



**Rodrigo Chiclana**

**Simulação e Análise do processo de produção  
de hidrogênio a partir da reforma a vapor do  
metano com captura de CO<sub>2</sub> no Aspen  
HYSYS®**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Cecilia Vilani

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2026



**Rodrigo Chiclana**

**Simulação e Análise do processo de produção  
de hidrogênio a partir da reforma a vapor do  
metano com captura de CO<sub>2</sub> no Aspen  
HYSYS®**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel pelo Programa de graduação em Engenharia Química da PUC-Rio. Aprovado pela Banca Examinadora:

**Profa. Cecilia Vilani**

Orientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. D. Sc. Florian Alain Yannick Pradelle**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**M. Sc. Guilherme Vieira Espinosa**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de Fevereiro de 2026

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

**Rodrigo Chiclana**

Ficha Catalográfica

Chiclana, Rodrigo

Simulação e Análise do processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano com captura de CO<sub>2</sub> no Aspen HYSYS® / Rodrigo Chiclana; orientadora: Cecília Vilani. – 2026.

66 f: il. color. ; 30 cm

Trabalho de Conclusão de Curso - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2026.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Hidrogênio. 3. Descarboxonização. 4. Simulação. 5. Aspen HYSYS®. I. Vilani, Cecília. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 660

## **Agradecimentos**

À minha mãe, por me acompanhar durante o transcurso da minha formação.

Ao meu padrasto, por me dar a oportunidade de estudar nesta faculdade.

Ao meu irmão Jerônimo, por ser a pessoa mais próxima de mim.

Ao meu pai, por, apesar da distância, sempre falar comigo.

Ao meu irmão Ezequiel, por me transportar para a faculdade.

À minha orientadora, Cecília Vilani, por me guiar de uma forma tão profissional e humana.

Aos meus amigos da PUC-Rio, por tornar minha jornada mais prazerosa. Em especial à minha amiga Geíza, que esteve presente desde o primeiro dia.

Ao pessoal do LabMAM, por me incluir como um deles.

À minha amiga Lívia Loredó, por sempre alegrar meus dias.

A todos os professores da PUC-Rio, por me ensinar da melhor forma possível.

## Resumo

Chiclana, Rodrigo; Vilani, Cecilia. **Simulação e Análise do processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano com captura de CO<sub>2</sub> no Aspen HYSYS®**. Rio de Janeiro, 2026. 66p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A crescente preocupação ambiental traz consigo a busca de novas alternativas energéticas, entre elas, o hidrogênio como vetor energético. A maior parte do hidrogênio é gerado pela reforma a vapor do gás natural, resultando em emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). A reforma a vapor com captura de CO<sub>2</sub> possibilita a redução dessas emissões, aproveitando a infraestrutura existente, sendo assim, uma alternativa de transição para um futuro renovável. O presente trabalho tem como objetivo simular o processo de reforma a vapor de metano a partir de gás natural com captura de CO<sub>2</sub> no software Aspen HYSYS® em regime estacionário para uma planta que processa 241,20 mil STDm<sup>3</sup>/d de gás natural. O reator de reforma foi simulado a partir de parâmetros cinéticos retirados da literatura e foi validado em condições de equilíbrio; adicionalmente foi realizada uma análise de sensibilidade a diferentes razões vapor/carbono e temperaturas. A conversão de metano no reformador foi de 85,8%, enquanto a conversão total de monóxido de carbono (CO) nos reatores de shift foi de 95,1%. Foram utilizadas aminas para a captura pré-combustão e pós-combustão do gás, obtendo uma eficiência de captura total de 93,2%. A intensidade de carbono do processo foi reduzida de 9,4 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> para 0,68 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> a partir da captura, sendo liberadas 45 t/d de CO<sub>2</sub> para uma produção de 66 t/d de H<sub>2</sub> com pureza de 99,99%. O consumo total de gás natural foi de 3,32 kg<sub>GN</sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>, sendo 18% utilizado na combustão no forno do reformador. Realizou-se uma avaliação econômica preliminar, o CAPEX de equipamentos e o OPEX variável anual foram estimados, resultando em US\$ 43,6 milhões de investimento inicial e US\$ 91 milhões ao ano, respectivamente. Os resultados demonstraram que a implementação de etapas de captura possibilita a produção de hidrogênio de alta pureza com baixas emissões de CO<sub>2</sub>, mas com um impacto significativo nos custos.

