

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CAMPUS ARARANGUÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS, TECNOLOGIAS E SAÚDE
DEPARTAMENTO DE ENERGIA E SUSTENTABILIDADE
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**

MARIA EDUARDA FONTANELLA CAPOANI

**QUALIFICAÇÃO DA INTEROPERABILIDADE DE ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO POR MEIO DE LÍQUIDOS ORGÂNICOS CARREADORES DE
HIDROGÊNIO**

ARARANGUÁ
2024

MARIA EDUARDA FONTANELLA CAPOANI

**QUALIFICAÇÃO DA INTEROPERABILIDADE DE ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO POR MEIO DE LÍQUIDOS ORGÂNICOS CARREADORES DE
HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado submetido ao curso de graduação em Engenharia de Energia do Centro de Ciências, Tecnologia e Saúde da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro(a) de Energia.

Orientador(a): Prof.^a Dra. Elise Sommer Watzko

Araranguá

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Capoani, Maria Eduarda Fontanella
Qualificação da interoperabilidade de armazenamento de
Hidrogênio por meio de líquidos orgânicos carreadores de
Hidrogênio / Maria Eduarda Fontanella Capoani ;
orientadora, Elise Sommer Watzko, 2024.
76 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá,
Graduação em Engenharia de Energia, Araranguá, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia de Energia. 2. Hidrogênio. 3.
Armazenamento. 4. Transporte. 5. LOHCs. I. Watzko, Elise
Sommer. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Graduação em Engenharia de Energia. III. Título.

Maria Eduarda Fontanella Capoani

Qualificação da interoperabilidade de armazenamento de Hidrogênio por meio de líquidos orgânicos carreadores de Hidrogênio

O presente Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso de Engenharia de Energia, foi avaliado e aprovado pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Dra. Elise Sommer Watzko
Universidade Federal de Santa Catarina
Orientadora

Prof. Dr. Luiz Fernando Belchior Ribeiro
Universidade Federal de Santa Catarina

Dra. Maíra Mallmann
Universidade Federal de Santa Catarina

Araranguá, 17 de dezembro de 2024

Certificamos que essa é a versão original e final do trabalho que foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheiro/a de Energia.

Prof.^a Dra. Carla de Abreu Daquino
Coordenadora do Curso

Prof.^a Dra. Elise Sommer Watzko
Orientadora

Maria Eduarda Fontanella Capoani
Autora

Araranguá, 2024

RESUMO

O mundo passa por uma crise ambiental, resultado de anos de emissões antrópicas. O consumo cada vez maior de energia, levou a um interesse crescente no futuro sistema energético baseado em recursos renováveis. Logo, é esperado um grande aumento do número de usinas renováveis por conta dessas questões ambientais, mas que trazem consigo uma produtividade variável de acordo com condições climáticas, onde em momentos pode haver déficit de energia e em outras superproduções, sendo vertida. Considerando essa última situação, os setores poderiam utilizar em momentos de superprodução a energia que seria vertida, tanto diretamente, como energia elétrica, quanto indiretamente, transformada em um vetor energético. O Hidrogênio dessa maneira, apresenta um enorme potencial como energia limpa e eficiente, porém, seu transporte, armazenamento, entrega e uso final representam desafios significativos. O objetivo deste estudo foi analisar a viabilidade de utilização de diferentes meios de armazenamento de Hidrogênio em líquidos orgânicos. Por conseguinte, o horizonte desse estudo, voga-se a argumentação dos meios de armazenamento de Hidrogênio estudada em diferentes configurações de atuação na área de líquidos orgânicos que desempenham seu papel em células combustíveis. Aborda-se o uso de líquidos orgânicos portadores de Hidrogênio (LOHCs) prioritariamente sua eficiência e sustentabilidade e suas aplicações e o estado atual de desenvolvimento. Além disso, analisa pesquisas recentes sobre a interação, e projeta tendências futuras no mercado global e nacional desses materiais. Finda-se que é imprescindível impulsionar a pesquisa e o desenvolvimento de uma variedade de transportadores de Hidrogênio. Para alcançar soluções eficientes e sustentáveis nesse setor, é necessário que autoridades políticas, empresas de tecnologia, gestores de projetos e investidores em energia adotem uma postura mais ativa. A indústria também deve ampliar sua participação no transporte de Hidrogênio e se preparar para os avanços tecnológicos que estão por vir.

Palavras-chave: Sustentabilidade; Hidrogênio; Armazenamento; Líquidos Orgânicos.

ABSTRACT

The world is going through an environmental crisis, the result of years of anthropogenic emissions. The ever-increasing consumption of energy has led to a growing interest in the future energy system based on renewable resources. Therefore, it is expected a large increase in the number of renewable plants because of these environmental issues, but they bring with them a variable productivity according to climatic conditions, where at times there may be energy deficit and other overproductions, being poured. Considering this last situation, the sectors could use in moments of overproduction the energy that would be poured, both directly, as electrical energy, and indirectly, transformed into an energy vector. Hydrogen thus presents enormous potential as clean and efficient energy, but its transportation, storage, delivery and end use pose significant challenges. Therefore, the horizon of this study, the argument of the hydrogen storage media studied in different configurations of action in the area of organic liquids that play their role in fuel cells is vogued. The use of hydrogen-carrying organic liquids (LOHCs) is addressed, as a priority, their efficiency and sustainability, and their applications and the current state of development. In addition, it analyzes recent research on the interaction, and projects future trends in the global and national market for these materials. It is essential to boost the research and development of a variety of hydrogen carriers. To achieve efficient and sustainable solutions in this sector, it is necessary that political authorities, technology companies, project managers and energy investors adopt a more active stance. Industry must also expand its participation in hydrogen transport and prepare for the technological advances that are to come.

Keywords: Sustainability; Hydrogen; Storage; Organic Liquids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dados de entrada	16
Figura 2. Comparação Energética	17
Figura 3. Evolução da demanda de Hidrogênio	18
Figura 4. Cadeia de valor do Hidrogênio	19
Figura 5. Tecnologias de armazenamento de Hidrogênio.....	20
Figura 6. Tecnologia LOHC	23
Figura 7. Conceito de transporte de hidrogênio via LOHC	38
Figura 8. Diagrama esquemático de um sistema EC-LOHC reciclável usando as reações eletro-redox	39
Figura 9. Densidade volumétrica de H ₂ (kg H ₂ /m ³) versus potencial eletro-redox (E ⁰ vs. SHE) para diferentes EC-LOHCs	41
Figura 10. Transporte de LOHCs	44
Figura 11. Operação célula combustível.....	46
Figura 12. Linhas de pesquisa	47
Figura 13. Memorando com os países	49
Figura 14. Supostos fatores de redução de custos das transportadoras ao longo da cadeia de valor, entre agora e 2035.....	51
Figura 15. Representação das conexões de palavras-chave by VOSviewer. 52	
Figura 16. Análise do desenvolvimento de publicações ao decorrer dos anos.....	53
Figura 17. Recorte Tabela via Excel	54
Figura 18. Protótipo de trajeto de malha de transporte em grande escala ..	57
Figura 19. Comparação do custo total de propriedade para transporte de Hidrogênio por arquétipo e transportador em 2025 [EUR/kg H ²].	58
Figura 20. Comparação do custo total de propriedade para transporte de Hidrogênio por arquétipo e transportador em 2035 [EUR/kg H ²].	58
Figura 21. Sistema Hydrogenious	65
Figura 22: Densidades máximas de potência de células de combustível com vários combustíveis e catalisadores de ânodo.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação das diferentes tecnologias de armazenamento de Hidrogênio.....	21
Tabela 2. Comparativa dos líquidos orgânicos.....	26
Tabela 3. Empresas líderes da tecnologia LOHCs.....	50
Tabela 4. Resumos dos estudos diante células combustíveis.....	65
Tabela 5. Eficiência dos estudos diante células combustíveis.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido Ascórbico
BZ/CHE	Benzeno/Ciclohexano
C₂H₅OH	Etanol
C₃CHO	Acetaldeído
CH₃CH₂OH	Álcool Etílico
C₆H₆	Benzeno
C₆H₁₂	Ciclohexano
C₇H₁₄	Metilciclohexano
C₁₀H₈	Naftaleno
C₁₀H₁₂	Tetralina
CC	Célula de Combustível
CH₃OH	Metanol
CO	Monóxido de Carbono
CO₂	Dióxido de Carbono
EC-LOHCs	Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio Eletroquímicos
H₂	Hidrogênio Molecular
H₂O	Água Molecular
HCOOH	Ácido Fórmico
IPA	Álcool Isopropílico
LA	Ácido Láctico
LOHCs	Líquidos Orgânicos Portadores de Hidrogênio
MOFs	Estruturas Metal-Orgânicas
NAP	Naphthalene (Naftaleno)
O₂	Oxigênio
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Pd	Paládio
Pt	Palatina
PSA	Pressure Swing Adsorption
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TCO	Custo Total de Propriedade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 METODOLOGIA	15
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 Explorando as Potencialidades dos Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHCs) através de reações catalíticas	17
4.1.1 Ácido Fórmico	27
4.1.2 Metanol	28
4.1.3 Benzeno/Ciclohexano	30
4.1.4 Naftaleno	32
4.1.5 Etanol	33
4.1.6 Metilciclohexano	35
4.2 Explorando as Potencialidades dos Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHCs) através de processos eletroquímicos	38
4.3 Transporte Terrestre	43
4.4 Incorporação em Sistemas de Células Combustíveis	45
4.5 Prospetando o Futuro: Análise do Atual Mercado, Desafios e Tendências ao longo Prazo	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Estudo de caso	56
5.2 Aplicações Reais	60
5.2.1 Escala laboratorial	60
5.2.2 Hydrogenious	61
5.3 Integração com Célula Combustível (CC)	63
6 CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1 INTRODUÇÃO

Junto com o desenvolvimento econômico e tecnológico, a Revolução Industrial foi acompanhada pelo aumento exponencial da emissão de gases tóxicos na atmosfera, entre outros problemas (Giannetti; Almeida; Bonilla, 2007). Ao decorrer da expansão das atividades econômicas e conseqüentemente desenvolvimento da própria sociedade em geral, aliada ao aumento da população mundial, houve inegavelmente a necessidade da expansão da capacidade do sistema de forma a atender toda demanda existente. Logo, pode-se inferir que grande parte do desenvolvimento ocorrido até o momento se deve, direta ou indiretamente, ao uso de combustíveis fósseis para se gerar energia.

Neste sentido, as pesquisas científicas em torno do Hidrogênio têm crescido significativamente nos últimos 10 anos (Abe *et al.*, 2019; Irena, 2020). Considerado uma das alternativas de fonte secundária de energia limpa, ele reduz o impacto ambiental e apresenta características particularmente atrativas em relação à sua atividade energética como combustível, além de não poder ser esgotado. Sua utilização de forma pura é altamente vantajosa como transportador de energia e está se tornando cada vez mais importante em diversas aplicações, especialmente na célula de combustível. O armazenamento de alta capacidade e eficiência energética para transporte são algumas das barreiras que estão sendo pesquisadas para o desenvolvimento e implementação da economia do Hidrogênio. No entanto, para a implementação do Hidrogênio, enfrentam-se desafios que precisam ser superados para sua adoção em larga escala, como questões de armazenamento, transporte, produção sustentável, custos, infraestrutura, regulamentação e integração com energias renováveis, os quais são de importância crítica.

Este trabalho visa apresentar as diversas literaturas que estão moldando os desafios enfrentados pelo uso do Hidrogênio no transporte e armazenamento. Muitos estudos estão sendo conduzidos para alcançar avanços na eficiência energética.

Pesquisas anteriores têm explorado extensivamente o problema de armazenamento e transporte de Hidrogênio. Revisões (Muthukumar *et al.*, 2023) apresentam métodos de armazenamento e discutem a viabilidade econômica da produção global de Hidrogênio. Por outro lado, Wul (2018) destaca as vantagens dos LOHCs, como menor impacto ambiental e custos reduzidos em comparação com formas liquefeitas de transporte de Hidrogênio.

Os trabalhos citados revelam lacunas significativas na pesquisa, especialmente no que se refere à eficiência e sustentabilidade dos processos de hidrogenação e desidrogenação dos LOHCs. O objetivo deste trabalho é preencher essas lacunas, fornecendo uma análise abrangente e atualizada sobre o uso de LOHCs no armazenamento de Hidrogênio.

Sistemas tradicionais de armazenamento de Hidrogênio, como compressão e liquefação, enfrentam desafios relacionados à segurança, eficiência e custos. Os LOHCs surgem como uma alternativa viável, proporcionando segurança aprimorada e facilidade de transporte. Segundo Modisha *et al.*, (2019), os LOHCs oferecem vantagens significativas, como alta capacidade de armazenamento e compatibilidade com infraestruturas de combustíveis fósseis existentes.

Ao analisar os sistemas existentes e destacar as vantagens dos LOHCs, este trabalho busca contribuir para a adoção mais ampla de tecnologias de Hidrogênio, promovendo um futuro energético mais sustentável e eficiente.

Diante da disponibilidade e quantidade de fontes de energia renovável, na preparação tecnológica das infraestruturas de suporte e nas políticas governamentais atuais, a produção de Hidrogênio verde é mais vantajosa em algumas regiões do mundo do que em outras. Potenciais técnicos para armazenamento de H₂ de forma líquida, os sistemas orgânicos de transporte de Hidrogênio (LOHC) são considerados como a opção mais interessante e viável. Considera-se que suas principais vantagens nessa utilização de armazenamento sejam a eficiência devido à superação dos desafios de baixa densidade volumétrica do Hidrogênio gasoso, o que facilita o transporte e a distribuição. Sua segurança é outro ponto atrativo para a utilização desse meio de transporte, pois o Hidrogênio torna-se estável e reduz os riscos de manuseio. Além disso, integra-se com a infraestrutura existente de combustíveis, o que facilita a implementação em sistemas já estabelecidos, como células a combustível.

É notável o crescimento de linhas de estudos no mundo do armazenamento de Hidrogênio líquido, por isso é crucial considerar algumas questões para a melhor viabilidade do mesmo, como perdas devido à ebulição, limitações de pressão máxima de operação e eficiência energética, ao projetar um sistema eficaz. Devem-se concretizar estruturas como pesquisa e desenvolvimento, colaborações e parcerias, regulamentações, projetos-piloto e promover a educação sobre os LOHCs. Além disso, enfrentar os desafios e propor soluções é fundamental para aumentar a

aceitação e adoção dessas tecnologias. Informar stakeholders e o público em geral pode ajudar a construir apoio e impulsionar o desenvolvimento dos LOHCs. Portanto, ao adotar uma abordagem colaborativa, inovadora e orientada para a ação, é possível superar esses desafios e avançar em direção a um futuro mais sustentável e eficiente em termos energéticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar a viabilidade de utilização de diferentes meios de armazenamento de Hidrogênio em Líquidos orgânicos.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica sobre os Líquidos Orgânicos Portadores de Hidrogênio (LOHCs), abordando suas aplicações, vantagens, desvantagens e considerando os aspectos essenciais.
- Destacar os métodos, condições, eficiência e aplicações dos processos de hidrogenação e desidrogenação, bem como seu estado atual de desenvolvimento avançado.
- Realizar uma revisão de estudos recentes para avaliar o panorama atual do mercado e examinar o uso de LOHCs e sua relação com Células de Combustível.
- Explorar cenários futuros para identificar oportunidades, desafios e tendências que moldarão o desenvolvimento a longo prazo do setor.

3 METODOLOGIA

Para a análise dos métodos, foi empregada uma abordagem baseada por uma tabela que se encontra nos resultados para uma observação mais clara e aprofundada dos fatos a serem examinados e apresentados, visando aprimorar o estudo.

O estudo teve um caráter descritivo com abordagem qualitativa, fundamentando-se em uma pesquisa bibliográfica conduzida de forma exploratória. A pesquisa foi baseada, principalmente, em materiais disponíveis em formato eletrônico, utilizando plataformas como Google Acadêmico, Scielo, ScienceDirect, ACS Publications, entre outras consideradas relevantes para o desenvolvimento do trabalho. A seleção dos artigos ocorreu de forma aleatória, empregando textos-chave inseridas nos campos de busca dessas plataformas, tais como “Transporte de Hidrogênio”, “LOHCs”, “Armazenamento de Hidrogênio”, “Células combustíveis” e “Integração de LOHCs em células combustíveis”.

Para sintetizar os dados coletados, foram criadas tabelas e figuras, facilitando a visualização das informações e a comparação entre diferentes métodos de armazenamento. Entre as ferramentas utilizadas, destaca-se o software de análise bibliométrica VOSviewer na qual quantifica e analisa a literatura científica, criando uma rede interconectada de palavras-chave, conforme Figura 1, composta por diversos elementos, agrupamentos temáticos (clusters) e conexões entre esses elementos.



Figura 1. Dados de entrada

Fonte: Autora, VOSviewer

A criação do mapa pode ser realizada por meio de três métodos: base de dados de rede, base de dados bibliográficos e texto. A seleção do campo multivalorado ocorreu por meio do desenvolvimento deste trabalho de conclusão. Dessa forma, o sistema realiza a análise da rede interconectada de palavras chave.

A segunda parte do desenvolvimento metodológico do trabalho de conclusão utilizou-se o método de revisão bibliográfica integrativa, onde possibilita a análise e síntese de pesquisa já publicadas sobre um tema específico, buscando integrar descobertas e perspectivas distintas. Esse tipo de revisão é essencial para compreender o estado da arte.

Este método foi adotado para abundância e análise de artigos científicos sobre o tema proposto. A escolha se justifica pela necessidade de reunir evidências empíricas e teóricas de diferentes estudos integrando-as. Com dados organizados no Excel, foi possível proceder à análise e síntese das informações de forma mais objetiva e precisa.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentadas as referências bibliográficas do trabalho bem como conceitos importantes para entendimento do trabalho e conclusão.

4.1 Explorando as Potencialidades dos Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHCs) através de reações catalíticas.

O Hidrogênio é uma adição confiável para a integração de energias renováveis, sendo um portador de energia promissor capaz de superar os desafios enfrentados pelos setores de energia convencional e renovável. Além disso, quando comparado a outros combustíveis, sejam eles de origem renovável ou não, o Hidrogênio sobressai às devido às suas notáveis vantagens em relação a sua densidade energética.

