pipeline. Available at: <https://ieefa.org/wp-content/uploads/2016/05/Pipe-Dream-A-Financial-Analysis-of-the-NEGI-MAY-2016.pdf>.
- Rosas, O., Burk, J. D., Garcia, O., Hernandez, J., and Girault, C. (2018). Reducing Hydrogen Embrittlement Risk of Steel Bolting in Seawater Environment with Nickel-Cobalt Electroplating. in *Offshore Technology Conference* (Offshore Technology Conference). doi:10.4043/28622-MS.
- Ruiz, M. A. D., Perrusquia, N. L., Herrera, J. A. O., Calderón, G. U., Suárez, V. J. C., and Gonzales, S. R. (2014). Effect of hydrogen on the mechanical behavior of API X70 ageing. *Defect Diffus. Forum* 353, 159–164. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.353.159.
- Sadler, D., Cargill, A., Crowther, M., Rennie, A., Watt, J., Burton, S., et al. (2016). H21 Leeds City Gate Report. Leeds, UK Available at: <https://www.northerngasnetworks.co.uk/wp-content/uploads/2017/04/H21-Report-Interactive-PDF-July-2016.compressed.pdf>.
- Sawyer, T. Y. (2009). Operating and Capital Expenditures Models. *Pro Excel Financial Modeling*, 169–191. doi:10.1007/978-1-4302-1899-9\_9
- Selectra (2020). Cobertura Gás Natural: Rede de Distribuição de Gás Canalizado. Available at: <https://selectra.pt/energia/info/faq/cobertura-gas-natural> [Accessed February 26, 2020].
- Shell Deutschland Oil (2017). Shell Hydrogen Study: Energy of the Future? Hamburg Available at: [www.shell.com/hydrogen](http://www.shell.com/hydrogen).
- Silveira, J. L. (2017). *Sustainable Hydrogen Production Processes: Energy, Economic and Ecological Issues*. 1st ed. , ed. J. L. Silveira Cham, SWZ: Springer International Publishing doi:10.1007/978-3-319-41616-8.
- Staffell, I., Scamman, D., Velazquez Abad, A., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., et al. (2019).

- The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.* 12, 463–491. doi:10.1039/C8EE01157E.
- Steward, D., Saur, G., Penev, M., and Ramsden, T. (2009). Lifecycle Cost Analysis of Hydrogen Versus Other Technologies for Electrical Energy Storage. Colorado Available at: <https://www.nrel.gov/docs/fy10osti/46719.pdf>.
- Stolten, D., and Emonts, B. (2016). *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology.* , eds. D. Stolten and B. Emonts Weinheim, GER: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Stolzenburg, K., Berstad, D., Decker, L., Elliott, A., Haberstroh, C., Hatto, C., et al. (2013). Integrated design for demonstration of efficient liquefaction of hydrogen (IDEALHY). Technical report D4.2. Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU). Available at: [http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/project\\_results\\_and\\_deliverables/IDEALHY\\_D4-20\\_Journal\\_article\\_Task3-3%28ID 2849533%29.pdf](http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/project_results_and_deliverables/IDEALHY_D4-20_Journal_article_Task3-3%28ID%202849533%29.pdf).
- Sundén, B. (2019). “Hydrogen,” in *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, ed. Academic Press (Elsevier), 37–55. doi:10.1016/B978-0-12-816950-6.00003-8.
- Sylvester-Bradley, O. (2003). Can the Hydrogen economy provide a sustainable future? *DEFACTO Des.* Available at: <http://defactodesign.com/sites/default/files/The-hydrogen-economy.doc> [Accessed September 16, 2020].
- Technoimpianti A.P.M. s.r.l. Project Description - semi-trailer. Available at: <http://www.tiapm.it/portfolio-items/tube-trailers-hydrogen-15/> [Accessed March 2, 2020].
- Timmerberg, S., and Kaltschmitt, M. (2019). Hydrogen from renewables: Supply from North Africa to Central Europe as blend in existing pipelines – Potentials and costs. *Appl. Energy* 237, 795–809. doi:10.1016/j.apenergy.2019.01.030.
- Töpler, J., and Lehmann, J. (2016). *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives.* , eds. J. Töpler and J. Lehmann Berlin, GER: Springer Berlin Heidelberg doi:10.1007/978-3-662-44972-1.
- Towngas (2020). Gas Production. Available at: <https://www.towngas.com/en/About-Us/Hong-Kong-Gas-Business/Gas-Production>.
- Tractebel, E., Engie, and Hincio (2017). Study on Early Business Cases for H2 in Energy Storage and More Broadly Power To H2 Applications. *EU Comm.*, 228. Available at: [http://www.hincio.com/inc/uploads/2017/07/P2H\\_Full\\_Study\\_FCHJU.pdf%0Ahttp://www.fch.europa.eu/sites/default/files/P2H\\_Full\\_Study\\_FCHJU.pdf%0Ahttp://www.hincio.com/file/2018/06/P2H\\_Full\\_Study\\_FCHJU.pdf](http://www.hincio.com/inc/uploads/2017/07/P2H_Full_Study_FCHJU.pdf%0Ahttp://www.fch.europa.eu/sites/default/files/P2H_Full_Study_FCHJU.pdf%0Ahttp://www.hincio.com/file/2018/06/P2H_Full_Study_FCHJU.pdf).
- United Nations (2020). What is the Paris Agreement? *United Nations Framew. Conv. Clim. Chang.* Available at: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/what-is-the-paris-agreement> [Accessed February 24, 2020].
- Vartianinen, E. (2018). Battery Storage Costs and Impact on PV Competitiveness. 26. Available at: <http://www.iea->