### Palavras-chave

Hidrogênio; Descarbonização; Simulação; Aspen HYSYS®.

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
1.1	Contextualização global	9
1.2	A produção do hidrogênio	11
1.3	Reforma a vapor do metano	13
1.4	No Brasil	13
1.5	Objetivos	14
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>15</b>
2.1	Metano como fonte de hidrogênio	15
2.2	Pre-tratamentos	15
2.3	Fundamentos da reforma a vapor do metano (SMR)	16
2.4	Captura de carbono	19
2.5	Purificação de hidrogênio	27
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>30</b>
3.1	Diagrama de blocos do processo	30
3.2	Condições de entrada	30
3.3	Coluna de adsorção para dessulfurização	31
3.4	Pre-reformador	31
3.5	Reator de reforma	31
3.6	Reatores de WGS	35
3.7	Coluna de absorção para captura de CO <sub>2</sub>	35
3.8	Purificação de H <sub>2</sub> por PSA	36
3.9	Compressão e desidratação do CO <sub>2</sub>	36
3.10	Avaliação econômica preliminar.	37
3.11	Premissas de projeto	39
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>40</b>
4.1	Processo final	40
4.2	Validação do reator de reforma	48
4.3	Estudos de caso do reformador	49
4.4	Avaliação ambiental preliminar	50
4.5	Avaliação econômica preliminar	51
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>Apêndice</b>	<b>64</b>

## Lista de figuras

Figura 1.1	Consumo de energia e população mundial entre 1800 e 2024	9
Figura 1.2	Emissões anuais de gases de efeito estufa em função do tempo	10
Figura 1.3	Contribuição dos setores na mitigação de emissões de CO <sub>2</sub> para o ano 2050	11
Figura 2.1	Reformador de vapor convencional	17
Figura 2.2	Mecanismos de catálise heterogênea.	18
Figura 2.3	Fluxograma de captura de CO <sub>2</sub> com aminas.	20
Figura 2.4	Processo de adsorção de CO <sub>2</sub> .	22
Figura 2.5	Funcionamento de separação por membrana.	23
Figura 2.6	Mecanismos de aprisionamento de CO <sub>2</sub> .	25
Figura 2.7	Rotas de reaproveitamento de CO <sub>2</sub> .	26
Figura 2.8	Unidade PSA convencional.	28
Figura 2.9	Esquemática da destilação criogênica.	29
Figura 3.1	Diagrama de blocos do processo Simulado.	30
Figura 4.1	Pré-aquecimento e adsorção de H <sub>2</sub> S	40
Figura 4.2	Pre-reformador e reformador	41
Figura 4.3	Reformador e forno	41
Figura 4.4	Reatores de shift, absorção com aminas e PSA	42
Figura 4.5	Primeira absorção de CO <sub>2</sub>	43
Figura 4.6	Rota dos gases de combustão	43
Figura 4.7	Zona convectiva do reformador	44
Figura 4.8	Segunda absorção de CO <sub>2</sub>	45
Figura 4.9	Trem de compressão	46
Figura 4.10	Unidade de desidratação por TEG	46
Figura 4.11	PFD da simulação.	47
Figura 4.12	Validação do reformador	48
Figura 4.13	Conversão do reformador em função da temperatura e razão S/C	49
Figura 4.14	Vazões de saída no reformador em função da temperatura	50
Figura 4.15	Percentagens no CAPEX ISBL	52
Figura 4.16	Percentagens no OPEX	53