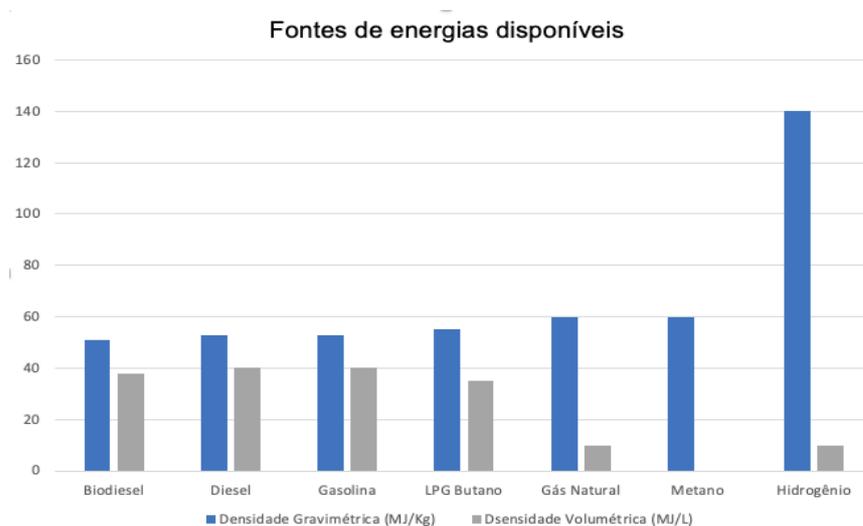


Figura 2. Comparação energética

Fonte: Adaptado EPE, 2019

Na Figura 2, com dados fornecidos pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), é exposto que os estudos são direcionados para o Hidrogênio, evidenciando sua alta densidade energética de 140 MJ/kg. Isso demonstra sua capacidade de armazenar grandes quantidades de energia por unidade de massa. Entretanto, a baixa densidade volumétrica do Hidrogênio, também representada no gráfico, revela os desafios relacionados ao seu armazenamento e transporte, especialmente em estado gasoso, o que ainda limita sua adoção em larga escala.

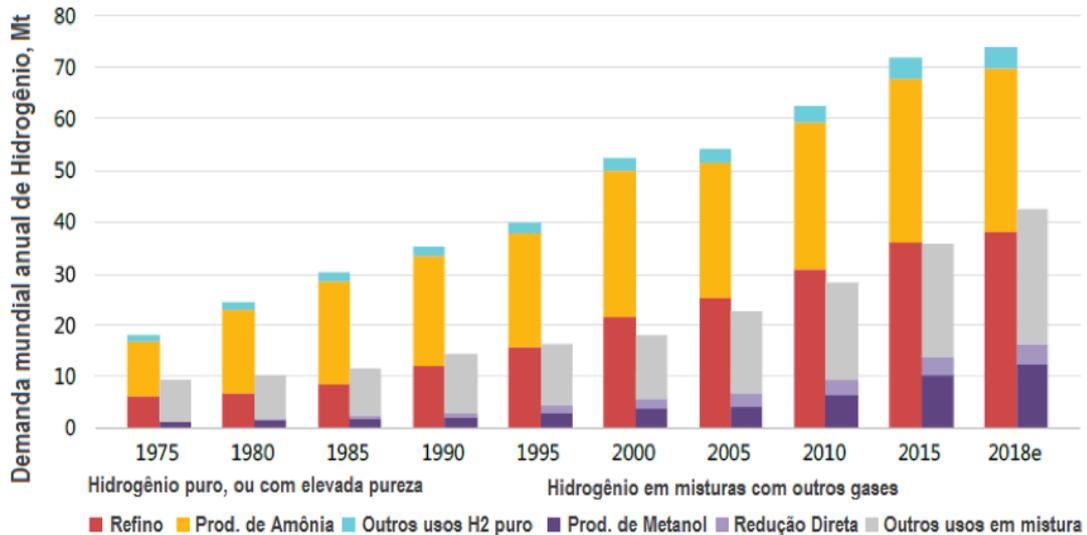


Figura 3. Evolução da demanda de Hidrogênio

Fonte: IEA, 2019a

A Figura 3, apresenta a mudança ao longo do tempo na procura por Hidrogênio em sua forma pura e quando combinado com outros gases, de acordo com as diferentes utilizações.

O êxito de uma fonte renovável de Hidrogênio está diretamente ligado à sustentabilidade de toda a cadeia de abastecimento do setor energético. É crucial contar como um certo grau de amortecimento em cada etapa da cadeia de suprimentos, desde os terminais de produção e distribuição de energia até os pontos de consumo final, que incluem indústrias, residências e outros setores diversos. Um sistema de armazenamento de Hidrogênio ideal deve apresentar altas densidades de energia tanto volumétrica quanto gravimétrica. Também é importante que seja aplicável em condições de temperatura e pressão operacionais padrão, garantindo segurança intrínseca e viabilidade econômica.

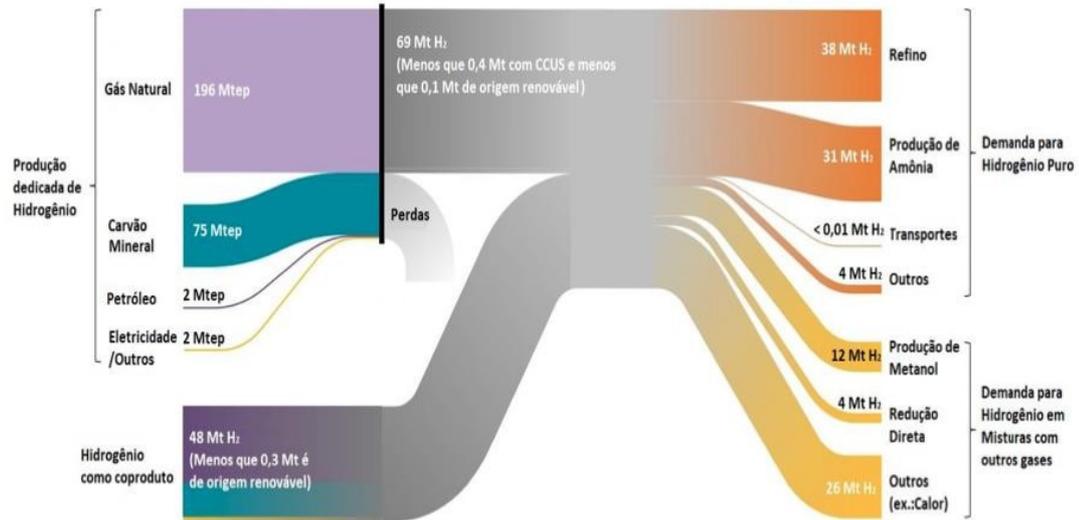


Figura 4. Cadeia de valor do Hidrogênio

Fonte: EPE, 2021

O Instituto Internacional de Energia, que fala sobre a conjuntura atual da cadeia de H₂, é ilustrada na Figura 4, onde são identificadas principais formas de produção e aplicações.

Diagrama de Sankey como chamado, mostra toda a cadeia de H₂, desde as fontes utilizadas para a produção e os respectivos volumes (esquerda) até as aplicações finais por quantidade demandada (direita).

Não existe uma solução unificada de armazenamento único para integração do Hidrogênio em uma série de setores.

O Hidrogênio requer diferentes sistemas de armazenamento, que variam de acordo com o componente da cadeia de suprimentos de energia e a aplicação final, visando atender demandas específicas, capacidade e condições de operação.

O êxito no desenvolvimento bem sucedido de soluções de armazenamento de Hidrogênio é essencial para a penetração do Hidrogênio em cada nível da cadeia de abastecimento de energia. Devido à grande variedade de opções possíveis de armazenamento de Hidrogênio, faz sentido organizá-las em categorias, porém encontrar o sistema de categorização ideal não é trivial, e que a maioria dos demais autores parece usar sistemas ligeiramente diferentes (Barthelemy, 2022).



Figura 5. Tecnologias de armazenamento de Hidrogênio

Fonte: Adaptada Andersson Gronkvist, 2019

A tecnologia de armazenamento de Hidrogênio são divididas em três categorias principais conforme a Figura 5.

- (1) O Hidrogênio pode ser armazenado como gás ou líquido em forma molecular pura, ligação química ou química a outros materiais;
- (2) Hidrogênio molecular pode ser adsorvido sobre ou dentro de um material, retido por ligações físicas Vander Waals relativamente fracas;
- (3) Hidrogênio atômico pode ser quimicamente ligado (absorvido).

Adicionalmente, é favorável categorizar as tecnologias de armazenamento com base em produtos químicos em duas subdivisões: hidretos metálicos, como Vanádio (V) ou Titânio (Ti) e hidretos químicos, que é representado pela Amônia (NH_3). Essa distinção é justificada pelo fato de que esses materiais possuem propriedades de armazenamento de Hidrogênio fundamentalmente diferentes, que se deve às propriedades químicas e estruturais de cada material o que afeta como o Hidrogênio é ligado. Em outros termos, nos hidretos metálicos o armazenamento é baseado na absorção e liberação física do Hidrogênio, enquanto hidretos químicos, o Hidrogênio é parte integrante da composição molecular. Conforme sugerido por sua nomenclatura, os hidretos metálicos consistem em átomos de metal nos quais o Hidrogênio pode estar ligado diretamente ao átomo metálico (hidretos metálicos elementares e hidretos) ou fazer parte de um íon complexo que se encontra ligado a um átomo de metal (hidretos metálicos complexos).

Os desafios relacionados ao armazenamento convencional de Hidrogênio, como tecnologias de compressão e liquefação, envolvem preocupações de segurança, baixa densidade de armazenamento, perdas por evaporação e custos relativamente altos.

Tabela 1. Comparação das diferentes tecnologias de armazenamento de Hidrogênio

Tecnologias		Armazenamento de Hidrogênio			
CH ₂	20 MPa	11 kg H ₂ /m ³	1) Maduro	1) Baixa capacidade volumétrica de armazenamento de hidrogênio	1) Cilindros comuns
	70 MPa	39 kg H ₂ /m ³	2) Estrutura Simples	2) Aumento dos riscos de segurança e dos custos de transporte à medida que a pressão aumenta	2) Tanques leves de armazenamento de hidrogênio de alta pressão
LH ₂	<-253 °C	70,8 kg H ₂ /m ³	3) Processo rápido	1) Altos requisitos de isolamento de vasos	1) Transporte de massa e de longa distância
			1) Alta capacidade de armazenamento de hidrogênio 2) Seguro	2) Alto consumo de energia no processo de liquefação	2) Propulsão criogênica de foguetes
LOHCs	Tolueno / Metilciclohexano	pH ₂ = 6,16% em peso, 47,4 kg H ₂ /m ³	1) Alta capacidade de armazenamento de hidrogênio	1) Alto consumo de energia para desidrogenação	1) Transporte transoceânico
	Dibenziltolueno / Peridrodibenzotolueno	pH ₂ = 6,2% em peso, 57 kg H ₂ /m ³	2) Ciclo fechado do carbono 3) Armazenamento e transporte de ciclo longo	2) Dificuldade em desenvolver catalisadores de desidrogenação 3) Ciclo de vida curto	2) Armazenamento em massa e Transporte
LAH ₂	NH ₃	pH ₂ = 17,8% em peso	Alta capacidade de armazenamento de hidrogênio	1) Alta toxicidade 2) Traços de amônia tendem a permanecer no gás hidrogênio	Membrana de troca de prótons células de combustível
MAH ₂	LiH	pH ₂ = 12,5% em peso	1) Alta capacidade de armazenamento volumétrico de hidrogênio	1) Falta de maturidade técnica	Estágio de pesquisa laboratorial
	MgH ₂	pH ₂ = 7,65% em peso	2) Seguro	2) Baixa eficiência de armazenamento e descarga de hidrogênio 3) Baixa densidade de armazenamento de hidrogênio por massa 4) Alto consumo de energia	
CMH ₂	Carvão ativado	pH ₂ = 3,8% em peso	Processo rápido	1) Facilmente influenciado pelas condições de reação e processos de preparação de material	Estágio de pesquisa laboratorial
	Nanotubos de carbono	pH ₂ = 6,5% em peso		2) A capacidade de armazenamento de hidrogênio está relacionada às condições criogênicas	

Fonte: Adaptado Chenyang Chu, 2023

As características, vantagens e desvantagens de vários tipos comuns das principais tecnologias de armazenamento de Hidrogênio existentes encontram na Tabela 1 (Chu, 2023).

Embora relativamente novo, o armazenamento de Hidrogênio através de moléculas químicas líquidas emergiu como uma abordagem promissora, graças a outras vantagens, como a reciclabilidade, grande capacidade de armazenamento de hidrogênio, o estado líquido em condições ambientais e a compatibilidade com a infraestrutura existente de armazenamento/transporte de combustíveis fósseis (Chu, 2023).

LOHCs, ou "Liquid Organic Hydrogen Carriers" (Transportadores Orgânicos de Hidrogênio Líquido), são compostos químicos que podem armazenar e transportar Hidrogênio de forma líquida. O conceito de LOHCs é baseado na capacidade de certos compostos orgânicos de absorver Hidrogênio durante um processo de hidrogenação e liberá-lo durante um processo de desidrogenação.

O armazenamento de Hidrogênio por meio de moléculas líquidas envolve duas etapas de reação reversíveis: hidrogenação de moléculas pobres em Hidrogênio e desidrogenação de moléculas ricas em Hidrogênio.

O sistema consiste em um par de compostos orgânicos, um com baixa concentração de Hidrogênio (LOHC-) e outro com alta concentração de Hidrogênio (LOHC+). O formato pobre em Hidrogênio das moléculas pode ser gasoso ou líquido (Abdin, 2021).

Um composto LOHC ideal não deve apenas ter um elevado teor de Hidrogênio, mas também satisfazer outros requisitos relativos à estabilidade, taxa de reação, custo, segurança, compatibilidade com a tecnologia e instalações existentes, e assim por diante (Modisha *et al.*, 2019).

O Hidrogênio é armazenado convertendo o (LOHC-) em (LOHC+) por meio de uma reação de hidrogenação catalítica. O Hidrogênio pode ser liberado posteriormente convertendo o (LOHC+) de volta em (LOHC-) por meio de uma reação de desidrogenação catalítica.

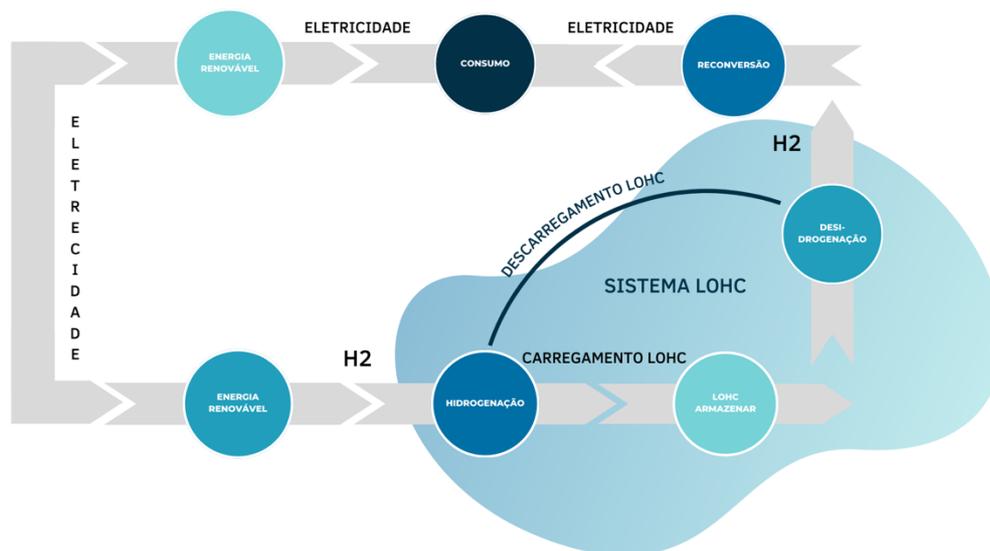


Figura 6. Tecnologia LOHC

Fonte: Autora

A Figura 6, ilustra como um sistema LOHC pode ser integrado a uma infraestrutura de energia existente.

Aqui estão as diretrizes para selecionar os LOHCs, catalisadores e condições de reação apropriados. Essas informações são fundamentadas nos estudos de diferentes grupos de pesquisa que introduziram os sistemas LOHC mais reconhecidos na literatura.

Um sistema LOHC de qualidade deve possuir o máximo possível das seguintes características:

- Baixo ponto de fusão ($<-30^{\circ}\text{C}$) de todos os compostos envolvidos;
- Alto ponto de ebulição ($>300^{\circ}\text{C}$) para simples purificação de Hidrogênio por condensação LOHC;
- Alta capacidade de armazenamento de Hidrogênio ($>56\text{ kg/m}^3$ ou $>6\%$ em peso);
- Baixo calor de dessorção ($42\text{-}54\text{ kJ/mol-H}_2$) para permitir o uso de temperaturas baixas no processo;
- Capacidade de sofrer hidrogenação e desidrogenação seletivas para longos ciclos de vida de carga e descarga;
- Compatibilidade com a infraestrutura atual para combustíveis; baixos custos de produção e boa disponibilidade técnica;

- Segurança toxicológica e ecotoxicológica durante transporte e uso (por exemplo, não classificado como “mercadorias perigosas”) (Alan Cooper, 2005).

No caso de LOHCs voláteis que podem induzir impurezas no Hidrogênio liberado, por métodos de purificação, como pressão, tecnologia de adsorção oscilante (PSA) equipada com hidro condensador de carbono poderiam ser integrados no sistema para fornecer Hidrogênio de alta pureza.

As principais vantagens inerentes ao uso dos LOHCs:

- Uso de infraestrutura existente
- Estabilidade e segurança
- Alta capacidade de armazenamento de hidrogênio
- Processo de hidrogenação e desidrogenação a temperaturas semelhantes
- Transporte eficiente
- Reversibilidade
- Menor impacto ambiental

Essas vantagens fazem dos LOHCs uma solução promissora para os desafios de armazenamento e transporte de Hidrogênio, especialmente em um contexto de crescente demanda por fontes de energia limpa (Michael Felderhoff, 2007)

Os LOHCs apresentam uma alta capacidade de armazenamento de Hidrogênio em relação ao seu volume e peso. Esse atributo permite uma densidade de energia mais elevada, o que se revela vantajoso para aplicações que demandam maior autonomia ou que necessitam de soluções de armazenamento em espaços limitados.

Essa oferece a liberação controlada de Hidrogênio a partir do líquido carreador de forma precisa e sob demanda, de acordo com as necessidades específicas do sistema ou aplicação em questão. Os processos de absorção e liberação de Hidrogênio pelos LOHCs são reversíveis, permitindo a repetição desses ciclos e possibilitando a reutilização do líquido carreador sem perda significativa de sua capacidade de armazenamento. Nas próximas seções deste estudo, serão apresentados os principais líquidos atualmente utilizados nos sistemas nesse tipo de tecnologia.

Além disso, essa tecnologia pode ser integrada de maneira eficiente às infraestruturas já existentes, como redes de dutos de combustíveis fósseis, refinarias ou instalações de armazenamento de petróleo, facilitando assim a transição para utilização de Hidrogênio em sistemas já estabelecidos e minimizando a necessidade de construir infraestruturas completamente novas. Essa abordagem versátil pode ser aplicada em diversos setores, incluindo transporte, geração de energia e indústria química, encontrando aplicações em células de combustível, sistemas de energia estacionários, veículos movidos a Hidrogênio e outras áreas que exigem armazenamento eficiente e seguro de Hidrogênio.