- pvps.org/fileadmin/dam/intranet/ExCo/51st\_Malaysia/Vartiainen\_Battery\_Storage\_Costs\_and\_Impact\_on\_PV\_Competitiveness\_20180924.pdf.
- Vaz, D. C., and Amaral, M. M. do (2020). Estimativa da energia específica da conversão de amoníaco em hidrogénio. *Doc. interno FCT/UNL. Maio, 2020.*
- Vaz, D. C., Amaral, M. M. do, and Gameiro, A. L. (2020). Utilização potencial de H<sub>2</sub> no Sistema Energético Nacional até 2050: Contributos do UNIDEMI para o Relatório Final. *Doc. interno, FCT/UNL Setembro 2020, 26 pp.*
- Wassenaar, J., and Micic, P. (2020). HDPE Pipe is Hydrogen Ready. Altona Victoria Available at: [https://alkadyne.com.au/wp-content/uploads/2020/05/202-qen-wp-hdpe-pipe-hydrogen-ready\\_final.pdf](https://alkadyne.com.au/wp-content/uploads/2020/05/202-qen-wp-hdpe-pipe-hydrogen-ready_final.pdf).
- Wijayanta, A. T., Oda, T., Purnomo, C. W., Kashiwagi, T., and Aziz, M. (2019). Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 15026–15044. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.112.
- Willette, S., and Schütt, H. (2020). A closer look at hydrogen infrastructure. *PV Mag. Glob.* Available at: <https://www.pv-magazine-australia.com/2020/07/11/a-closer-look-at-hydrogen-infrastructure/>.
- Wimbadi, R. W., and Djalante, R. (2020). From decarbonization to low carbon development and transition: A systematic literature review of the conceptualization of moving toward net-zero carbon dioxide emission (1995–2019). *J. Clean. Prod.* 256, 120307. doi:10.1016/j.jclepro.2020.120307.
- Wolf, E. (2015). “Large-Scale Hydrogen Energy Storage,” in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, eds. P. T. Moseley and J. Garche (Amsterdam: Elsevier), 129–142. doi:10.1016/B978-0-444-62616-5.00009-7.
- Wolf Island Engineering, Leading Edge Projects Inc., Confer Consulting Ltd., and Ellwood Energy Projects Ltd. (2010). Energy for Yukon: The Natural Gas Option - Eagle Plain Case Study. Whitehorse, CAN Available at: [http://www.emr.gov.yk.ca/oilandgas/pdf/eagleplain\\_.pdf](http://www.emr.gov.yk.ca/oilandgas/pdf/eagleplain_.pdf).
- Woodside (2020). How will we make hydrogen? Available at: <https://www.woodside.com.au/innovation/hydrogen> [Accessed March 1, 2020].
- Wunsch, A., Mohr, M., and Pfeifer, P. (2018). Intensified LOHC-Dehydrogenation Using Multi-Stage Microstructures and Pd-Based Membranes. *Membranes (Basel)*. 8, 112. doi:10.3390/membranes8040112.
- Zablocki, A. (2019). Energy storage: Fact sheet (2019). *Environ. Energy Study Inst.* 2040, 1–8. Available at: <https://www.eesi.org/papers/view/energy-storage-2019>.
- Zabrzewski, L., Janusz, P., Liszka, K., Łaciak, M., and Szurlej, A. (2019). Hydrogen-Natural Gas mixture compression in case of transporting through high-pressure gas pipelines. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 214. doi:10.1088/1755-1315/214/1/012137.
- Zhang, J. Z., Li, J., Li, Y., and Zhao, Y. (2014). *Hydrogen Generation, Storage, and Utilization*. , eds. J. Z. Zhang, J. Li, Y. Li, and Y. Zhao Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.