## Lista de tabelas

Tabela 1.1	Classificação do hidrogênio em escala de cores segundo o processo de produção (EPE, 2022a).	12
Tabela 2.1	Mecanismo de reação na reforma a vapor do metano (SMR) (adaptado de Lee et al. (2018))	19
Tabela 3.1	Composição do gás natural utilizada na simulação.	31
Tabela 3.2	Reações e expressões da taxa (CHOUHAN et al., 2021)	32
Tabela 3.3	Constantes cinéticas e de equilíbrio do modelo (adaptado de Chouhan et al. (2021)).	33
Tabela 3.4	Constantes de adsorção do modelo (CHOUHAN et al., 2021).	33
Tabela 3.5	Constantes cinéticas diretas e reversas.	34
Tabela 3.6	Dados operacionais da desidratação por TEG	37
Tabela 3.7	Dados de entrada para a estimativa de custos por ajuste de capacidade (Adaptado de Spallina et al. (2016))	38
Tabela 3.8	Preços de utilidades e matérias-primas para análise econômica	38
Tabela 3.9	Parâmetros operacionais dos reatores	39
Tabela 4.1	Temperaturas e energias nos trocadores de calor na zona convectiva do reformador	44
Tabela 4.2	Dados operacionais do absorvedor e do regenerador.	45
Tabela 4.3	Comparação entre as frações molares por Freitas (2012) e os valores obtidos na simulação.	48
Tabela 4.4	Comparação de cenários de captura de CO <sub>2</sub> em planta SMR	51
Tabela 4.5	Capacidades e custos estimados dos equipamentos.	52
Tabela 4.6	Vazão de entrada e carga de catalisador nos reatores	53
Tabela 7.1	Tabela de balanços de energia	64
Tabela 7.2	Tabela de correntes de processo A	65
Tabela 7.3	Tabela de correntes de processo B	66

# 1 Introdução

## 1.1 Contextualização global

O crescimento populacional, junto ao alto desenvolvimento industrial nas últimas décadas, acarretou o aumento da demanda energética mundial. Como mostrado na Figura 1.1, em 1900, a população mundial encontrava-se nos 1,63 bilhões e a demanda energética rondava os 12 mil TWh (Our World in Data, 2025).

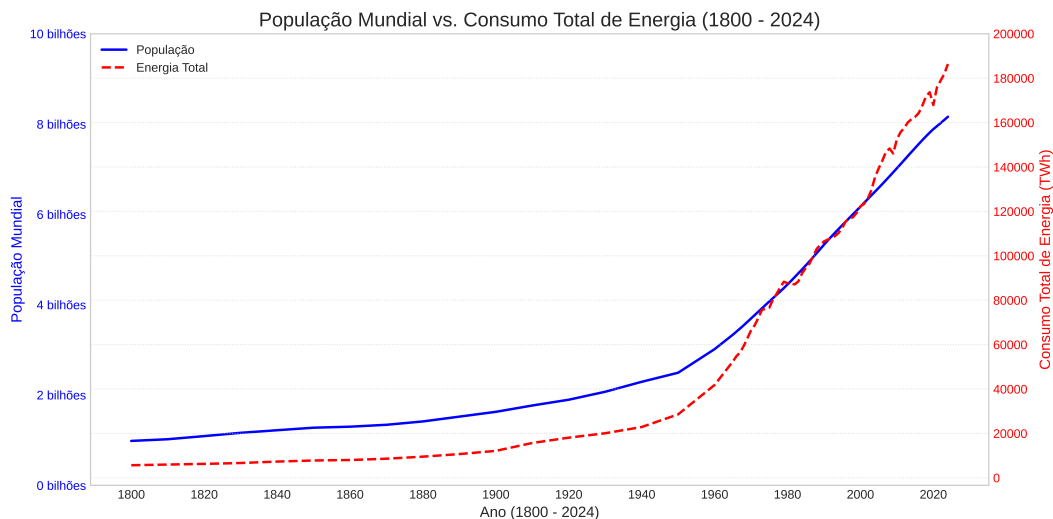


Figura 1.1: Consumo de energia e população mundial entre 1800 e 2024

Fonte: Adaptado de Our World in Data (2025).

A partir da Segunda Revolução Industrial, as inovações tecnológicas nos processos industriais ocasionaram um crescimento exponencial no consumo energético e na população mundial. Para o começo do século XXI, a população chegou aos 6,17 bilhões, significando um consumo energético de mais de 122 mil TWh; na atualidade, a população supera os 8 bilhões e o consumo energético já ultrapassou os 180 mil TWh por ano (Our World in Data, 2025).