É essencial compreender como o armazenamento estacionário de Hidrogênio em grande escala baseado em LOHC pode ser uma das opções possíveis, numa base técnica e econômica, contra os atuais sistemas dominantes de armazenamento de Hidrogênio e outros importantes transportadores alternativos de Hidrogênio. Até agora, esta questão não foi abordada sistematicamente na literatura. Neste trabalho, ao realizar tais análises para LOHCs em comparação com os atuais sistemas de armazenamento de Hidrogênio, ilustraremos como os LOHCs são competitivos em grande escala como parte da transição para uma economia energética de baixas emissões. Existem várias revisões discutindo sobre as propriedades dos LOHCs (Modisha *et al.*, 2019).

Apesar da ampla variedade de líquidos orgânicos disponíveis para o armazenamento de Hidrogênio, esta revisão foca apenas em uma seleção específica. Além disso, os textos abordam os desafios associados ao armazenamento convencional de Hidrogênio, destacando preocupações de segurança, baixa densidade de armazenamento, perdas por evaporação e custos elevados. Introduz a alternativa de usar sistemas de transporte de Hidrogênio orgânico líquido (LOHC) como uma abordagem promissora para superar esses desafios. O sistema envolve dois compostos orgânicos, um com baixa concentração de Hidrogênio (LOHC-) e outro com alta concentração de Hidrogênio (LOHC+), oferecendo uma solução inovadora para o armazenamento e transporte eficiente de Hidrogênio.

As diversas literaturas oferecem uma visão abrangente sobre as diferentes abordagens e materiais para o armazenamento e transporte de Hidrogênio, destacando que não há uma solução única ideal para todas as situações, pois cada método e material apresenta suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2. Comparativa dos líquidos orgânicos

Líquido Orgânico	Fórmula Química	Ponto de Ebulição	Temperatura de Desidrogenação	Vantagens	Desvantagens
Ácido Fórmico	CH ₂ O ₂	100,8°C	entre 30°C e 120°C	Densidade Energética Relativamente; Alta Condições de Armazenamento e Transporte Seguras; Produção e Reabastecimento Versáteis	A conversão de ácido fórmico em hidrogênio e CO ₂ pode liberar hidrogênio com impurezas e exigir investimentos significativos em infraestrutura para produção, transporte e processamento.
Metanol	CH ₃ OH	64,7°C	entre 200°C e 300°C	Alta Densidade Energética; Conversão e Liberação de Hidrogênio; Aplicações Diretas	Necessita de catalisadores específicos que podem ser caros e vulneráveis a impurezas; É inflamável e tóxico; Depende de matérias-primas de origem fóssil.
Benzeno	C ₆ H ₆	80,1°C	entre 500°C e 600°C	O benzeno tem alta densidade de energia; É amplamente utilizado na indústria química e é relativamente estável para armazenamento e transporte de hidrogênio.	O benzeno é altamente tóxico e cancerígeno; Seu uso é estritamente regulamentado devido à sua toxicidade e reatividade, complicando a aplicação em sistemas de hidrogênio.
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	80,7°C	entre 300°C e 400°C	Pode ser hidrogenado e desidrogenado para liberar hidrogênio; É compatível com várias tecnologias e, quando usado em sistemas LOHCS, pode ser reciclado, minimizando o impacto ambiental.	Baixa capacidade de armazenamento de hidrogênio; Requer alta temperatura e pressão para liberação de hidrogênio; Desidrogenação demanda alta energia de ativação.
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	218°C	entre 300°C e 400°C	É estável e não reativo, facilitando seu armazenamento e manuseio; Pode ser regenerada após liberar hidrogênio, reduzindo custos e riscos associados ao hidrogênio puro.	É tóxico e sua produção e processamento para armazenamento não são economicamente viáveis ou estáveis comparados a alternativas mais eficientes.
Etanol	C ₂ H ₆ O	78,37°C	entre 300°C e 500°C	Produzido a partir de biomassa, é uma fonte renovável de hidrogênio que pode reduzir as emissões de carbono e ser eficiente na reforma quando utiliza catalisadores avançados.	Durante a reforma do Etanol, podem surgir subprodutos indesejáveis como CO, e a infraestrutura e custos adicionais para armazenamento e distribuição podem tornar o uso do etanol como carregador de hidrogênio caro e complexo.
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	101°C	entre 300°C e 400°C	É quimicamente estável, fácil de manusear e transportar, e tem um ponto de ebulição alto, reduzindo o risco de vazamentos e volatilização em comparação com o hidrogênio gasoso.	Pode ser complexo e caro devido a riscos de inflamabilidade, requisitos específicos de temperatura e pressão, e necessidade de catalisadores.

Fonte: Autora

A tabela 2, elaborada pela autora desta revisão, apresenta as principais comparações dos líquidos discutidos, escolhidos por sua relevância nas literaturas consultadas. É essencial compreender que o armazenamento estacionário de Hidrogênio em grande escala baseado em LOHC pode ser uma opção viável, tanto técnica quanto economicamente, em comparação aos sistemas dominantes e outros transportadores alternativos. Até o momento, essa questão não foi abordada sistematicamente na literatura, e este trabalho analisa os LOHCs como principais transportadores alternativos de Hidrogênio, evidenciando sua competitividade em grande escala na transição para uma economia energética de baixas emissões. (Andersson e Grönkvist, 2019).

4.1.1. Ácido Fórmico

Compostos Orgânicos Líquidos, como o ácido fórmico (HCOOH) pode ser utilizado para o armazenamento de Hidrogênio. O uso do mesmo pode ser considerado mais benéfico em relação aos materiais sólidos devido a maior facilidade em manuseio e transporte do composto. O HCOOH, importante produto do tratamento da biomassa é um material promissor quanto ao armazenamento de Hidrogênio, pois apresenta grande quantidade do elemento em sua composição, 4,4% e 12,6% em peso, respectivamente. Para a remoção do Hidrogênio, é necessário sintetizar o composto químico para que seja possível a liberação de H₂ (Onishi *et al.*, 2018).

O ácido fórmico, possui a menor capacidade de armazenamento de Hidrogênio, com 4,4% (em peso) em termos gravimétricos e 53 kg/m³ volumetricamente. Uma vantagem notável do ácido fórmico em questões diretas de armazenamento de Hidrogênio, é que sua desidrogenação, pode ser realizada sob condições muito brandas, inclusive em algumas situações à temperatura ambiente.

A produção de ácido fórmico por hidrogenação direta de CO₂, reaproveitando os produtos gerados na desidrogenação (CO₂ e H₂), torna-se atrativa quando o ácido fórmico é utilizado para armazenamento de Hidrogênio (Martin Grasmann, 2021). Esse processo consiste na formação de ácido fórmico a partir de dióxido de carbono e Hidrogênio, sendo uma abordagem relevante para seu uso como meio eficiente de armazenamento de Hidrogênio.

- Hidrogenação:

A hidrogenação é frequentemente realizada usando catalisadores homogêneos, que podem incluir metais nobres como ródio (Rh) ou Paládio (Pd) em soluções básicas. Catalisadores sólidos, como aqueles à base de cobre ou níquel, também podem ser utilizados.

Reação catalítica da hidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 20-100 bar
- Temperatura: 50-100°C

- Desidrogenação:

A desidrogenação do ácido fórmico pode ocorrer em condições relativamente brandas, e em alguns casos, até mesmo à temperatura ambiente, dependendo do catalisador utilizado. A reação é endotérmica e pode ser favorecida por altas temperaturas (Klerke, 2008).

Reação catalítica da desidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: Condições em pressões atmosféricas
- Temperatura: 30-120°C

4.1.2. Metanol

O metanol se destaca como um eficiente transportador de Hidrogênio, apresentando um alto teor de Hidrogênio (12,6% em peso) e custo baixo. No entanto, a reforma convencional de metanol-água requer altas temperaturas, o que demanda bastante energia e resulta em um subproduto concentrado (Le Heim, 2015). A densidade gravimétrica dos álcoois desidrogenados pode apresentar variações significativas, dependendo do tipo específico de álcool empregado. Esse valor teórico indica que,

em uma quantidade de 100 gramas de metanol, é possível armazenar aproximadamente 12,6 gramas de Hidrogênio (Malte Behrens e Marc Braço, 2012).

A estratégia mais debatida para a produção de metanol renovável é a hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂) (Goepfert, 2014). A liberação de Hidrogênio do metanol pode ser feita de várias maneiras: pela reação com água na reforma a vapor, pela reação com oxigênio na oxidação parcial, ou ainda pela termólise do metanol (decomposição) (Matle Behrens e Marc Braço, 2012).

O processo de hidrogenação e desidrogenação do metanol envolve reações químicas que permitem a conversão entre metanol (CH₃OH) e seus produtos, como Hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂). A hidrogenação do metanol refere-se à síntese de metanol a partir de dióxido de carbono e Hidrogênio, já a desidrogenação é o processo pelo qual o metanol é convertido em Hidrogênio e dióxido de carbono (Qi-Long Zhu, 2015)

- Hidrogenação:

Nas condições normalmente, a reação ocorre em temperaturas de 220 a 280°C e pressões entre 10 a 80 bar, utilizando catalisadores como Cu/ZnO/Al₂O₃. A energia da reação é exotérmica, o que significa que libera calor, e a produção de metanol pode ser realizada de forma eficiente se o calor gerado for bem aproveitado

Reação catalítica da hidrogenação a partir do dióxido de carbono:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 10-80 bar
- Temperatura: 220-280°C

- Desidrogenação:

As condições de reação geralmente requerem temperaturas em torno de 230 a 330°C e também utiliza um catalisador, frequentemente à base de cobre e óxido de zinco. A energia da desidrogenação é um processo endotérmico, o que significa que requer a adição de calor. A quantidade de calor necessária é a soma da entalpia de

desidrogenação e, se a desidrogenação ocorrer acima do ponto de ebulição do metanol, a entalpia de evaporação também deve ser considerada.

Reação catalítica da desidrogenação a partir do monóxido de carbono:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 1-5 bar
- Temperatura: 230-300°C

4.1.3. Benzeno/Ciclohexano

Entre os compostos do sistema Benzeno/Ciclohexano (BZ/CHE), possuem a estrutura mais simples e uma alta capacidade de armazenamento de Hidrogênio de 7,2% em peso. Vários catalisadores, incluindo metais do grupo Pt, Ni, Ni/Cu e Ni/Pt, foram estudados para desidrogenação de BZ/CHE, e descobriu-se que o desempenho do catalisador é uma função de múltiplos fatores, como composição do catalisador, materiais de suporte e condições de reação (Modisha *et al.*, 2019).

As desvantagens desse sistema incluem a alta toxicidade do BZ e a inflamabilidade do CHE. Além disso, o ponto de ebulição relativamente baixo do CHE (81°C) torna difícil separar o Hidrogênio produzido dos reagentes. O CHE possui uma capacidade de Hidrogênio de aproximadamente 7,19% em peso e é um líquido à temperatura ambiente. Entretanto, apresenta um baixo ponto de ebulição de 80,7 °C, o que torna desafiador o processo de liberação de Hidrogênio de alta qualidade.

A densidade gravimétrica do CHE para a desidrogenação varia de acordo com as condições específicas do processo, como temperatura, pressão e catalisador empregado. Em geral, estima-se que o cicloexano possa armazenar aproximadamente 6,5% em peso de Hidrogênio. Isso significa que, teoricamente, é possível armazenar cerca de 6,5 gramas de Hidrogênio para cada 100 gramas de cicloexano. No entanto, é importante destacar que a eficiência real da desidrogenação e a quantidade de Hidrogênio liberado do CHE podem variar dependendo das condições específicas de cada processo e das características do sistema utilizado.

A principal vantagem do ciclohexano é sua alta densidade de Hidrogênio, o que significa que é capaz de absorver e transportar uma quantidade significativa de Hidrogênio em relação ao seu volume e peso. Essa característica é vantajosa em termos de densidade de energia, pois permite armazenar uma quantidade considerável de Hidrogênio em um espaço relativamente reduzido. A estabilidade do ciclohexano torna o transporte do Hidrogênio mais fácil e seguro, especialmente quando comparado a outras opções de armazenamento. Outra vantagem é a reversibilidade da absorção e liberação de Hidrogênio, sob condições adequadas de temperatura e pressão. Dessa forma, o Hidrogênio pode ser liberado do ciclohexano quando necessário, fornecendo uma fonte controlada de Hidrogênio para utilização em aplicações como células de combustível. O ciclohexano apresenta ampla disponibilidade e um custo comparativamente baixo em relação a outros líquidos orgânicos carreadores de Hidrogênio, o que pode contribuir para a viabilidade econômica da tecnologia de armazenamento de Hidrogênio (Eblagon; Tam; Tsang, 2012).

É crucial levar em consideração diversos desafios e limitações associados ao uso do ciclohexano. Por exemplo, o processo de absorção e liberação de Hidrogênio pode requerer altas temperaturas e pressões, o que demanda sistemas robustos e eficientes de armazenamento e liberação. Além disso, pode ser necessário empregar catalisadores e implementar processos de regeneração do ciclohexano para garantir um desempenho adequado e prolongar a vida útil do líquido carreador.

- Hidrogenação

Este processo envolve a adição de Hidrogênio ao ciclohexano, geralmente na presença de um catalisador, para formar compostos como o ciclohexano. O principal aspecto a ser considerado na hidrogenação do benzeno é sua alta estabilidade térmica, o que exige condições específicas para se obter uma conversão eficiente.

Reação catalítica da desidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 30-50 bar
- Temperatura: 150-300°C

- Desidrogenação

A desidrogenação do ciclohexano é favorecida a altas temperaturas e baixas pressões. A termodinâmica do sistema LOHC, que envolve a conversão de ciclohexano em benzeno, mostra que a pressão mais baixa permite uma conversão mais completa, embora isso possa afetar a estabilidade do catalisador e favorecer reações secundárias (Kariya, 2003).

Reação catalítica da desidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 1-10 bar
- Temperatura: 200-300°C

4.1.4. Naftaleno

O Naftaleno (NAP) tem uma capacidade de armazenamento de Hidrogênio de até 7,3% em peso. A hidrogenação de NAP pode ser realizada utilizando catalisadores de Pt com suportes ácidos mesoporosos a 200-300°C (Albertazzi *et al.*, 2003).

Para a hidrogenação, a natureza ácida do suporte, que ajuda o Hidrogênio derramado a reagir com o NAP adsorvido, melhora significativamente o desempenho do catalisador (He *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2002).

Após a hidrogenação, a tetralina se forma como um intermediário antes do produto final decalina, com o material de suporte impactando a seletividade do produto.

Verificou-se que a taxa estacionária mais alta de evolução do Hidrogênio é alcançada com uma taxa de alimentação moderada de decalina (Hodoshima *et al.*, 2003).

O NAP e a decalina são produtos químicos seguros para aplicações LOHC, mas o ponto de fusão relativamente alto (80°C) do NAP custa energia extra para manter as moléculas no estado líquido (Eblagon *et al.*, 2012).

- Hidrogenação

A hidrogenação do naftaleno envolve a adição de Hidrogênio (H₂) ao naftaleno, que é um composto aromático. O produto da hidrogenação é o decalin (ou decalina), que é um cicloalqueno. A Platina é um catalisador comum para a hidrogenação de compostos aromáticos devido à sua alta atividade. Partículas finas baseadas em Pt (Platina) suportadas por carbono podem realizar a desidrogenação da decalina em torno de 280°C. Por conseguinte a hidrogenação geralmente ocorre sob pressão do Hidrogênio e a temperaturas moderadas, dependendo do catalisador utilizado.

Reação catalítica da hidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 10-50 atm.
- Temperatura: 200-300°C

- Desidrogenação

O processo ocorre de forma semelhante à hidrogenação, porém de maneira inversa, convertendo a decalina em naftaleno. Para que a desidrogenação seja iniciada, a decalina é submetida a temperaturas elevadas. No entanto, é crucial monitorar cuidadosamente essas condições térmicas, pois níveis excessivamente altos podem resultar em alterações indesejadas no composto ou na formação de subprodutos.

Reação catalítica da desidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 1-5 bar
- Temperatura: 300-400°C

4.1.5. Etanol

O etanol é outro candidato promissor para ser utilizado como um LOHC devido à sua alta produção de Hidrogênio, abundância, custo econômico e fácil acessibilidade

a partir de fontes renováveis. Anteriormente, a geração de Hidrogênio a partir do etanol já havia sido objeto de estudo. Devido à sua barreira de energia relativamente alta, o etanol apresenta um desafio significativo como substrato para a desidrogenação, exigindo a presença de um sistema catalítico estável. Embora os resultados obtidos até o momento sejam promissores, é necessário fazer avanços consideráveis na simplificação dos sistemas catalíticos, na melhoria da estabilidade e atividade para alcançar uma produção eficiente de Hidrogênio a partir do etanol, assim como ocorre com o metanol.

A densidade gravimétrica dos álcoois desidrogenados pode apresentar variações significativas, dependendo do tipo específico de álcool empregado. O etanol (C_2H_5OH), sua densidade gravimétrica em relação ao Hidrogênio é próxima de 9,5% em peso. Essa proporção sugere que, teoricamente, para cada 100 gramas de etanol, é possível armazenar em torno de 9,5 gramas de Hidrogênio. Essas variações na densidade gravimétrica ressaltam a importância de considerar o tipo específico de álcool utilizado ao avaliar a capacidade de armazenamento de Hidrogênio em uma determinada quantidade de líquido orgânico carreador de Hidrogênio (LOHC).

- Hidrogenação

A hidrogenação do etanol refere-se à adição de Hidrogênio ao etanol, resultando na formação de acetaldeído (C_2H_5OH). A temperatura de hidrogenação do etanol pode variar dependendo do catalisador utilizado e das condições específicas do processo. Em geral, a hidrogenação do etanol é realizada em temperaturas moderadas, que podem variar entre 100°C a 300°C.

Reação catalítica da hidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 20-100 bar
- Temperatura: 50-300°C

- Desidrogenação

A desidrogenação do etanol é o processo inverso, onde o etanol é convertido em acetaldeído (C_2H_4O) ou ácido acético ($C_2H_4O_2$), liberando Hidrogênio. A

desidrogenação geralmente requer temperaturas mais elevadas em comparação com a hidrogenação, e a presença de um catalisador é essencial.

Reação catalítica da desidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 20-100 bar
- Temperatura: 50-300°C

A eficiência e a seletividade das reações de hidrogenação e desidrogenação do etanol dependem do tipo de catalisador utilizado, das condições de reação e da pureza dos reagentes.