doi:10.1002/9781118875193.

- Zhang, L., and Adey, R. (2009). Prediction of Third Party Damage Failure Frequency for Pipelines Transporting Mixtures of Natural Gas and Hydrogen. in *International Conference on Hydrogen Safety (ICHS)*, 1–12. Available at: <http://conference.ing.unipi.it/ichs2009/images/stories/papers/155.pdf>.
- Zohuri, B. (2019). *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*. 1st ed. Cham, SWZ: Springer International Publishing doi:10.1007/978-3-319-93461-7.
- Zoulias, M., Simbolotti, G., and Tosato, G. (2014). Energy Technology System Analysis Programme: Hydrogen Production & Distribution. Available at: [https://iea-etsap.org/E-TechDS/PDF/P12\\_H2\\_Feb2014\\_FINAL\\_3\\_CRES-2a-GS Mz GSOK.pdf](https://iea-etsap.org/E-TechDS/PDF/P12_H2_Feb2014_FINAL_3_CRES-2a-GS_Mz_GSOK.pdf).

**ANEXO**



ANEXO A

Rede Nacional de Transporte, Infraestruturas de Armazenamento e Terminais de GNL

2019

Portugal continental 1 janeiro

A localização das estações e o traçado são indicativos, não estando georreferenciados.  
The location of infrastructures and the layout of the lines are indicative, not being georeferenced.



Espanha  
Spain

Legenda / Map key

- INFRAESTRUTURAS EM PROJECTO / CONSTRUÇÃO  
INFRASTRUCTURES IN PROJECT / CONSTRUCTION
- INFRAESTRUTURAS EM ESTUDO  
INFRASTRUCTURES UNDER STUDY
- INFRAESTRUTURAS EM OPERAÇÃO  
INFRASTRUCTURES IN OPERATION
- ESTAÇÃO DE SECCIONAMENTO (BV)  
BLOCK VALVE STATION (BV)
- ESTAÇÃO DE DERIVAÇÃO (JCT)  
JUNCTION STATION (JCT)
- PONTO DE ENTREGA (PE)  
DELIVERY POINT (PE)
- ESTAÇÃO DE REGULAGEM DE PRESSÃO E MEDIÇÃO (GRMS)  
GAS REGULATING AND METERING STATION (GRMS)
- ESTAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CUSTÓDIA (CTS)  
CUSTODY TRANSFER STATION (CTS)
- ⊠ ESTAÇÃO DE COMPRESSÃO (EC)  
COMPRESSOR STATION (EC)
- ▣ ARMAZENAGEM SUBTERRÂNEA  
UNDERGROUND STORAGE
- ☐ CENTRAL TERMOELÉCTRICA  
POWER STATION
- ☐ CENTRAL DE CICLO COMBINADO  
COMBINED CYCLE POWER PLANT
- ☐ TERMINAL DE GNL  
LNG TERMINAL
- ☐ COGERAÇÃO  
COGENERATION PLANT

**REN**

REN-Gasodutos, S.A.  
Estrada Nacional 116,  
2674-505 Bucelas  
Tel. 21 968 8200  
Fax 21 968 7362

www.ren.pt

**nrv | norvia**  
CONSULTORES DE ENGENHARIA, S.A.  
www.nrv-norvia.com

Base Cartográfica cedida por ESRI Portugal.  
Cartographic Base by courtesy of ESRI Portugal.