Por consequência, houve um maior consumo de recursos energéticos, principalmente combustíveis fósseis, sucedendo em altas emissões de gases de efeito estufa (GEE). Na Figura 1.2 são mostradas as emissões anuais dos gases dióxido de carbono, metano e óxido nitroso juntas expressas em equivalentes de CO<sub>2</sub>, sem considerar outros GEE, como o ozônio e gases fluoretados.

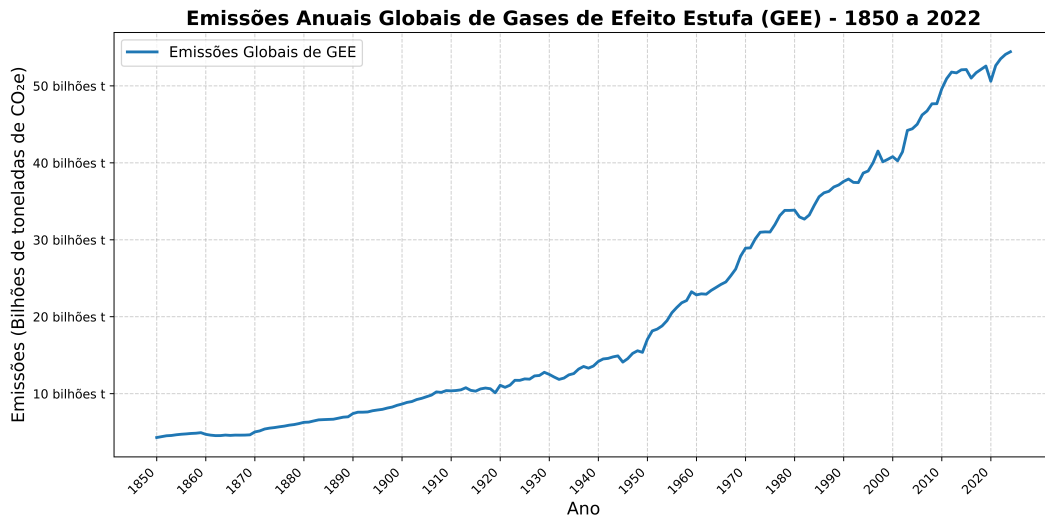


Figura 1.2: Emissões anuais de gases de efeito estufa em função do tempo

Fonte: Adaptado de Jones et al. (2023).

As emissões aumentaram de maneira semelhante ao consumo de energia, consequência da queima constante de combustíveis fósseis. Na atualidade, a quantidade equivalente em CO<sub>2</sub> de gases de efeito estufa supera as 50 bilhões de toneladas anuais (JONES et al., 2023).

As complicações ambientais resultantes estimularam a aplicação de leis mais rígidas e a busca por novas fontes de energia para cumprir com o objetivo estabelecido pelo Acordo de Paris de limitar o aumento da temperatura global em 1,5 °C (UNFCCC, 2025). A Figura 1.3 apresenta um possível cenário de descarbonização para o ano 2050, visando o cumprimento das metas do Acordo de Paris, em função da contribuição de diferentes setores (IRENA, 2023).