4.1.6. Metilciclohexano

O Metilciclohexano (MCH) é um líquido orgânico que demonstra a habilidade de incorporar Hidrogênio em sua estrutura molecular, resultando na formação de uma molécula conhecida como hidreto metilciclohexano hidratado (MCH₂) (Valérie Meille, 2021). Esse processo permite o armazenamento seguro e compacto de Hidrogênio, pois o MCH₂ é um líquido estável.

A tecnologia de MCH apresenta diversas vantagens, tais como alta densidade de energia, segurança durante o armazenamento e transporte, capacidade de distribuição em grande escala e sua alta densidade gravimétrica também dos principais atributos que se destacam na tecnologia, com um valor aproximado de 7,4% em peso.

No entanto, o MCH enfrenta uma série de desafios que estão intrinsecamente ligados a ela. Estes desafios incluem a necessidade de melhorar a eficiência dos processos de absorção e liberação de Hidrogênio, a dependência de catalisadores para facilitar as reações envolvidas, bem como a necessidade de regenerar o MCH a partir do MCH₂. Além disso, é crucial levar em consideração a disponibilidade e o custo do MCH como matéria-prima, pois isso pode afetar significativamente a viabilidade econômica e a escalabilidade dessa tecnologia (Zhu, 2021).

- Hidrogenação

As condições de reação, como temperatura e pressão, são cruciais para a eficiência da hidrogenação. A hidrogenação geralmente ocorre em temperaturas que variam de 100°C a 300°C, dependendo do catalisador, do sistema de reação e pressão do Hidrogênio, também é um fator importante. Pressões mais altas podem aumentar a taxa de reação e a conversão. A hidrogenação pode levar à formação de subprodutos indesejados, e a escolha do catalisador e das condições de reação é crucial para maximizar a seletividade. A desativação do catalisador pode ocorrer devido à formação de depósitos ou à sinterização, o que pode afetar a eficiência do processo.

Reação catalítica da hidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: 30-50 bar
- Temperatura: 100-300°C
- Desidrogenação

A desidrogenação do MCH, ou seja, o processo de extrair os átomos de Hidrogênio do MCH para produzir Hidrogênio molecular (H₂), assume um papel crucial nesse contexto. Essa etapa é quando se busca obter Hidrogênio para alimentar uma célula de combustível ou qualquer outra aplicação que demande a utilização desse gás valioso. Esse processo pode ser conduzido utilizando diferentes métodos. Um dos principais métodos é o processo catalítico, no qual um catalisador à base de metais, como Paládio (Pd) ou Platina (Pt), suportado em materiais porosos, é utilizado para facilitar a reação de desidrogenação. O MCH é aquecido na presença do catalisador, resultando na quebra das ligações entre o Hidrogênio e o carbono no MCH e na liberação de Hidrogênio molecular (H₂).

Reação catalítica da desidrogenação:



Condições de operação necessárias para o desempenho eficiente:

- Pressão: Perto da atmosférica.
- Temperatura: 300-400°C

Nos líquidos orgânicos anteriores, o processo de desidrogenação requer uma faixa de calor entre 50 e 240°C, dependendo da combinação específica do LOHC e do catalisador. Durante o processo de hidrogenação, ocorre a saturação das ligações duplas do LOHC com Hidrogênio. Esse processo é exotérmico e, geralmente, ocorre em condições de altas temperaturas e pressão. Inversamente, o Hidrogênio pode ser novamente liberado (idealmente em sua forma pura) por meio de uma evidência de desidrogenação endotérmica catalítica, que ocorre, normalmente, sob pressão atmosférica, conforme Figura 7. A quantidade de calor necessária varia entre 7% e 29% do menor valor de aquecimento do Hidrogênio.

Este calor necessário pode ser fornecido internamente através da queima parcial do Hidrogênio liberada ou externamente através de fontes de calor residual ambientais disponíveis. Já, por meio da hidrogenação, a densidade de energia volumétrica do Hidrogênio pode ser aumentada. Além disso, os LOHCs podem ser manipulados de forma semelhante a líquidos, como aqueles conhecidos da indústria petroquímica. Isso permite uma implementação gradual das cadeias de LOHC dentro da indústria existente baseada no petróleo bruto e oferece à respectiva indústria a oportunidade adicional de continuar usando sua infraestrutura dentro de uma economia baseada em herança.

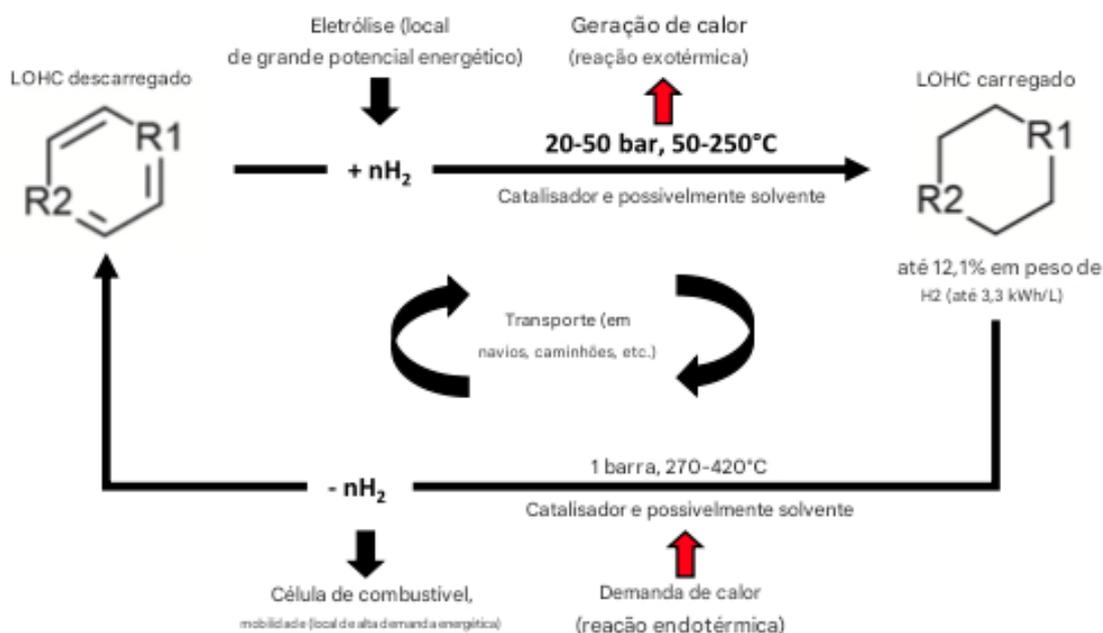


Figura 7. Conceito de transporte de hidrogênio via LOHC

Fonte: Niermann et al, 2021

4.2 Explorando as Potencialidades dos Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHCs) através de processos eletroquímicos.

O processo eletroquímico, envolve o uso de uma célula eletroquímica, como uma célula de combustível reversível.

Os Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio Eletroquímicos (e-LOHCs) são uma tecnologia emergente que combina as vantagens dos Transportadores Orgânicos de Hidrogênio Líquido (LOHCs) tradicionais com processos eletroquímicos para armazenamento e liberação de Hidrogênio. Em vez de depender de reações térmicas convencionais de hidrogenação e desidrogenação, os e-LOHCs utilizam processos eletroquímicos, que podem ocorrer em condições mais amenas de temperatura e pressão e têm potencial para uma eficiência energética mais elevada.

Em contraste, essa tecnologia de célula de combustível EC-LOHC direta possui uma vantagem notável, pois permite a reciclagem de combustíveis orgânicos sem a liberação de gás CO₂ durante o (des)carregamento de Hidrogênio do EC-LOHC. Especificamente, uma célula de combustível EC-LOHC direta é um sistema que gera eletricidade durante a desidrogenação (eletro-oxidação) do EC-LOHC e a reutiliza

para armazenamento de Hidrogênio por meio de hidrogenação reversível (eletro-redução) conforme ilustrado na Figura 8.

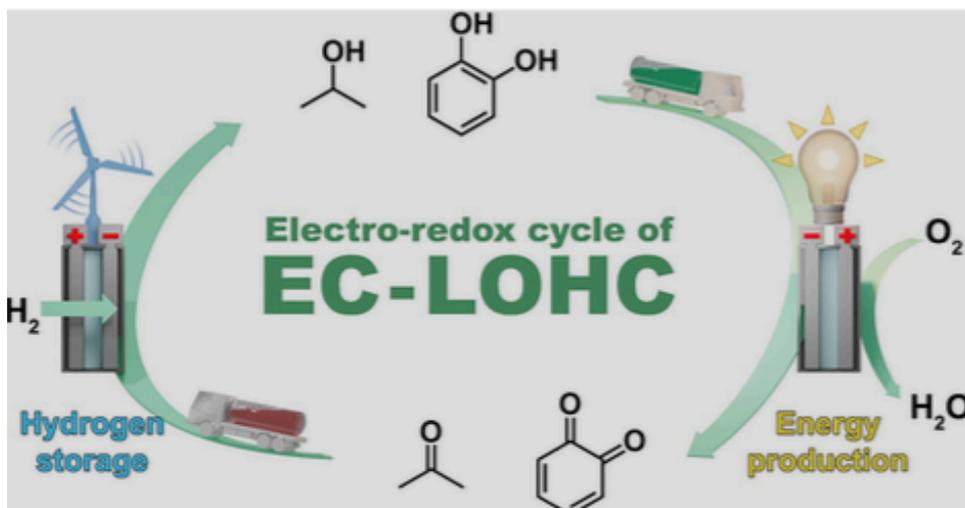


Figura 8. Diagrama esquemático de um sistema EC-LOHC ciclável usando as reações eletro-redox

Fonte: Cho, 2023

I. Funcionamento

No processo de hidrogenação eletroquímica, a molécula de LOHC desidrogenada é submetida a um fluxo de corrente elétrica em uma célula eletroquímica. Nesse ambiente, os prótons (H^+) e os elétrons (e^-) são fornecidos para que o Hidrogênio seja incorporado ao LOHC, formando uma molécula rica em Hidrogênio (Preuster, 2017).

II. Armazenamento do e-LOHC Hidrogenado

Após a hidrogenação, o e-LOHC rico em Hidrogênio pode ser armazenado em estado líquido e transportado de maneira segura. Esse armazenamento é uma vantagem, pois o Hidrogênio é altamente inflamável e difícil de armazenar de forma direta.

III. Desidrogenação Eletroquímica

No momento de utilização, o e-LOHC hidrogenado passa pelo processo de desidrogenação eletroquímica. Esse processo ocorre em uma célula eletroquímica que, ao aplicar corrente elétrica, libera o Hidrogênio na forma de H_2 gasoso.

Ao contrário dos processos térmicos, a desidrogenação eletroquímica pode ocorrer em temperaturas mais baixas e de maneira mais eficiente, pois não depende de grandes quantidades de calor para quebrar as ligações do Hidrogênio (Gianotti, 2018).

IV. Reciclagem do e-LOHC Desidrogenado

Após a liberação de Hidrogênio, o e-LOHC volta ao seu estado original e pode ser reutilizado em uma nova reação de hidrogenação eletroquímica, formando um ciclo contínuo de armazenamento e liberação de Hidrogênio (Pisoschi, 2014)

- Oportunidades específicas
- Segurança
- Temperatura e pressões baixas
- Reversibilidade
- Baixa emissão de poluentes
- Alta densidade energética
- Integração com fontes renováveis
- Aplicação flexível

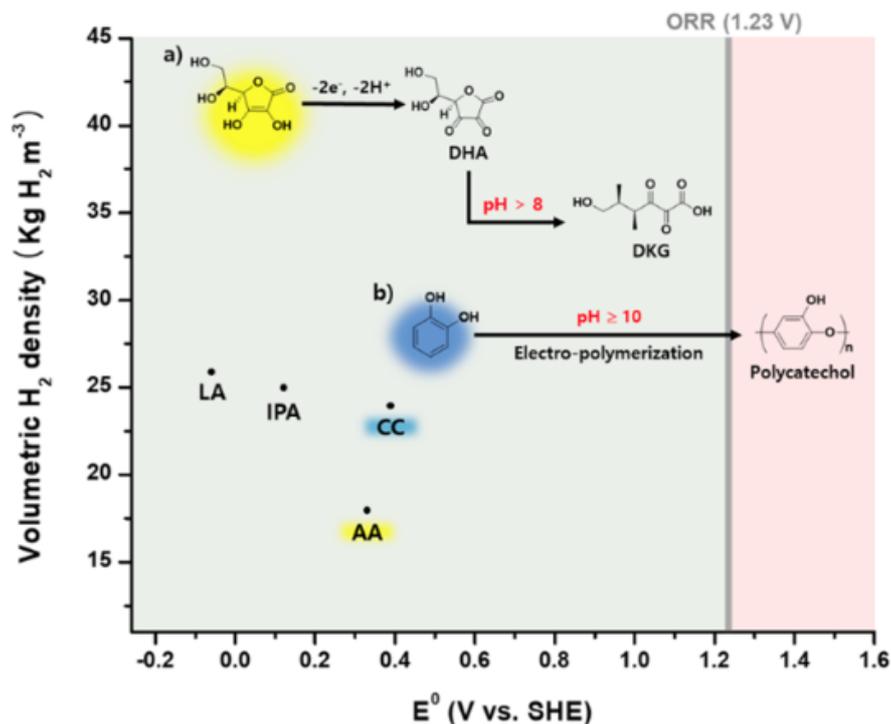


Figure 2. Plots of EC-LOHCs at E^0 (for electro-redox potential) versus volumetric H_2 density. The E^0 values were indicated based on the reported literature, and the corresponding potentials were converted to the SHE [lactic acid (LA): -0.06 V at PdNi/Ni foam electrode;¹⁹ isopropyl alcohol (IPA): 0.12 V;²⁰ ascorbic acid (AA): 0.33 V at microporous carbon/glassy carbon electrode;²¹ catechol (CC): 0.39 V at poly(niacinamide) modified glassy carbon electrode²²]. EC-LOHC system deactivation pathway: (a) irreversible electro-oxidation¹⁷ and (b) electro-polymerization.¹⁸

Figura 9. Densidade volumétrica de H_2 ($kg\ H_2/m^3$) versus potencial eletro-redox (E^0 vs. SHE) para diferentes EC-LOHCs

Fonte: Cho, 2023

A Figura 9, apresenta gráficos de EC-LOHCs (Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio Eletroquímicos) em função do potencial eletro-redox (E^0) versus a densidade volumétrica de H_2 . Os valores de E^0 foram indicados com base na literatura e os potenciais correspondentes foram convertidos para o Eletrodo de Hidrogênio Padrão (SHE). A figura destaca diferentes compostos, como ácido láctico (LA), álcool isopropílico (IPA), ácido ascórbico (AA), catecol (CC), e suas respectivas densidades de Hidrogênio volumétrico.

A legenda na parte inferior da figura fornece as seguintes informações: LA (ácido láctico): $-0,06$ V em elétrodo de espuma de Pd/Ni; IPA (álcool isopropílico): $0,12$ V; AA (ácido ascórbico): $0,33$ V em elétrodo de carbono microporoso/carbono vítreo; CC (catecol): $0,39$ V em elétrodo de carbono vítreo modificado com poliniacinamida. A figura também ilustra os caminhos de desativação do sistema EC-LOHC: (a) Desoxidação eletroquímica irreversível e (b) Eletropolimerização.

O eixo horizontal (E^0) representa o potencial eletroquímico dos diferentes compostos em relação ao SHE. Valores negativos indicam que o composto é um agente redutor mais forte, enquanto valores positivos indicam um agente oxidante mais forte. O eixo vertical mostra a densidade volumétrica de Hidrogênio dos compostos. Uma densidade volumétrica maior é desejável, pois indica uma maior quantidade de Hidrogênio armazenável por unidade de volume.

Compostos e suas propriedades são destacados como segue: Ácido Láctico (LA): Apresenta um potencial de $-0,06$ V, indicando que é um agente redutor. Sua densidade volumétrica de H_2 é relativamente baixa. Álcool Isopropílico (IPA): Com potencial de $0,12$ V, possui uma densidade volumétrica de Hidrogênio intermediária. Ácido Ascórbico (AA): Com potencial de $0,33$ V, sua densidade volumétrica também é intermediária. Catecol (CC): Com potencial de $0,39$ V, apresenta uma densidade volumétrica mais alta, tornando-o um candidato promissor para EC-LOHCs (Pisoschi, 2014).

A figura também mostra dois caminhos de desativação para os EC-LOHCs. A desoxidação eletroquímica irreversível (a) e a eletropolimerização (b), que são processos que podem afetar a eficiência e a durabilidade dos LOHCs (Cho, 2023).

Os EC-LOHCs são uma classe emergente de materiais para armazenamento de Hidrogênio, que utilizam processos eletroquímicos para a hidrogenação e desidrogenação. A eficiência desses sistemas depende de vários fatores, incluindo o potencial eletroquímico dos compostos utilizados e sua densidade volumétrica de Hidrogênio.

A eficiência eletroquímica é crucial, pois compostos com potenciais eletroquímicos adequados podem facilitar processos de hidrogenação e desidrogenação mais eficientes. Um potencial próximo ao zero em relação ao SHE é desejável para minimizar as perdas energéticas. A densidade volumétrica é crítica para aplicações práticas, pois determina a quantidade de Hidrogênio que pode ser armazenada em um volume fixo. Compostos como o catecol, com alta densidade volumétrica de Hidrogênio, são particularmente atraentes para aplicações industriais e de transporte.

A desativação do sistema é outro fator importante. A desativação irreversível e a eletropolimerização são processos que podem diminuir a eficiência dos LOHCs ao longo do tempo. A compreensão desses processos é essencial para o desenvolvimento de catalisadores mais robustos e estáveis. A Figura 9, ilustra de

forma clara a relação entre o potencial eletroquímico e a densidade volumétrica de Hidrogênio de vários compostos utilizados em EC-LOHCs. Essa relação é fundamental para avaliar a viabilidade e a eficiência desses compostos como soluções de armazenamento de Hidrogênio.

As diversas literaturas oferecem uma visão abrangente sobre as diferentes abordagens e materiais para o armazenamento e transporte de Hidrogênio, destacando que não existe uma solução única ideal para todas as situações. Cada método e material possui suas vantagens e desvantagens.

Em resumo, os LOHCs têm potencial como uma alternativa viável para o armazenamento de Hidrogênio, oferecendo vantagens significativas em termos de segurança, densidade de energia e transporte. No entanto, eles também enfrentam desafios relacionados aos processos químicos envolvidos e aos custos iniciais. A pesquisa continua a aprimorar essa tecnologia e superar suas limitações para torná-la uma opção mais competitiva no contexto da economia de Hidrogênio.

4.3 Transporte Terrestre

O transporte terrestre de Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHCs), refere-se ao uso de caminhões para transportar esses compostos que armazenam Hidrogênio, porém apresentam certas limitações e vantagens em comparação com outras tecnologias de transporte de Hidrogênio (WULF, 2018). O armazenamento e transporte de Hidrogênio em estado líquido, minimiza os riscos associados à manipulação de gases sob alta pressão. Além disso, a infraestrutura existente, originalmente projetada para o transporte de combustíveis fósseis, como redes de tubulações, caminhões e navios, pode ser utilizada para o transporte de LOHCs. Isso significa que o transporte terrestre de LOHCs pode aproveitar as instalações já disponíveis, resultando em uma implementação mais econômica e eficiente em comparação com o transporte de Hidrogênio comprimido ou liquefeito (Southall, 2022).