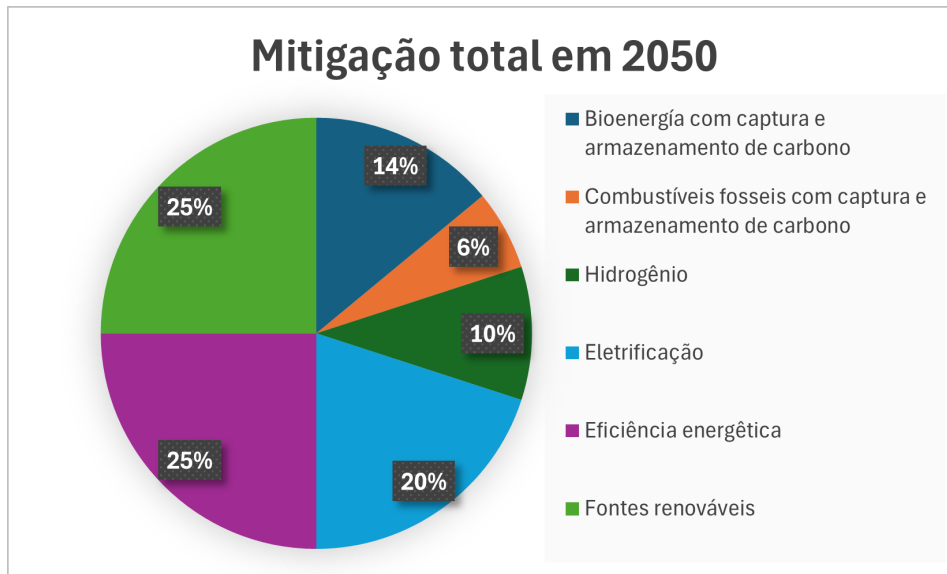


Figura 1.3: Contribuição dos setores na mitigação de emissões de CO<sub>2</sub> para o ano 2050

Fonte: Adaptado de IRENA (2023).

Segundo o cenário de IRENA (2023), para atingir emissões líquidas zero no setor energético até o 2050, é necessária uma redução de 36,9 Gt de CO<sub>2</sub> em relação ao ano 2022. Os principais contribuidores para a transição energética serão o uso de energias renováveis, eficiência energética e eletrificação. A captura de carbono em conjunto com bioenergia também desempenharão um papel importante na descarbonização (IRENA, 2023). Finalmente, estima-se que o hidrogênio contribuirá em 10% da mitigação total de emissões de CO<sub>2</sub> para o ano 2050.

## 1.2











### A produção do hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais simples e abundante no universo, porém sua concentração na atmosfera terrestre não supera 1 ppm (ACS, 2020). As propriedades físicas e químicas desta molécula explicam a sua extensa aplicabilidade em diferentes setores. Segundo o relatório da IEA (2025), o consumo global de hidrogênio em 2024 foi próximo a 100 Mt. O setor industrial foi o que mais consumiu, chegando a 55 Mt; principalmente para a produção de amônia e metanol, e em menor medida para processos metalúrgicos. O segundo maior consumidor foi o refinado de petróleo, com mais de 43 Mt (IEA, 2025). O uso para transporte, geração de energia, produção de combustíveis, edifícios e refino de biocombustíveis não superou 1% da demanda global (IEA, 2025).

O hidrogênio é classificado por cores de acordo com o processo de produção e as matérias-primas utilizadas. Na Tabela 1.1 são apresentados os

tipos de hidrogênio segundo a definição da EPE (2022a).

Tabela 1.1: Classificação do hidrogênio em escala de cores segundo o processo de produção (EPE, 2022a).

Cor	Resumo do processo de produção do hidrogênio
	Preto Gaseificação do carvão mineral (antracito) sem CCUS
	Marrom Gaseificação do carvão mineral (hulha) sem CCUS
	Cinza Reforma a vapor do gás natural sem CCUS
	Azul Reforma a vapor do gás natural com CCUS
	Turquesa Pirólise do metano sem gerar CO <sub>2</sub>
	Verde Eletrólise da água com energia de fontes renováveis (eólica/solar)
	Musgo Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS
	Rosa Fonte de energia nuclear
	Amarelo Energia da rede elétrica, composta de diversas fontes
	Branco Extração de hidrogênio natural ou geológico

O termo Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS) abrange tanto a Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) quanto a Captura e Utilização de Carbono (CCU) (EPE, 2022a).

A produção global de hidrogênio no ano 2024 foi de aproximadamente 100 Mt, dos quais dois terços foram produzidos a partir da reforma a vapor do gás natural, seguido da produção a partir do carvão e, em menor proporção, como subproduto em refinarias e instalações petroquímicas; o hidrogênio de baixa emissão contribui em menos de 1% da produção total (IEA, 2025). Desta forma, a predominância de fontes fósseis teve como resultado emissões de CO<sub>2</sub> próximas a 980 Mt (IEA, 2025).