- **Impacto Ambiental**

No caso de uma demanda baixa de Hidrogênio (10 t/d) e uma distância de transporte alta (400 km), o transporte de LOHCs é considerado menos favorável do ponto de vista climático e em várias categorias de impacto ambiental, como

acidificação e eutrofização de águas. Isso se deve ao fato de que a produção de calor necessária para a desidrogenação e o transporte rodoviário contribuem significativamente para as emissões (WULF, 2018).

- Comparação Econômica

Apesar de suas desvantagens ambientais, sob uma perspectiva econômica, os LOHCs podem ser a solução mais otimizada para demandas pequenas e distâncias longas. Isso se deve à maior capacidade dos reboques de LOHC em comparação com o transporte de gás pressurizado, o que permite uma melhor utilização da infraestrutura de transporte (WULF, 2018).



Figura 10. Transporte de LOHCs

Fonte: H2 News, 2024

Na Figura 10, ilustra a simulação de como seria o ciclo completo do transporte de Hidrogênio utilizando LOHCs, utilizando o transporte terrestre. O processo se inicia com a geração de energia renovável, empregada na produção de Hidrogênio por eletrólise da água, realizada em tanques de produção. O Hidrogênio gerado é então armazenado em LOHCs por meio de hidrogenação. Caminhões-tanque identificados como "LOHC+" transportam o Hidrogênio armazenado para pontos de distribuição ou consumo. Após a liberação do Hidrogênio, os LOHCs descarregados são reutilizáveis, sendo transportados pelos caminhões "LOHC-" de volta ao ponto de produção para serem novamente abastecidos, dando continuidade ao ciclo (H2-NEWS).

4.4 Incorporação em Sistemas de Células Combustíveis

A tecnologia de LOHCs em células de combustível tem despertado interesse em âmbito mundial e vem sendo explorada como uma alternativa promissora para o armazenamento seguro e eficiente de Hidrogênio. Embora ainda esteja em estágios iniciais de desenvolvimento, essa tecnologia demonstra potencial para superar desafios associados ao armazenamento em forma gasosa ou em alta pressão, abrindo caminho para avanços significativos nessa área.

Hoje, apenas uma pequena quantidade do Hidrogênio produzido na Europa (convencional ou proveniente de energias renováveis) é transportada. Em vez disso, a maior parte é produzida no local do gás natural por razões de custo e logística. Mas os resultados de TCO mostram que o transporte de Hidrogênio de regiões não europeias abundantes em recursos renováveis e com baixos custos de produção de Hidrogênio pode ser economicamente atrativo até 2025. O mesmo se aplica ao transporte intraeuropeu. Na verdade, se não for possível produzir quantidades suficientes de Hidrogênio limpo no local ou se os custos de produção forem superiores a 4,0 EUR/kg, o transporte de Hidrogênio poderá ser a opção preferida.

A Estratégia do Hidrogênio da União Europeia, anunciada em 2020, visa mobilizar apoio e estimular o investimento para construir um ecossistema de Hidrogênio completo a partir de 2025 (Ministério de Minas e Energia, 2023). Presumindo que se concretize, o setor do transporte de Hidrogênio desenvolverá e fornecerá Hidrogênio limpo em quantidades crescentes. Estimamos, que estas atingirão mais de 800.000 toneladas a partir de 2025, inicialmente devido ao transporte intraeuropeu e depois cada vez mais a partir de importações de fora da UE. Após 2030, assumindo pressão regulamentar adicional sobre os setores emissores de CO₂, o Hidrogênio limpo transportado atingirá um nível de preços suficientemente competitivo para permitir que os grandes compradores industriais descarbonizem em grande escala, substituindo a produção no local por Hidrogênio limpo transportado.

As células de combustível têm se destacado como uma tecnologia promissora para a geração de energia limpa e eficiente. Esses dispositivos eletroquímicos utilizam o Hidrogênio (ou um combustível com alto teor de Hidrogênio) e oxigênio para produzir eletricidade. Existem diferentes tipos de células de combustível, classificados de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, o qual determina suas propriedades. A Figura

11, ilustra os diferentes mecanismos de operação das diversas categorias de células de combustível.

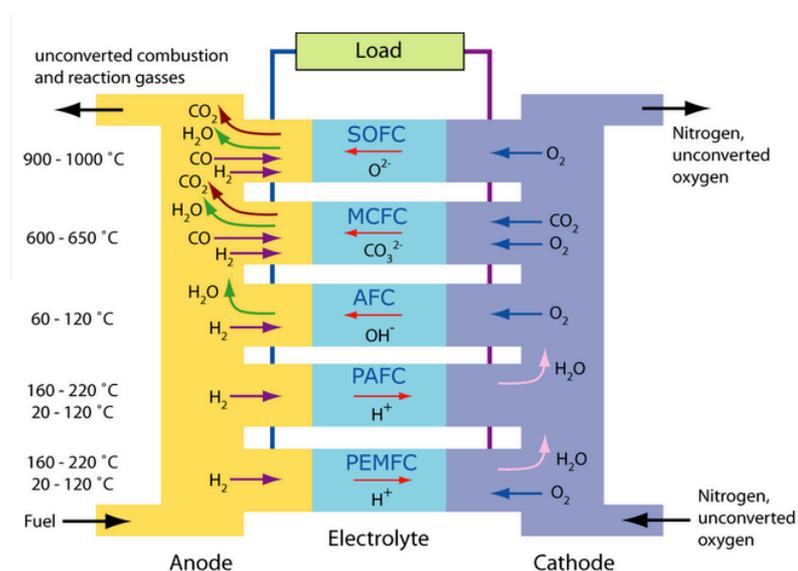


Figura 11. Operação célula combustível

Fonte: DoITPoMS, 2020

Ao introduzir a tecnologia de Hidrogênio e células de combustível, é possível converter o excesso de energia renovável em Hidrogênio, armazená-lo e usá-lo posteriormente para gerar eletricidade quando há demanda. Isso possibilita a integração de energias renováveis em diversos setores, substituindo o Hidrogênio cinza ou azul por Hidrogênio verde, em vez de depender dos combustíveis fósseis predominantes.

O conceito de um novo equipamento energético chamado Célula de Combustível começa a despertar um interesse cada vez maior na população em geral, deixando de ser um tema restrito à comunidade técnico-científica e empresarial. Este conceito vem sempre associado à crescente preocupação de preservação ambiental, a automóveis elétricos não poluidores e à geração distribuída de energia com maior eficiência. Porém, o conceito de células a combustível é bem mais abrangente, e se insere na chamada “Economia do Hidrogênio” (EPE, 2016).

4.5 Prospetando o Futuro: Análise do Atual Mercado, Desafios e Tendências ao Longo Prazo

Os LOHCs podem ser opções atraentes como transportadores de Hidrogênio em larga escala devido à compatibilidade com a infraestrutura de combustível líquido existente. Atualmente estima-se que três linhas de pesquisas são fundamentais para o excelente desempenho no desenvolvimento dos LOHC, conforme ilustrado na Figura 12, três áreas de pesquisa críticas na qual estimam-se garantir o sucesso e a competitividade futura deste campo.

Primeiramente, a pesquisa em materiais LOHC visa descobrir novas moléculas que demonstrem melhorias em eficiência energética, durabilidade, custo, segurança, entre outros aspectos, apesar da existência de alguns materiais já comercializados. Em segundo lugar, é crucial desenvolver catalisadores mais econômicos e amplamente disponíveis, como óxidos de metais de transição, que ofereçam desempenho comparável, devido à escassez de metais preciosos. O terceiro ponto crucial envolve a transição da escala laboratorial/protótipo para a produção em larga escala, bem como a integração com outros setores industriais (Krieger *et al.*, 2016).

É importante notar que esses desafios e marcos devem ser igualmente considerados nos processos de hidrogenação e desidrogenação.



Figura 12. Linhas de pesquisa
Fonte: Abdin, 2021.

O principal ponto na fase atual, para que possamos tomar em fase ativa as próximas etapas, relaciona-se diretamente aos custos. Com base nas considerações de custo e eficiência energética atualmente, o que precede indica que os LOHC podem ser uma das melhores opções para armazenar Hidrogênio em grande escala durante um longo período de tempo. No entanto, em comparação com o armazenamento densificado e os transportadores circulares, cujas tecnologias estão relativamente maduras, a abordagem LOHC ainda está na sua fase inicial.

Diversos países e entidades de pesquisa estão destinando recursos significativos para pesquisas e desenvolvimento de líquidos orgânicos carreadores de Hidrogênio (LOHCs) com o intuito de aplicá-los em células de combustível. Empresas e start-ups também estão ativamente engajadas nessa área, buscando avançar nas tecnologias de LOHC se levá-las a o mercado. Diversos países estão investindo fortemente nessa tecnologia para vencer esses desafios impostos.

Os Países Baixos possuem vantagens estratégicas importantes: contam com oleodutos e infraestruturas portuárias que podem reaproveitar, e um amplo potencial para armazenamento de Hidrogênio; já acolhe muitas iniciativas na produção e consumo de Hidrogênio renovável ou com baixo teor de carbono; e – o que é crucial – pode aproveitar a sua experiência como plataforma de sucesso para o gás natural. Estes são pontos fortes consideráveis que tornam os Países Baixos bem posicionados para vencer os seus concorrentes. Muitos terminais de tanques de graneis líquidos com capacidade de armazenamento significativa que oferecem uma oportunidade para transportadores de Hidrogênio orgânico líquido (LOHC) (Roland Berger, 2021).

Outros países, como Japão, Holanda, Estados Unidos, China e Coreia do Sul, também manifestam interesse e investem em pesquisas relacionadas à tecnologia de LOHC sem células de combustível. Essas nações reconhecem o potencial dos LOHCs como uma forma de superar desafios de armazenamento e logística do Hidrogênio, direcionando esforços e recursos para avançar nesse campo promissor (Roland Berger, 2021).

A Bélgica, por exemplo, está empenhada em avançar com projetos de grande escala voltados para a importação. A Alemanha também está se esforçando para assegurar o indispensável abastecimento por meio do estabelecimento de “Parcerias Energéticas” globais, enquanto impulsiona a promoção de sua tecnologia de Hidrogênio no exterior. A Alemanha se destaca nesse campo, dedicando-se intensamente a tecnologias de Hidrogênio e células de combustível. O governo

alemão tem promovido políticas e iniciativas para impulsionar o desenvolvimento de LOHCs e outras soluções de armazenamento de Hidrogênio. Além disso, universidades e institutos de pesquisa alemães têm conduzido estudos experimentos notáveis nessa área. A ilustração da Figura 13, nos mostra-se esse desenvolvimento sobre esses países.

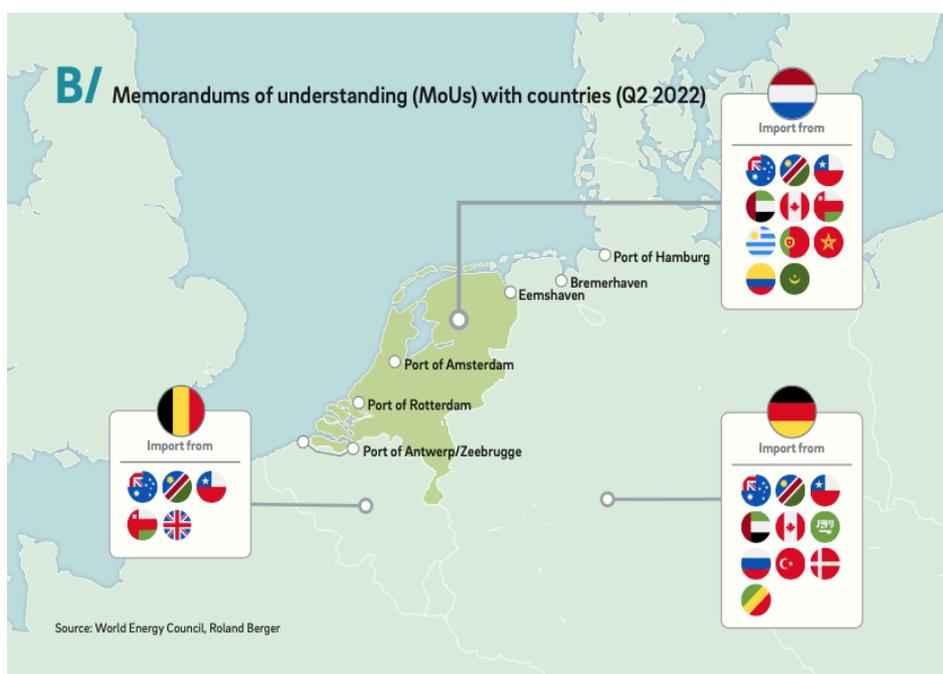


Figura 13. Memorando com os países

Fonte: Making the hydrogen market (Roland Berger, 2022).

Considerando uma visão macro, em âmbito mundial, as atividades de pesquisa concentram-se no aperfeiçoamento da eficiência do processo de absorção e liberação de Hidrogênio nos LOHCs, no desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes, na avaliação da segurança e viabilidade econômica desses sistemas, bem como na investigação de aplicações específicas em diversos setores, como transporte, energia renovável e indústria química.

A representação visual da Tabela 3 oferece uma síntese das empresas líderes e seus respectivos avanços até o momento no campo da tecnologia LOHC.

Tabela 3. Empresas líderes da tecnologia LOHCs

Companhia	Compostos de Hidrogenação	País	Foco do Desenvolvimento	Capacidade de Armazenamento
Hidrogenius	Dibenziltolueno	Alemanha	Logística	54Kg H ² em 1 ^m ² do tanque de LOHC
Chiyoda	Pertidrodibenzitolueno	Japão	Logística de Larga Escala	
Cooperation Hymertech	-	China	Produção de lohc	600 Kg H ² em 1 ^m ² LOHC
Areva	H ¹⁰ e H ¹⁸ Dibenziltolueno	Alemanha	Energia	1/de LOHC pode armazenar 2kwh de energia

Fonte: Muthukumar *et al.*, 2023.

Prevê-se também uma diminuição nos gastos de capital, bem como nos requisitos energéticos, ligados à transformação do Hidrogênio em estado líquido. No entanto, é provável que os efeitos sejam limitados na estrutura de valor dos portadores de carga de líquidos orgânicos (LOHC). Potenciais fatores de redução de custos ao longo da cadeia de valor são previstos até 2035. Um extrato da pesquisa conduzida pela Roland Berger sobre o assunto é apresentado. A Figura 14, analisa essa redução de custos associada.

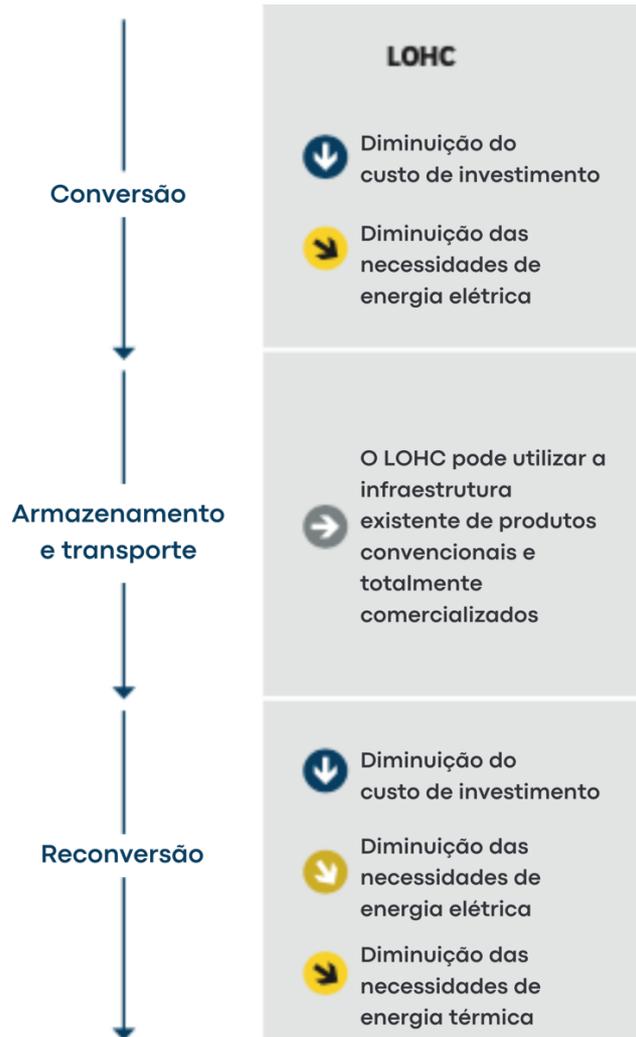


Figura 14. Supostos fatores de redução de custos das transportadoras ao longo da cadeia de valor, entre agora e 2035

Fonte: Adaptada de Hydrogen transportation (Roland Berger, 2021)

Entende-se que há uma queda significativa nos custos durante as fases de conversão e reconversão do Hidrogênio, pois ocorre especialmente nas áreas onde os custos são mais elevados, por outro lado mantemos os custos linearmente na infraestrutura atual dos sistemas convencionais e dos produtos comercializados durante a fase de armazenamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para adquirir uma compreensão aprofundada do conteúdo que foi apresentado, conduziu uma extensa análise de diversas publicações. Isso envolveu a criação de uma rede interconectada de palavras-chave, composta por numerosos elementos, agrupamentos temáticos (clusters) e conexões entre esses elementos.