O risco ambiental do hidrogênio cinza não deriva unicamente da emissão de CO<sub>2</sub>, mas também de metano. O metano liberado pela reforma a vapor decorre de perdas, emissões por ventilação e combustão incompleta; embora a quantidade emitida seja menor, o metano tem um potencial de aquecimento global 82,5 vezes maior que o CO<sub>2</sub> numa escala de 20 anos, e 30 vezes maior na escala dos 100 anos (EUROPEAN-COMMISSION, 2024).

Por outro lado, a produção de H<sub>2</sub> verde surge como uma alternativa promissora a longo prazo, mas devido à infraestrutura limitada, ao elevado custo de capital inicial e ao alto custo energético, a sua implementação em larga escala ainda é um desafio (SCHOONOVER; ALKHABBAZ; D'AGOSTINI, 2024).

Tendo isto em conta, a produção de H<sub>2</sub> por reforma a vapor do gás natural com CCS parece ser a rota mais viável na atualidade. Essa alternativa possibilita manter as emissões de CO<sub>2</sub> mínimas com uma produção alta e consistente de H<sub>2</sub>; podendo ser utilizada como um vetor de transição para futuras opções mais sustentáveis e uma alternativa de rápida implementação ao H<sub>2</sub> cinza (SCHOONOVER; ALKHABBAZ; D'AGOSTINI, 2024).

### 1.3

#### Reforma a vapor do metano

Na reforma a vapor do metano (SMR) ocorre a reação entre o vapor de água e o metano, como indicado na Equação 1-1. A reação é altamente endotérmica, com uma entalpia de 206 kJ/mol (VOLDSUND; JORDAL; ANANTHARAMAN, 2016).



As temperaturas de operação oscilam entre 500 °C e 900 °C; trabalham-se a pressões elevadas de 20 a 35 atm e uma relação vapor-carbono (S/C) de 2,5-3,0 (VOLDSUND; JORDAL; ANANTHARAMAN, 2016). Como produto, é gerado gás de síntese, composto por uma mistura de H<sub>2</sub> e CO (monóxido de carbono). Após a reforma do metano, o CO gerado reage com vapor para gerar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> adicional, mostrado na Equação 1-2 (VOLDSUND; JORDAL; ANANTHARAMAN, 2016).



Esta reação é chamada de reação deslocamento gas-água ou *Water Gas Shift* (WGS), é levemente exotérmica com uma entalpia de -41 kJ/mol. Na produção do H<sub>2</sub> azul, o CO<sub>2</sub> gerado é capturado utilizando várias tecnologias de separação, como adsorção, absorção, membranas e processos criogênicos (VOLDSUND; JORDAL; ANANTHARAMAN, 2016).

### 1.4

#### No Brasil

O consumo de hidrogênio no Brasil em 2023 foi de aproximadamente 0,5 Mt, sendo 98% utilizado como matéria-prima (EPE, 2025). A predominância de energias renováveis no Brasil, principalmente da hidroelétrica, confere ao país um alto potencial para a produção de hidrogênio verde (Agora Industry, 2024). Porém, na atualidade, esse processo segue enfrentando desafios em comparação com outras fontes devido ao custo de infraestrutura e equipamentos de eletrólise.

O Brasil está entre os países com maiores reservas de gás natural, estimando-se em 600 bilhões de metros cúbicos de gás, no entanto, metade do gás extraído é reinjetado para processos de recuperação avançada de petróleo (Agora Industry, 2024). O hidrogênio produzido no país origina-se principalmente pela reforma a vapor do gás natural, sendo a maioria consumido em refinarias e na produção de fertilizantes (EPE, 2022b). Tendo isso em conta, o investimento em tecnologias de captura e armazenamento de carbono torna-se uma estratégia de transição adequada para a redução das emissões nacionais.

Por outro lado, regulamentos para produção de  $H_2$  já estão sendo implementados no Brasil com o intuito de incentivar a indústria a manter baixas emissões de  $CO_2$ . A Lei nº 14.948/2024 define hidrogênio de baixa emissão quando gera menos de 7 kg de  $CO_2$  equivalente por kg de  $H_2$  produzido (BRASIL, 2024).

## 1.5

### Objetivos

O escopo do projeto é simular o processo de produção de  $H_2$  pela reforma a vapor do metano a partir do gás natural com captura de  $CO_2$  com aminas para realizar uma análise econômica preliminar e ambiental, visando a minimização de emissões do gás  $CO_2$ . Para isto, será realizada uma simulação no software comercial Aspen HYSYS® do processo produtivo completo.

Os objetivos específicos do trabalho foram os seguintes:

- Simular o reator de reforma a partir de parâmetros cinéticos da literatura.
- Simular o processo produtivo completo com captura de carbono.
- Obter hidrogênio de alta pureza e reduzir as emissões de  $CO_2$  em mais de 90%.
- Avaliar o impacto ambiental e realizar uma análise econômica preliminar do processo.

## 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1

##### Metano como fonte de hidrogênio

Nas tecnologias de produção de hidrogênio, a reforma a vapor a partir de gás natural é a rota mais utilizada em escala industrial. Isso deve-se principalmente a abundância e custo do gás natural, o qual é composto maioritariamente por metano. Também, o metano possui uma razão de H/C alta, gerando menos CO<sub>2</sub> como subproduto frente a outros hidrocarbonetos (IEA, 2019).

O metano utilizado para a reforma a vapor pode se originar de outras matérias-primas. O biogás gerado a partir de biomassa também é uma escolha como fonte de metano, sendo uma alternativa renovável, porém sua taxa de metano é menor, precisando de purificações prévias para a retirada do CO<sub>2</sub> e outras impurezas (SWARTBOOI; KAPANJI-KAKOMA; MUSYOKA, 2022).

As fontes de metano podem conter espécies sulfuradas, tornando vital a realização de uma dessulfuração inicial para evitar o envenenamento do catalisador utilizado no reformador (GHW, 2023). A presença de hidrocarbonetos mais pesados no gás natural, como etano e propano, faz necessária a adição de uma etapa de pré-tratamento chamada de pré-reforma, na qual esses hidrocarbonetos são convertidos em metano e óxidos de carbono; diferente da reforma a vapor, a pré-reforma opera a temperaturas menores (GHW, 2023).

#### 2.2

##### Pre-tratamentos

##### 2.2.1

##### Dessulfurização

Como mencionado anteriormente, a primeira etapa do processo de produção de H<sub>2</sub> é a dessulfurização do gás de entrada para evitar o envenenamento do catalisador. A remoção total do enxofre é possível, porém acarreta um custo de operação elevado, sendo aceitáveis concentrações de H<sub>2</sub>S menores que 0,5 ppm (WANG; ENG, 2020).

A hidrodessulfurização (HDS) é o método mais utilizado na indústria para a remoção das espécies de enxofre do combustível; o processo consiste na hidrogenação dos compostos para formar H<sub>2</sub>S (GANIYU; LATEEF, 2021).

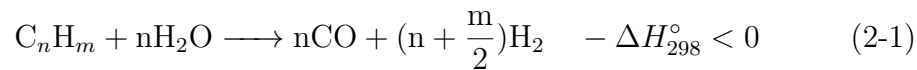
Este último é retirado do gás utilizando adsorventes, sendo o ZnO o mais utilizado (PARANDIN; RASHIDI, 2018).

### 2.2.2

#### Pre-reforma

Os hidrocarbonetos maiores, principalmente etano e propano, presentes no gás natural são convertidos em gases mais simples como metano, óxidos de carbono, água e hidrogênio. A pré-reforma acontece a temperaturas relativamente baixas, entre 400 °C e 550 °C, a condições adiabáticas utilizando um catalisador à base de níquel (SPERLE et al., 2005).

A Equação 2-1 corresponde a reforma dos hidrocarbonetos maiores, a Equação 2-2 é a metanação e a Equação 2-3 é a WGS.



As principais problemáticas na pré-reforma são a formação de coque originada da elevada concentração de carbono e a sinterização do catalisador de níquel (SPERLE et al., 2005).