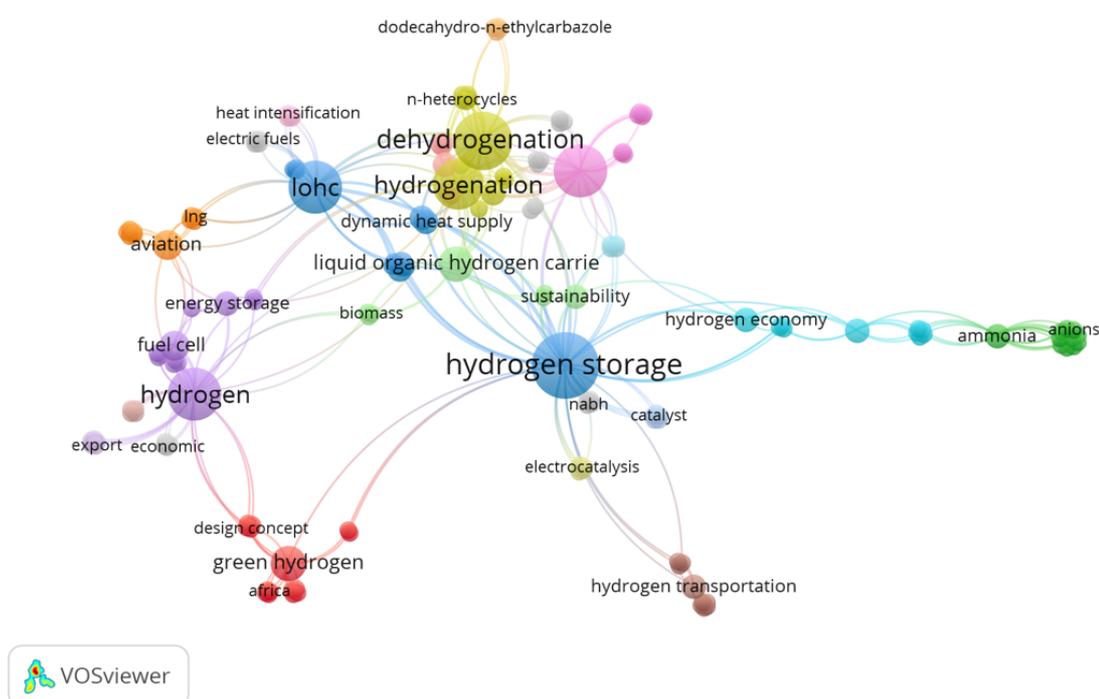


Figura 15. Representação das conexões de palavras-chave by VOSviewer
Fonte: Autora

A visualização dessa rede permite identificar informações valiosas, como as palavras-chave mais proeminentes (aquelas com esferas maiores), as interconexões entre essas palavras-chave (conexões entre esferas) e a tendência temporal relacionada a essas palavras-chave (cor das esferas).

Esta abordagem de análise de rede é uma ferramenta poderosa para pesquisadores, pois possibilita uma compreensão mais profunda do campo de estudo. Ela facilita a busca por estudos diretamente relacionados ao tópico de pesquisa em questão, além de identificar novas direções e áreas de pesquisa emergentes. Isso é fundamental para o progresso do conhecimento na área, ajudando os pesquisadores a encontrar pistas valiosas e a definir os próximos passos em suas investigações.

Conclui-se que este sistema de interconexões evidencia as principais palavras-chave predominantes nos arquivos de entrada, conforme Figura 15. Assim, os termos Armazenamento de Hidrogênio (Hydrogen Storage), Hidrogenação (Hydrogenation) e Desidrogenação (Dehydrogenation) destacam-se como os aspectos mais relevantes da pesquisa, estabelecendo o principal foco a ser exposto na revisão.

Uma outra análise importante que o sistema fornece, refere-se ao número de citações por ano, o que permite observar o crescimento do interesse pelo tema ao longo dos anos e a evolução das publicações científicas.



Figura 16. Análise do desenvolvimento de publicações ao decorrer dos anos
Fonte: Autora

Na Figura 16, observa-se que a primeira citação dentre as publicações selecionadas para essa referencia ocorreu no ano de 2012, o número de citações cresceu com o passar dos anos, atingindo o ápice de citações no ano de 2023 com 34,37% das publicações. Esses dados mostram, mais uma vez, que o interesse pelo assunto continua em expansão, o comprova a relevância deste trabalho para o estudo sobre Hidrogênio. Com isso, é possível compreender como o assunto tem sido abordado pela comunidade acadêmica e científica.

A revisão bibliográfica integrativa é um método que possibilita a análise e síntese de pesquisas já publicadas sobre um tema específico, buscando integrar descobertas e perspectivas distintas. Esse tipo de revisão é essencial para compreender o estado da arte.

TITLE	GOAL	ORGANIC LIQUID
The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers	O objetivo deste artigo é mostrar diferentes experimentos de como líquidos orgânicos se comportam no sistema de portadores de hidrogênio orgânico líquido	Cyclohexane–Benzene, Decalin–Naphthalene, Perhydro-N-ethylcarbazole–N-Ethylcarbazole, Perhydrodibenzyltoluene–Dibenzyltoluene.
Hydrogen Generation from s-Trioxane and Water Catalytic Reforming: A Solid Organic Hydrogen Carrier	Este artigo fala diretamente do s-trioxano na qual tem muitas vantagens em relação ao seu alto teor de hidrogênio. A hidrólise do s-trioxano tem muitos catalisadores que fazem a desidrogenação do formaldeído, rutênio tem grande potencial para s-trioxano ser aplicado em célula de combustível.	S-trioxane
Novel Catalysts for Dibenzyltoluene as a Potential Liquid Organic Hydrogen Carrier Use	Este artigo tem em voga os catalisadores heterogêneos usados para um sistema DBT como um transportador de hidrogênio orgânico líquido.	Sistema DBT/ Dibenziltolueno
Molecular dynamics study on the role of hydrogen bonds and interfacial heat transfer between diverse silica surfaces and organic liquids	Investiga o papel das ligações de hidrogênio e da transferência de calor interfacial entre diversas superfícies de sílica hidroxilada de silanol e líquidos orgânicos usando simulações de dinâmica molecular	Triacotane/triacotanol
Measurement of Hydrogen Solubility in Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers	Medir solubilidade do hidrogênio nos potenciais sistemas LOHC, utilizando o método de saturação isocórica estática.	Tolueno/Metilciclohexano, Dibenziltolueno/Peridro-dibenziltolueno e N-etilcarbazol/Peridro-N-etilcarbazol

Figura 17. Recorte Tabela via Excel

Fonte: Autora

Nesta pesquisa, uma revisão bibliográfica integrativa foi empregada para identificar, selecionar e organizar estudos relevantes ao tema de investigação. Esse processo seguiu uma série de etapas que incluíram a definição do problema de pesquisa, a formulação dos critérios de inclusão e exclusão de estudos, a busca em bases de dados científicos e a avaliação crítica dos artigos selecionados.

Para auxiliar na organização e análise dos dados extraídos dos artigos, foi utilizado o software Microsoft Excel. O uso do Excel permitiu centralizar artigos revisados, como banco de dados. A utilização desta ferramenta de apoio à revisão integrativa trouxe agilidade e precisão ao processo de análise, garantindo que todas as informações relevantes fossem consideradas de forma estruturada, conforme Figura 17. Dessa forma, o suporte do Excel contribuiu para uma análise abrangente e detalhada da literatura, fornecendo uma base sólida para o desenvolvimento dos principais líquidos orgânicos discutidos, como suas características e demais desenvolvimentos de cada líquido em questão.

Dessa forma, foi possível entender como a comunidade acadêmica e científica tem explorado o tema, com o Hidrogênio sendo destacado como um elemento central nas questões de energia renovável. Ele tem o potencial de desempenhar um papel crucial no atendimento às demandas globais de energia, alinhando-se às regulamentações ambientais e enfrentando os diversos desafios associados à sua implementação.

As emissões da produção e uso de hidrogênio como combustível tornam-se dependentes não do tipo de uso ou da tecnologia de produção, mas das fontes primárias que estão sendo utilizadas para gerar o hidrogênio (Walker *et al.*, 2015).

Os resultados dos estudos considerados mostram que, com relação às questões técnicas, há uma variabilidade significativa nos impactos ambientais e econômicos, dada pelos limites do sistema selecionado, pelos usuários finais e pelo combustível utilizado pelos sistemas e, com relação às questões metodológicas, limites do sistema, tipo de dados selecionados, ou externalidades ambientais modelo.

Este estudo teve como objetivo desenvolver uma revisão da literatura com abordagem bibliométrica. Os resultados bibliométricos mostram que o assunto é extremamente atual com diversas oportunidades de estudos, sendo inclusive

publicados em importantes periódicos internacionais como: *o Energy & Environmental Science*, *o Renewable and Sustainable Energy Reviews*, e *o Energy Conversion and Management*.

As análises sistemáticas indicam que se tem desenvolvido para comparar o desempenho ambiental do hidrogênio renovável, tanto em relação ao combustível fóssil, quanto ao hidrogênio obtido de fontes não renováveis e os resultados mostram resultados bem satisfatórios do desempenho do hidrogênio renovável, mas o esgotamento de metais e os impactos da ecotoxicidade desse tipo de hidrogênio e seus custos relacionados diante tecnologias, merecem mais atenção. Além disso, sugere-se que ainda precisam ser elaborados mais estudos utilizando dados completos e confiáveis, que representem adequadamente o sistema analisado.

Além de analisar os prós e contras práticos dos transportadores de Hidrogênio, esta revisão também realiza uma comparação do custo total de propriedade (TCO) das três tecnologias.

5.1. Estudos de caso

Foram utilizados estudos em larga escala, um desses modelos estima o TCO até 2025, considerando quatro cenários distintos que envolvem diferentes rotas, distâncias, modos de transporte e escalas. É importante ressaltar que, no cenário de grande escala, é dada uma atenção especial a aspectos qualificados neste projeto. Foram realizados testes das tecnologias em cada um dos quatro arquétipos e comparadas, assegurando condições de concorrência justas. No arquétipo, o Custo Total de Propriedade (TCO) inclui os custos de todo o processo subsequente: conversão - armazenamento - transporte (através de diferentes modais) - armazenamento - reconversão. O transporte porto a porto em larga escala é um cenário que contempla o transporte de Hidrogênio a partir de grandes unidades de conversão no Oriente Médio, com capacidade de produção de Hidrogênio de 200 toneladas por dia (tpd) por transportador. O transporte é realizado por navio do Golfo Pérsico até Rotterdam. Ambos os portos são assumidos como tendo instalações de armazenamento em larga escala. A descarga e reconversão do transportador ocorrem no porto de Rotterdam, com capacidade de 100 tpd.

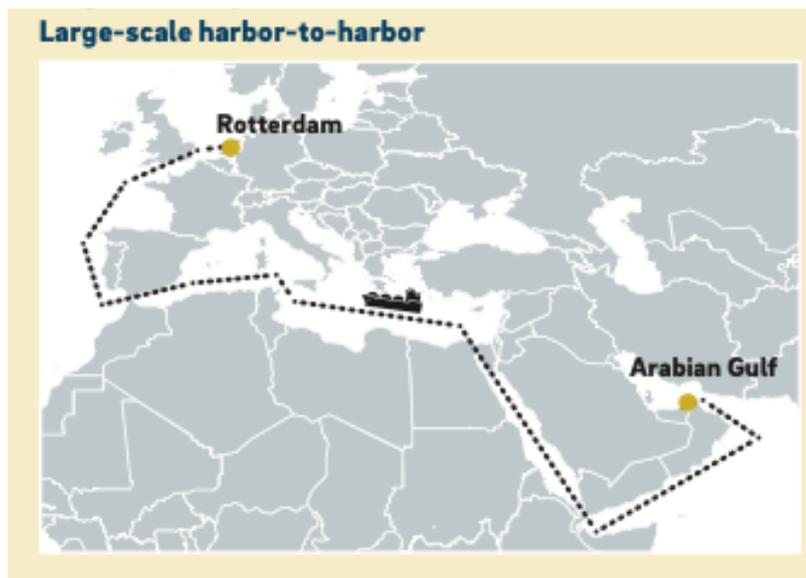


Figura 18. Protótipo de trajeto de malha de transporte em grande escala
Fonte: Hydrogen transportation (Roland Berger, 2021)

Os Líquidos Orgânicos de Hidrogênio e Carbono (LOHCs) apresentam um custo total de propriedade (TCO) na faixa de 2,2 a 2,3 euros por quilograma de Hidrogênio, o que os torna uma opção mais econômica. No entanto, os elevados volumes de transporte requeridos para armazenar e transportar o Hidrogênio utilizando LOHCs, juntamente com as longas distâncias envolvidas, contribuem para o aumento das despesas de capital.

Elaborou-se um modelo para calcular o Custo Total de Propriedade (TCO) até 2025, baseado em quatro cenários distintos que abrangem diversas rotas, distâncias, modos de transporte e escalas. As tecnologias foram avaliadas em cada um desses cenários e comparadas para assegurar condições de competição justas (Roland Berger, 2021).

Aqui é evidenciado o claro avanço do LOHC na corrida pelo transporte de Hidrogênio. São apresentados dois cenários: o atual e as expectativas para o futuro.

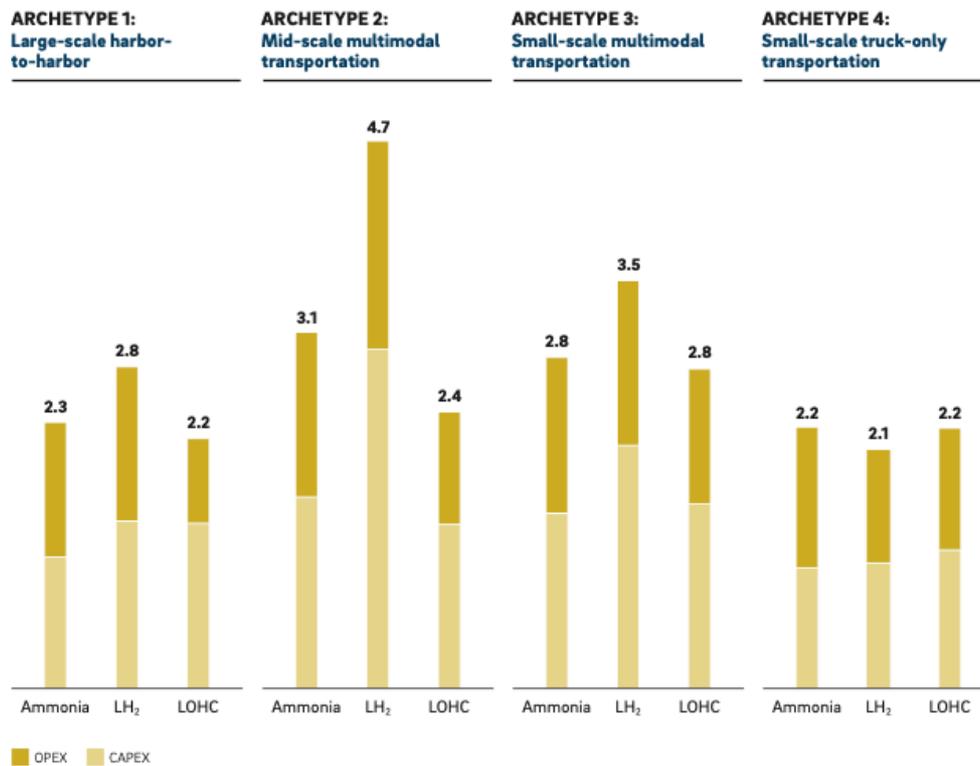


Figura 19. Comparação do custo total de propriedade para transporte de Hidrogênio por arquétipo e transportador em 2025 [EUR/kg H²].
Fonte: Hydrogen transportation (Roland Berger, 2021)

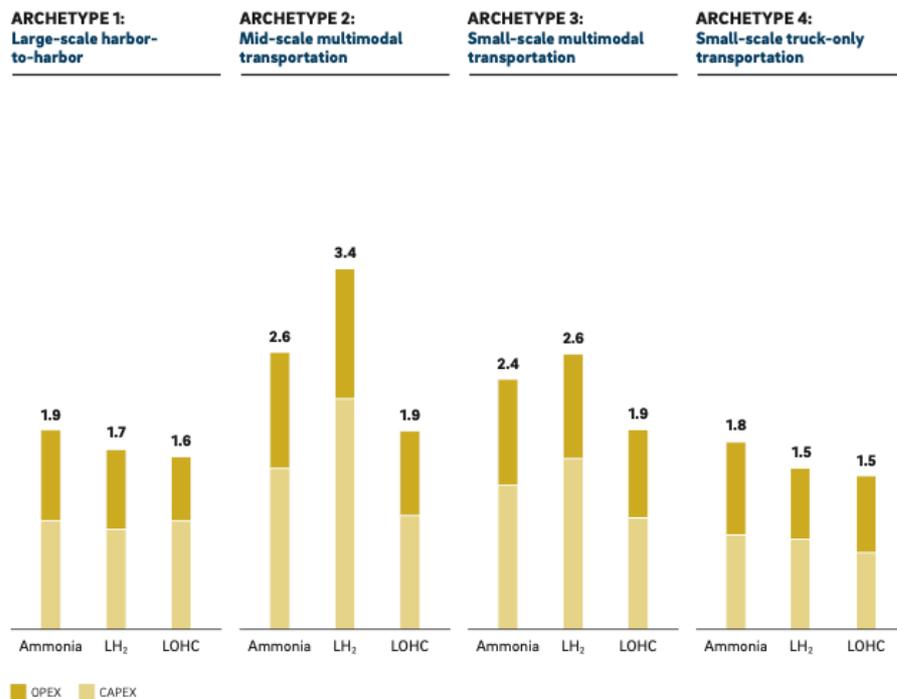


Figura 20. Comparação do custo total de propriedade para transporte de Hidrogênio por arquétipo e transportador em 2035 [EUR/kg H²].
Fonte: Hydrogen transportation (Roland Berger 2021)

Supondo um rápido crescimento no mercado de transporte de Hidrogênio, todas as empresas de transporte devem enfrentar reduções significativas nos custos ao longo das próximas décadas. É provável que haja melhorias substanciais nos custos da tecnologia relativamente nova de LOHC, à medida que os benefícios da escala e do aprendizado se tornarem evidentes. Uma combinação de aumento na produção de equipamentos, economias de escala para instalações maiores, diminuição nos custos da substância transportadora e avanços tecnológicos em termos de materiais, eficiência das instalações e padronização para instalações de hidrogenação e desidrogenação é promissora.

É possível que o custo final do Hidrogênio para importações em grande escala para Roterdão caia para 2,6 EUR/kg até 2035 (em comparação com 4,2 EUR/kg em 2025), considerando custos de produção de 1,0 EUR/kg. Com a crescente importância no setor de Hidrogênio renovável, é essencial que novos estudos sejam realizados para explorar sua aplicação em setores específicos, como transporte e indústria, além de tipos específicos de produção de Hidrogênio renovável, como as tecnologias eletrolíticas. Esses estudos podem fornecer insights valiosos sobre o impacto ambiental dessas atividades e ajudar a orientar políticas públicas e estratégias de negócios para uma transição sustentável.

Apesar do crescente interesse global na implementação de sistemas de armazenamento de Hidrogênio líquido, existem vários desafios que precisam ser cuidadosamente considerados para garantir a eficácia do projeto. Esses desafios incluem a capacidade de armazenamento eficiente, eficácia de absorção reversibilidade do processo, segurança operacional, escalabilidade do sistema e sustentabilidade ambiental. Portanto, a seleção de uma técnica adequada de liquefação do Hidrogênio deve levar em conta as necessidades específicas de projeto e as condições de operação.

No entanto, também existem desafios associados ao uso de LOHCs, incluindo a necessidade de desenvolver catalisadores mais eficientes e econômicos, bem como otimizar as condições operacionais para maximizar a eficiência dos processos de hidrogenação e desidrogenação. A pesquisa contínua e o desenvolvimento tecnológico são essenciais para superar esses desafios e tornar os LOHCs uma solução viável para o armazenamento de Hidrogênio em larga escala.

5.2 Aplicações Reais

Os Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHCs) têm diversas aplicações promissoras em setores industriais, especialmente no armazenamento de energia em edifícios e na logística de Hidrogênio. Essas aplicações destacam a versatilidade e a eficiência dos LOHCs como uma solução viável para desafios energéticos contemporâneos.

5.2.1. Escala laboratorial

Uma das aplicações mais significativas dos LOHCs é no armazenamento de energia em edifícios residenciais e comerciais. Sistemas de armazenamento de energia baseados em LOHCs podem ser utilizados para armazenar o excesso de energia gerado por fontes renováveis, como a solar e a eólica, durante períodos de alta produção. Essa energia pode ser posteriormente liberada quando a demanda é alta ou a produção é baixa, garantindo um fornecimento de energia constante e confiável.

Estudos como "Energy storage in residential and commercial buildings via Liquid Organic Hydrogen Carriers" (Teichmann, 2011) destacam a viabilidade do uso de LOHCs para essa finalidade. Esses sistemas são capazes de armazenar grandes quantidades de energia de forma segura e eficiente, aproveitando a alta densidade de armazenamento dos LOHCs. Além disso, a compatibilidade dos LOHCs com a infraestrutura de combustíveis fósseis existente facilita a sua implementação em sistemas de energia já operacionais, reduzindo os custos e a complexidade da transição para tecnologias de armazenamento de Hidrogênio.

No setor de logística, os LOHCs podem ser usados para transportar Hidrogênio de forma segura e eficiente. A natureza líquida dos LOHCs permite que eles sejam manuseados e transportados utilizando a infraestrutura existente de transporte de líquidos, como dutos, caminhões-tanque e navios-tanque. Isso reduz significativamente os riscos associados ao transporte de Hidrogênio gasoso ou comprimido, que requer condições de alta pressão e temperatura. Preuster; Papp; Wasserscheid (2017) apresentam casos reais de uso de LOHCs em projetos industriais, demonstrando a praticidade e a eficiência desses sistemas.

A integração de LOHCs com a tecnologia de pirólise de biomassa é uma área emergente que apresenta tanto oportunidades quanto desafios técnicos. A pirólise de biomassa envolve a decomposição térmica de matéria orgânica na ausência de oxigênio para produzir bio-óleo, biochar e gases combustíveis. Integrar LOHCs a esse processo pode potencialmente melhorar a eficiência e a sustentabilidade da produção de Hidrogênio (Ferlin, 2021).

No entanto, a integração de LOHCs com pirólise de biomassa enfrenta vários desafios técnicos. Um dos principais desafios é a inativação dos catalisadores utilizados nos processos de hidrogenação e desidrogenação. Isso ocorre devido à cobertura dos sítios ativos dos catalisadores por coque, bloqueio de canais e aglomeração de metais ativos. Esses problemas podem diminuir significativamente a eficiência e a durabilidade dos catalisadores, comprometendo o desempenho geral do sistema.

A integração com a pirólise de biomassa pode envolver a combinação de processos catalíticos avançados para maximizar a produção de Hidrogênio e minimizar a formação de subprodutos indesejados. A pesquisa contínua nesta área é crucial para desenvolver soluções tecnológicas que possam ser aplicadas em escala industrial.

5.2.2. Hydrogenious

A empresa concentra-se no transporte de Hidrogênio, desenvolvendo cadeias globais de suprimentos de LOHC para Hidrogênio verde, desde a produção até os mercados consumidores ao redor do mundo. A rede de LOHC projetada pela empresa permite o transporte seguro e eficiente de Hidrogênio verde até os consumidores finais, utilizando a infraestrutura já existente para combustíveis fósseis. Para isso, a empresa está criando soluções logísticas que abranjam todos os modos de transporte de LOHC, com o objetivo de estabelecer uma entrega multicanal. Atualmente, a prioridade é implementar uma infraestrutura de LOHC em grande escala, com um sistema de porto a porto que possibilite a distribuição subsequente. A Hydrogenious utiliza benziltolueno como LOHC, um material que pode substituir os líquidos energéticos convencionais: ao ser ligado ao LOHC, o Hidrogênio pode ser armazenado em condições ambientais, sem a necessidade de tanques pressurizados ou sistemas criogênicos. O benziltolueno também possui características importantes, como ser retardante de chamas, não explosivo e apresentar baixo risco. A empresa

utiliza a tecnologia que liga o Hidrogênio molecular a um óleo térmico, tornando-o muito seguro e muito fácil de transportar. A Figura 21, demonstra o sistema utilizado pela empresa.

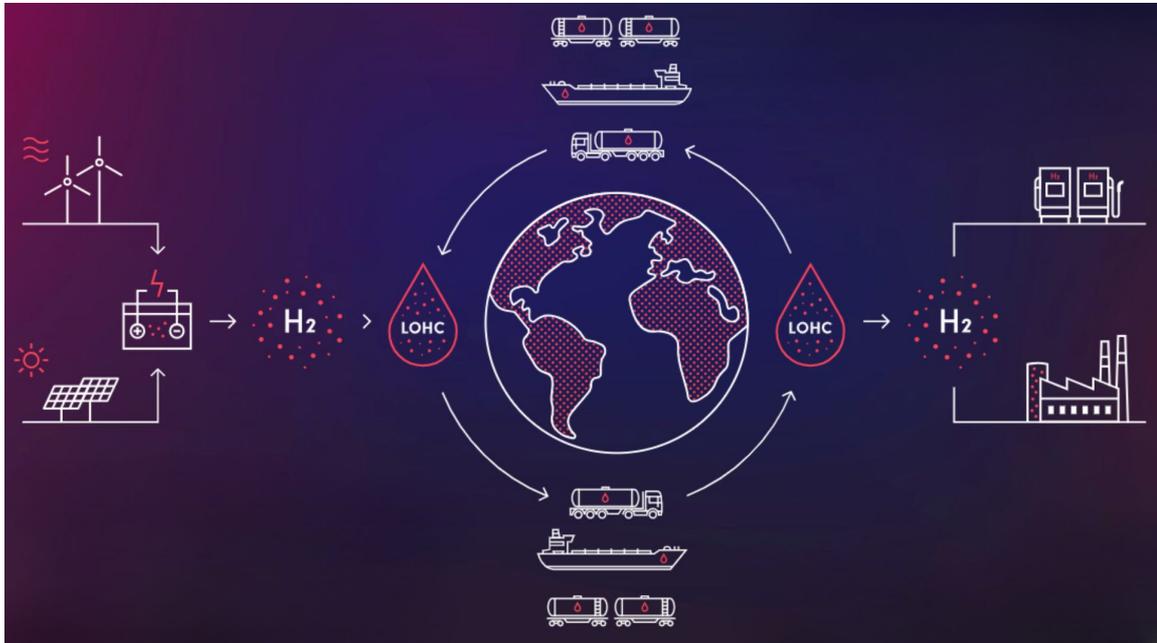


Figura 21: Sistema Hydrogenious

Fonte: Hydrogenious, 2024

I. Por Navio

- Capacidade de transporte de Hidrogênio por viagem: 17.000t;
- Ideal para transporte de Hidrogênio em larga escala em longas distâncias;
- Importação de Hidrogênio verde de baixo custo para mercados de consumo;
- Baixo CAPEX graças ao uso da infraestrutura existente;
- Manuseio fácil e rápido por bombeamento de um líquido.

II. Via Trem e barça

- Capacidade de transporte de Hidrogênio por viagem: até 124t;
- Ideal para transporte em médias distâncias e distribuição;
- Utilização da infraestrutura existente de portos, navios, ferrovias e trens;
- Distribuição altamente flexível permitindo o adequado ao mercado global;
- Manuseio fácil e rápido por bombeamento de um líquido.

III. Por caminhão tanque

- Capacidade de transporte de Hidrogênio por viagem: até 1,6t ideal para curtas distâncias e distribuição;
- Tanque de alumínio padrão não pressurizado;
- Conectando regiões isoladas ao mundo do Hidrogênio;
- Recebimento e descarga simultânea de LOHC (até 1.000 l/min) manuseio fácil e rápido por bombeamento de um líquido.

5.3 Integração com Célula Combustível (CC)

A integração de LOHCs com células de combustível (CC) representa uma aplicação altamente eficiente e promissora, aproveitando as vantagens de ambos os sistemas para uma conversão energética limpa e eficiente. Vários estudos têm explorado diferentes configurações para a integração de processos de desidrogenação em sistemas de transporte de LOHCs, utilizando células de combustível de baixa e alta temperatura. Nesta seção, discutimos alguns estudos relevantes e seus resultados.

Sievi (2019) focou em células de combustível utilizando Hidrogênio, 2-propanol e misturas de 2-propanol/acetona. O objetivo foi avaliar a eficiência e a viabilidade dessas misturas em células de combustível. O estudo utilizou uma célula de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) para avaliar o desempenho do sistema LOHC. Os resultados mostraram que a mistura de 2-propanol/acetona proporcionou uma alta eficiência de conversão energética e uma operação estável da célula de combustível. Concluiu-se que o uso direto de Hidrogênio ligado a LOHC em uma PEMFC de baixa temperatura é tecnicamente atraente, pois permite a produção de eletricidade a partir de um líquido condensável sem emissões de CO₂.

Peters (2019) apresentou um modelo cinético para a unidade de liberação de Hidrogênio e o desempenho do sistema utilizando uma célula de combustível de óxido sólido (SOFC) operando com Hidrogênio baseado em LOHC. O modelo foi usado para avaliar a eficiência da liberação de Hidrogênio e a performance da célula de combustível. O estudo concluiu que o sistema LOHC-SOFC pode atingir alta eficiência de conversão energética, sendo uma solução promissora para aplicações estacionárias onde a densidade de energia e a eficiência são cruciais.

Hauenstein (2020) explorou o uso de um sistema LOHC de acetona/isopropanol em uma célula de combustível direta de baixa temperatura. A

célula de combustível utilizada foi uma PEMFC de baixa temperatura, que demonstrou alta eficiência de conversão e operação estável. Os resultados indicaram que a integração do sistema LOHC de acetona/isopropanol com uma PEMFC é uma solução eficiente para a produção de eletricidade sem emissões de CO₂. A célula de combustível testada apresentou um desempenho robusto, destacando-se pela sua alta densidade de potência e eficiência.

O estudo de Jang (2020) investigou um LOHC de alta capacidade e reversível, focando nas propriedades de liberação de H₂ e sua aplicação em uma célula de combustível. A célula de combustível utilizada foi uma PEMFC, que mostrou uma liberação eficiente de Hidrogênio do LOHC e um desempenho estável. O estudo destacou a capacidade do sistema LOHC-PEMFC de operar de maneira reversível, permitindo múltiplos ciclos de hidrogenação e desidrogenação sem perda significativa de eficiência.

Müller (2019) avaliou a integração de uma PEMFC com um reator de desidrogenação de LOHC. A pesquisa focou na purificação do Hidrogênio liberado do LOHC antes de sua utilização na célula de combustível. Os resultados mostraram que a purificação adequada do Hidrogênio é crucial para garantir a eficiência e a durabilidade do sistema LOHC-PEMFC. A integração de sistemas de purificação com células de combustível pode melhorar significativamente o desempenho e a longevidade das células de combustível operando com LOHCs.

O estudo de Cho (2023) apresentou uma análise detalhada dos LOHCs ativáveis eletroquimicamente e suas aplicações. A autora descreve um modelo conceitual da integração de LOHCs com células de combustível, destacando os caminhos de desativação, como a desoxidação eletroquímica irreversível e a eletropolimerização. O estudo concluiu que os LOHCs eletroquimicamente ativáveis têm um potencial significativo para melhorar a eficiência e a flexibilidade dos sistemas de células de combustível.

Tabela 4. Resumos dos estudos diante células combustíveis

Estudo	Tipo de FC	LOHCs utilizado	Resultados principais
SIEVI, 2019	PEMFC	2-propanol/acetona	Alta eficiência de conversão energética, operação estável, sem emissões de CO
Peters, 2019	SOFC	LOHC (não especificado)	Alta eficiência de conversão, modelo cinético para liberação de H
Hauenstein, 2020	PEMFC de baixa temp.	Acetona/isopropanol	Alta densidade de potência, operação eficiente e sem emissões de CO
Jang, 2020	PEMFC	LOHC de alta capacidade	Operação reversível, liberação eficiente de H ₂ , múltiplos ciclos de hidrogenação e
Mueller, 2019	PEMFC	LOHC (não especificado)	Importância da purificação do H ₂ , melhoria da eficiência e durabilidade do sistema
CHO, 2023	Vários	LOHCs eletroquimicamente	Potencial significativo para melhorar a eficiência e flexibilidade dos sistemas de células de combustível

Fonte: Autora

Tabela 5. Eficiência dos estudos diante células combustíveis

Estudo	Tipo de FC	LOHCs utilizado	Eficiência (%)
Sievi, 2019	PEMFC	2-propanol/acetona	Superior 50%
Peters, 2019	SOFC	LOHC (não especificado)	45%
Hauenstein, 2020	PEMFC, de baixa temp.	Acetona/isopropanol	80%
Jang, 2020	PEMFC	LOHC de alta capacidade	Não especificado
Müller, 2019	PEMFC	LOHCs (não especificado)	Em torno 50%
Cho, 2023	Vários	LOHCs eletroquimicamente	Não especificado

Fonte: Autora

A Tabela 5, apresenta as diferentes eficiências na integração de células de combustível aos LOHCs, conforme descrito em diversos estudos. Sievi destaca o uso de acetona e 2-propanol como uma abordagem inovadora para converter Hidrogênio ligado a LOHCs, com resultados que apontam para uma eficiência de conversão energética (BH₂E) superior a 50%, mesmo em temperaturas abaixo de 200°C (Sievi, 2019).

No caso da célula de combustível SOFC estudada por Peters, a eficiência do sistema chega a aproximadamente 45%, resultado da utilização do calor residual da SOFC para impulsionar reações endotérmicas, como a desidrogenação do LOHC (Peters, 2019).

Hauenstein investigou a eficiência da PEMFC integrada ao sistema orgânico acetona/isopropanol e concluiu que o desempenho é significativamente influenciado

por fatores como temperatura e pressão. A célula utilizando isopropanol alcançou uma eficiência superior a 80% quando operada com ar (Hauenstein, 2020).

A pesquisa de Jang enfatiza a alta pureza do Hidrogênio produzido durante a desidrogenação dos LOHCs, elemento essencial para o desempenho eficaz das PEMFCs (Jang, 2020). Por sua vez, Müller examinou células PEMFC com eficiência em torno de 50% na recuperação de energia do Hidrogênio, observando variações dependentes das condições operacionais e do design do sistema (Müller, 2020).

Adicionalmente, o sistema EC-LOHC destaca-se pela operação em baixas temperaturas e pressões, pelo uso direto dos LOHCs como combustível, pelo desenvolvimento de catalisadores eficientes e pela identificação de candidatos promissores para otimização do processo.

A integração de LOHCs com células de combustível demonstra um grande potencial para a produção eficiente de energia limpa. A pesquisa contínua é essencial para otimizar esses sistemas, desenvolver catalisadores mais robustos e explorar novas aplicações práticas.

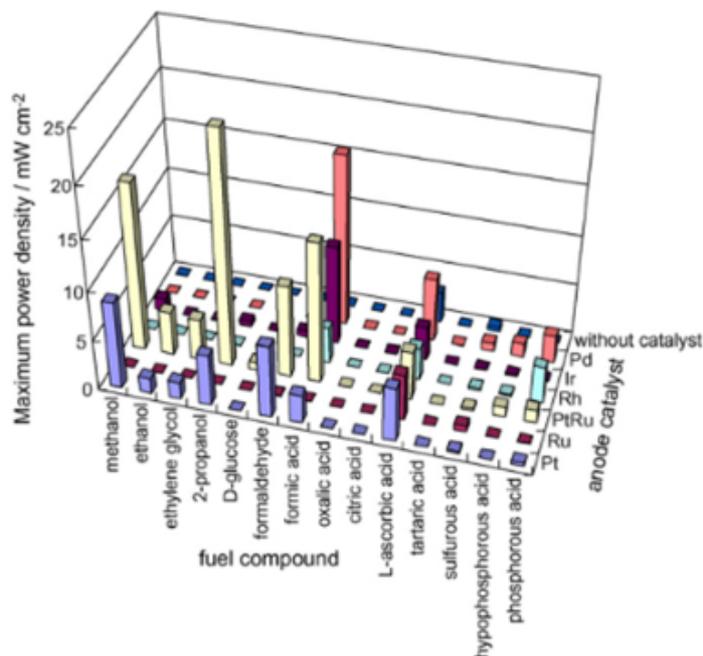


Figura 22: Densidades máximas de potência de células de combustível com vários combustíveis e catalisadores de ânodo.

Fonte: Cho, 2023

A Figura 22, apresenta um gráfico tridimensional que ilustra as densidades máximas de potência (mW/cm^2) alcançadas por células de combustível utilizando

diferentes combustíveis e catalisadores de ânodo. A MEA foi composta por membrana Nafion e fornecida com 1 atm de ar como oxidante para o cátodo em temperatura ambiente. Os combustíveis testados incluem metanol, etanol, glicol etileno, 2-propanol, D-glicose, formaldeído, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido L-ascórbico, ácido tartárico, ácido sulfuroso, ácido hipofosforoso e ácido fosfórico. Os catalisadores de ânodo analisados são Pd, Ir, Rh, PtRu, Ru e Pt, além de um controle sem catalisador.

Densidade Máxima de Potência:

- I. O eixo vertical representa a densidade máxima de potência (mW/cm^2) que cada combinação de combustível e catalisador pode alcançar.
- II. Uma densidade de potência mais alta indica uma maior eficiência na conversão de energia química em elétrica.

Combustíveis e Catalisadores:

- I. A combinação de diferentes combustíveis e catalisadores permite avaliar a eficiência de cada sistema de célula de combustível.
- II. Por exemplo, o etanol e o ácido fórmico, combinados com catalisadores como Pt e PtRu, mostram densidades de potência significativamente mais altas em comparação com outros combustíveis e catalisadores.

Os dados apresentados na Figura 22, demonstram que a escolha do combustível e do catalisador de ânodo é crucial para a eficiência das células de combustível. Combustíveis como o metanol e o ácido fórmico, quando utilizados com catalisadores como Pt e PtRu, apresentam as maiores densidades de potência, indicando que são particularmente eficientes para a produção de energia elétrica. A ausência de catalisadores (representada pela barra "without catalyst") resulta em densidades de potência muito menores, destacando a importância dos catalisadores na facilitação das reações eletroquímicas.

A integração de LOHCs com células de combustível exige uma compreensão detalhada das interações entre diferentes combustíveis e catalisadores. A escolha do catalisador de ânodo impacta diretamente a eficiência do sistema, influenciando a taxa de reação e a densidade de potência gerada. Catalisadores de metais nobres, como Platina (Pt) e Platina-rutênio (PtRu), são frequentemente utilizados devido à sua alta atividade catalítica e resistência à desativação. No entanto, o desenvolvimento de

catalisadores mais econômicos e eficientes é essencial para a viabilidade comercial das células de combustível integradas com LOHCs.

6 CONCLUSÃO

A capacidade desta tecnologia de integrar-se com a infraestrutura industrial existente é uma vantagem significativa, pois facilita a adoção e implementação em larga escala. Isso significa que as empresas podem utilizar a tecnologia LOHC para armazenar e transportar Hidrogênio, aproveitando a infraestrutura existente, como dutos e tanques de armazenamento, reduzindo assim os custos e a necessidade de grandes investimentos em infraestrutura adicional. Muitas empresas estão promovendo a tecnologia LOHC como uma maneira promissora de estabelecer uma economia orientada para o Hidrogênio, que é crucial para um futuro sustentável.

Ao superar os desafios do armazenamento convencional de Hidrogênio, os líquidos orgânicos carregadores de Hidrogênio oferecem uma solução viável e eficiente para a utilização do Hidrogênio como fonte de energia limpa e renovável. Isso possibilita avanços significativos na redução das emissões de gases de efeito estufa e na transição para um sistema de energia mais sustentável e ambientalmente amigável.

No entanto, há obstáculos de magnitude significativa que precisam ser superados para estabelecer a viabilidade do armazenamento de Hidrogênio em líquidos orgânicos. Paralelamente, é imperativo promover o desenvolvimento de sistemas que sejam tanto eficientes quanto seguros para a recuperação do Hidrogênio armazenado e a purificação do líquido transportador.

Um outro desafio essencial é diminuir os custos relacionados ao uso de líquidos orgânicos como transportadores de Hidrogênio, incluindo tanto a produção desses líquidos quanto os processos de recuperação e regeneração do Hidrogênio. Além disso, é fundamental abordar questões de segurança, como a toxicidade e o risco de inflamabilidade dos líquidos orgânicos, assegurando também a compatibilidade com os materiais e componentes das células de combustível.

Indubitavelmente, são necessárias mais pesquisas e desenvolvimento, e o potencial de otimização oferecido por essa tecnologia está longe de ser totalmente explorado. Por exemplo, é possível aprimorar o desempenho dos catalisadores para hidrogenação e desidrogenação, visando alcançar alta eficiência de conversão com a mínima formação de subprodutos. Para reduzir a temperatura elevada necessária na desidrogenação, deve-se considerar o uso de moléculas LOHC com menor entalpia de reação. Sob a perspectiva do processo, a integração inteligente do consumo

exotérmico de Hidrogênio (em células de combustível, motores) com as etapas de regeneração de Hidrogênio (por exemplo, compressão), juntamente com a liberação endotérmica de Hidrogênio do transportador LOHC, pode contribuir para uma maior eficiência em todo o processo. Além disso, a redução da formação de subprodutos é um requisito crucial ao considerar que cada etapa de purificação de Hidrogênio consome energia.

Esses esforços adicionais também auxiliam na excelente reciclabilidade do transportador LOHC, um fator importante na economia do armazenamento de Hidrogênio. Assim, é crucial continuar com a pesquisa e o desenvolvimento para resolver essas questões e explorar todo o potencial dos LOHCs como uma solução altamente eficiente para o armazenamento de Hidrogênio.

Nos próximos anos, será necessário que líderes políticos, empresas de tecnologia, impulsionadores de projetos e comerciantes de energia adotem uma abordagem proativa para atingir os objetivos de tecnologias de transporte de Hidrogênio que sejam economicamente viáveis e de baixo impacto ambiental. Isso é fundamental para o sucesso de uma economia baseada em Hidrogênio e, conseqüentemente, para a descarbonização. Como engenheira de energia, ofereço algumas observações que podem contribuir significativamente para esse desenvolvimento.

É fundamental que os governos incentivem vigorosamente a pesquisa e o desenvolvimento de uma variedade de transportadores de Hidrogênio, visando garantir um fornecimento eficiente e economicamente viável para diversos compradores e aplicações. A adoção em larga escala da reconversão LOHC ainda não ocorreu na indústria. As reduções de custo previstas só serão alcançadas mediante investimentos substanciais adicionais em pesquisa e desenvolvimento a curto prazo. É crucial estabelecer de imediato políticas de mercado que facilitem o investimento essencial em infraestrutura de transporte de Hidrogênio e em tecnologias de transporte.

As operadoras devem priorizar o aprimoramento de sua eficiência, combinando o uso de energia limpa e adaptando-se ao fornecimento de energia proveniente de fontes renováveis, que é mais variável.

A indústria deve intensificar sua participação no transporte de Hidrogênio e se preparar para o avanço industrial das tecnologias de transporte. O transporte em larga escala de Hidrogênio representa um novo setor comercial para empresas e

operadores de energia, além de empresas de logística, apresentando vastas oportunidades à medida que o mercado de Hidrogênio ganha mais aceitação.

Em conclusão, com o progresso contínuo, essa abordagem tem o potencial de se estabelecer como uma opção atraente para o armazenamento eficiente e o aproveitamento do Hidrogênio em células de combustível, desempenhando um papel significativo na transição para uma economia energética mais limpa e sustentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAKKO-SAKSA, P. T. et al. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy. Review and discussion. **J. Power Sources**, v. 396, 803–823, 2018.
- ABDIN, Z. et al. Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers. **Iscience**, Austrália, v. 24, n. 9, 2021.
- ABE, J. O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International journal of hydrogen energy**, [S.l.], v. 44, n. 29, p. 15072-15086, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- AKHTAR, M. S.; DICKSON, R.; LIU, J. J. Life cycle assessment of inland green hydrogen supply chain networks with current challenges and future prospects. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.l.], v. 9, n. 50, p. 17152-17163, 2021.
- ALLENDORF, M. D. et al. Challenges to developing materials for the transport and storage of hydrogen. **Nature Chemistry**, Estados Unidos, v. 14, n. 11, p. 1214-1223, 2022.
- AMIRTHAN, T.; PERERA, M. S. A. The role of storage systems in hydrogen economy: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Australia, v. 108, p. 104843, 2022.
- ANDERSSON, J.; GRÖNKVIST, S. Large-scale storage of hydrogen. **International journal of hydrogen energy**, Suécia, v. 44, n. 23, p. 11901-11919, 2019.
- ASLAM, R. et al. Measurement of hydrogen solubility in potential liquid organic hydrogen carriers. **Journal of Chemical & engineering data**, Alemanha, v. 61, n. 1, p. 643-649, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE HIDROGÊNIO. Sobre a ABH2. Disponível em: <https://abh2.org/3cbh2-submissao-de-resumos>. Acesso em: 20/06/23.
- BEHRENS A, ARMBRÜSTER A. Reforma a vapor de metanol. Em: Guzzi L, Erdohelyi A, editores. *Catálise para geração de energia alternativa*. Nova York, ny: Springer new York; 2012. P. 175e235.
- CGEE. Hidrogênio energético no Brasil: Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. Subsídios para políticas de competitividade: 2010-2025. Brasil, 2010.
- CHIYODA CORPORATION Co., Ltd., Japan. The World's First Global Hydrogen Supply Chain Demonstration Project, July 3, 2021; https://www.chiyodacorp.com/media/170727_e.pdf (accessed July 14, 2024).
- CHO, J.; KIM, B.; VENKATESHALU, S.; CHUNG, D. Y.; LEE, K.; CHOI, S. Electrochemically Activatable Liquid Organic Hydrogen Carriers and Their Applications. **J Am Chem Soc.** 2023 Aug 9;145(31):16951-16965. doi: 10.1021/jacs.2c13324. Epub 2023 Jul 13. PMID: 37439128.

CHU, C.; WU, K.; LUO, B.; CAO Q.; ZHANG H. Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: catalyst, renewable carrier, and technology – A review. **Carbon Resources Conversion**, Volume 6, Issue 4, 2023, Pages 334-351, ISSN 2588-9133.

COOPER, A. C.; FOWLER, D E.; SCOTT, A. R.; ABDOURAZAK, A. H.; CHENG, H; WILHELM, F C.; TOSELAND, B. A.; CAMPBELL, K. M.; PEZ, G. P. Hydrogen storage and delivery by reversible hydrogenation of liquid-phase hydrogen carriers. **Pap. Am. Chem. Soc.** 2005, 50, 271.

EBLAGON, K. M.; TAM, K.; TSANG, S. C. E. Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications. **Energy Environ. Sci.** [S.I.], v. 5, n. 9, p. 8621– 8630. 2012.

EPE (2021), Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio, Empresa de Pesquisa Energética, EPE-DEA-NT-003/2021, 23 de fevereiro de 2021. Disponível em https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao569/Hidroge%cc%82nio_23_Fev2021NT.pdf.

FELDERHOFF, M.; WEIDENTHALER, C.; VON HELMOLT, R; EBERLE, U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2007, 9, 2643–2653.

GARDINER, M.; SATYAPAL, S. Energy requirements for hydrogen gas compression and liquefaction as related to vehicle storage needs. **DOE hydrogen and fuel cells program record**, Estados Unidos, v. 9013, 2009.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; BONILLA, S. H. A ecologia industrial dentro do contexto empresarial. **Banas Qualidade**, [S.I.], v. 184, p. 76-83, 2007. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5378847/mod_resource/content/1/2007_Banas_ecoindlmp.pdf. Acesso em: 3 jul. 2024.

GIANOTTI, E.; TAILLADES-JACQUIN, M.; ROZIÈRE, J.; JONES, D. J. High-purity hydrogen generation via dehydrogenation of organic carriers: a review on the catalytic process. **Acs catal.** 2018, 8, 4660–4680.

GOEPPERT A, ET AL. Reciclagem de dióxido de carbono para metanol e produtos derivados fechando o ciclo. **Chem soc rev** 2014;43(23):7995e8048. H2-NEWS. LOHC. Disponível em: <https://h2-news.de/glossary/lohcl/>.

H2. HYDROGEN ANALYSIS RESOURCE CENTER. Disponível em: <https://h2tools.org/hyarc/hydrogen-production>. Acesso em: 20/06/23.

HAUENSTEIN, P.; SEEBERGER, D.; WASSERSCHIED, P.; THIELE, S. High performance direct organic fuel cell using the acetone/isopropanol liquid organic hydrogen carrier system. **Electrochemistry Communications**, Volume 118, 2020, 106786.

HE, T. et al.. **Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur**. v.106, Elsevier. [S.I.], April, 2013. p. 365-371. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.025>.

HEIM, LE; THIEL, D.; GEDIG, J.; DESCA, J.; PRECHTL, MHG Reforma de metanol bioinduzida em temperatura ambiente. **Angew. Chem., int. Ed.** 2015, 54, 10308-10312.

HODOSHIMA, S. et al. Hydrogen storage by decalin/naphthalene pair and hydrogen supply to fuel cells by use of superheated liquid-film-type catalysis. **Appl. Catal. A Gen.** [S.I.], v. 283, 235–242. 2005.

HODOSHIMA, S. et al. Liquid-film-type catalytic decalin dehydrogenation-aromatization for long-term storage and long-distance transportation of hydrogen. **Int. J. Hydrogen Energy** [S.I.], 2003, v. 28, n. 2, p. 197–204.

HYDROGENIOUS. Carrying the new energy world. Handling hydrogen as an oil. Disponível em: <https://hydrogenious.net>. Acesso em: 17/03/24.

IEA. The Future of Hydrogen, IEA Technology Report. 2019. Disponível em <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>. Acesso em: 27 fev. 2024.

IPEA. Panorama do Hidrogênio no Brasil. Disponível em: https://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/11291/1/td_2787_web.pdf. Acesso em: 21 jun. 23.

IRENA. Green hydrogen cost reduction. In /publications/2020/Dec/Green-hydrogen-cost-reduction. 2020.

JANG, M.; JO, Y. S.; LEE, W. J.; SHIN, B. S.; SOHN, H.; JEONG, H.; JANG, S. C.; KWAK, S. K.; KANG, J. W.; YOON, C. W. A High-Capacity, Reversible Liquid Organic Hydrogen Carrier: H₂-Release Properties and an Application to a Fuel Cell. **ACS Química e Engenharia Sustentáveis** 2019 7 (1), 1185-1194.

JIANG, Z.; PAN, Q.; XU, J.; FANG, T. Current situation and prospect of hydrogen storage technology with new organic liquid. **International journal of hydrogen energy**, China, v. 39, n. 30, p. 17442-17451, 2014.

KARIYA, N.; FUKUOKA, A.; UTAGAWA, T.; SAKURAMOTO, M.; GOTO, Y.; ICHIKAWA, M. Efficient hydrogen production using cyclohexane and decaline by pulse-spray mode reactor with pt catalysts. **Appl. Catal., A** 2003, 247, 247–259.

KLERKE A, ET AL. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. **J mater chem** 2008;18(20):2304e10.

Krieger, C., Müller, K., and Arlt, W. (2016). Coupling of a liquid organic hydrogen carrier system with industrial heat. **Chem. Eng. Technol.** 39, 1570–1574.

Life cycle assessment of hydrogen transport and distribution options. **Journal of cleaner production**. Volume 199, 2018, pages 431-443.

M, Grasmann; G, Lurencz. Ácido fórmico como fonte de hidrogênio - desenvolvimentos recentes e tendências futuras. **Energy Environ SCI**, 2012.

M. NIERMANN, S. TIMMERBERG, S. DRÜNERT, S. KALTSCHMITT. Transportadores de hidrogênio orgânico líquido e alternativas para o transporte internacional de hidrogênio renovável. Alemanha 2021.

MEILLE, V; PITAULT, I. Liquid organic hydrogen carriers or organic liquid hydrides: **40 years of history**. *Reactions* 2, no. 2: 94-101.

MODISHA, P. et al. The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers. **Energy & fuels**, Alemanha, v. 33, n. 4, p. 2778-2796, 2019. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296>.

MÜLLER, K.; THIELE, S.; WASSERSCHEID, P. Evaluations of Concepts for the Integration of Fuel Cells in Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems. **Energia e Combustíveis** 2019 33 (10), 10324-10330.

MUTHUKUMAR, P. et al. Review on large-scale hydrogen storage systems for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, India, v. 48, n. 85, p. 33223-33259, 2023.

NARAYANAN, T. M.; HE, G.; E. G.; SHAO-HORN, Y.; MALLAPRAGADA, D. S. Role of liquid hydrogen carriers in deeply decarbonized energy systems. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.l.], v. 10, n. 33, p. 10768-10780, 2022.

NIERMANN, M.; DRÜNERT, S.; KALTSCHMITT, M.; BONHOFF, K. Transportadores de Hidrogênio orgânico líquido (LOHCs) - análise técnico-econômica de LOHCs em uma cadeia de processo definida. **Meio Ambiente Energético. Ciência**, [S.l.], v.12, p.290-307, 2019.

PISOSCHI, A. M.; POP, A.; SERBAN, A. L.; AFANEATA, C. Electrochemical methods for ascorbic acid determination. **Electrochim. Acta** 2014, 121, 443-460.

PREUSTER, P.; ALEKSEEV, A.; WASSERSCHEID, P. Hydrogen storage technologies for future energy systems. **Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.** 2017, 8, 445-471.

PREUSTER, P.; FANG, Q.; PETERS, P.; DEJA, R.; NGUYEN, V. N.; BLUM, L.; STOLTEN, D.; WASSERSCHEID, P. Solid oxide fuel cell operating on liquid organic hydrogen carrier-based hydrogen – making full use of heat integration potentials. **International journal of hydrogen energy**. Volume 43, issue 3, 2019, pages 1758-1768.

PREUSTER, P.; PAPP, C.; WASSERSCHEID, P. Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy. **Acc. Chem. Res.**, [S.l.], v. 50, 74-85, 2017.

PROENÇA, L. F. C. *et al.* Opportunities and challenges for the new hydrogen economy: advances in renewable hydrogen. **Transportation systems technology and integrated management**, [S.l.], p. 121-140, 2023.

ROBINIUS, M.; OTTO, A.; HEUSER, P.; WELDER, L.; SYRANIDIS, K.; RYBERG, D. S.; GRUBE, T.; MARKEWITZ, P.; PETERS, R.; STOLTEN, D. Linking the power and transport sectors - Part 1: The principle of sector coupling. **Energies**, [S.l.], v. 10, n. 956, 21 Jul. 2017.

SIEVI, G.; GEBURTIG, D.; SKELEDZIC, T.; BÖSMANN, A.; PREUSTER, P. Towards an efficient liquid organic hydrogen carrier fuel cell concept. **Energy Environ. Sci.**, 2019, **12**, 2305-2314.

SNIDERO, E. LOHC: uma solução promissora para o armazenamento de energia renovável em grande escala. 2021. Disponível em: <https://www.comsol.com/blogs/lohc-uma-solucao-promissora-para-o-armazenamento-de-energia-renovavel-em-grande-escala/>. Acesso em: 03 Jul. 2024.

SOUTHALL, E.; LUKASHUK, L. Hydrogen storage and transportation technologies to enable the hydrogen economy: liquid organic hydrogen carriers. **Johnson Matthey Technology Review**, Number 3, 1 July 2022, pp. 246-258.

Teichmann, D., Arlt, W., Wasserscheid, P., & Arlt, M. (2011). Liquid organic hydrogen carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy. **Chemical Society Reviews**, 40(7), 3249-3263.

University of Cambridge. **Disseminação de ti para a promoção da ciência dos materiais**: Tipos de células de combustível. 2004-2024 <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/types.php>

WANG, W. *et al.* Estudo do potencial de N-ethylcarbazole como portador de Hidrogênio orgânico líquido. **Int. J. Hydrogen Energy** [S.l.], v. 40, n. 9, 3485– 3492, 2015.

WULF, C.; REUß, M.; GRUBE, T.; ZAPP, P.; ROBINIUS, M.; HAKE, J.; STOLTEN, D. YU, M.; LIN, S.; LU, Y.; KANG, J. Hydrogen storage capacity of N-ethylcarbazole over nickel supported on activated carbon produced from palm kernel shell. **Renew. Energy** [S.l.], v. 139, 29–38, 2019.

YUAN, T. *et al.* Sulfur-induced catalytic effect on hydrogenation performance of N-ethylcarbazole. **Energy Fuels**, [S.l.], v. 34, n. 10, 12217–12224, 2020.

ZHU, A.; WANG, S. Catalisador hierárquico poroso de ni/al₂o₃ýtio₂ formador de nanocristais para desidrogenação de hidretos químicos orgânicos. **J. Hydrogen energy** 2011, 36, 13603–13613.

ZHU, Q. L.; XU, Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage. **Energy Environ Sci** 2015;8(2):478e512.