## 2.3

### Fundamentos da reforma a vapor do metano (SMR)

O gás com alto teor de metano é alimentado no reformador. O equipamento - ilustrado na Figura 2.1 - conta com 2 seções principais. O gás passa pelos tubos internos do reformador onde se encontra o catalisador, ocorrendo a reação de reforma. No exterior dos tubos, ocorre a combustão para fornecer a energia necessária para a reação; o próprio gás misturado com o reciclo proveniente de etapas subsequentes do processo é utilizado como combustível no reformador.

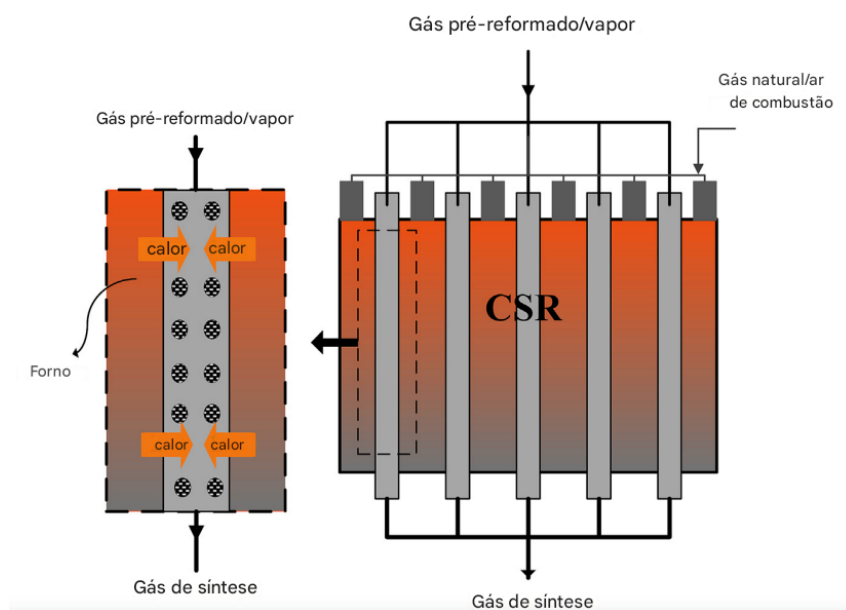


Figura 2.1: Reformador de vapor convencional

Fonte: Adaptado de Karimipourfard, Kabiri e Rahimpour (2014).

A reação de WGS também acontece no reformador, porém as condições de operação limitam a conversão devido à natureza exotérmica. Por esta razão, para maximizar a produção de  $H_2$ , são adicionados reatores de WGS depois do reformador.

Os reatores de WGS (WGSR) promovem a reação de WGS operando em condições de temperatura e pressão menores em comparação com o reator de reforma. Existem dois caminhos possíveis para o WGSR: alta temperatura e baixa temperatura. Os reatores de alta temperatura (HTS) operam a temperaturas de entre 310 °C até 450 °C e os catalisadores utilizados são baseados em óxidos de cromo e ferro (LIMA et al., 2012). Nos reatores de baixa temperatura (LTS), as temperaturas não superam os 300 °C, os catalisadores empregados são geralmente baseados em óxidos de cobre, zinco, cromo e alumínio (LIMA et al., 2012).

### 2.3.1 Catalisadores

A implementação de catalisadores para a reforma a vapor do metano é essencial para reduzir a barreira energética do processo, permitindo uma produção energeticamente viável. Assim também, a seletividade oferecida pelo catalisador possibilita a preferência de uma das várias reações termodinamicamente possíveis.

Na reforma a vapor, são utilizados catalisadores metálicos do grupo VIII suportados por óxidos metálicos. Dentro deles, o níquel é o metal mais

utilizado em função de seu custo-benefício, sendo o catalisador de preferência o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porém, é suscetível à formação de coque, o que desativa o catalisador. (IGHALO; AMAMA, 2024).

### 2.3.2

#### Mecanismo

Diversos estudos de catalisadores comerciais baseados em níquel utilizados para a reforma a vapor de metano sugerem que o mecanismo de catálise heterogênea de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) descreve apropriadamente a interação entre a superfície do catalisador e os reagentes. Como indica a Figura 2.2, no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, todas as espécies são adsorvidas; a reação ocorre na superfície do catalisador onde os reagentes encontram-se adsorvidos e o produto gerado é posteriormente des-sorvido.

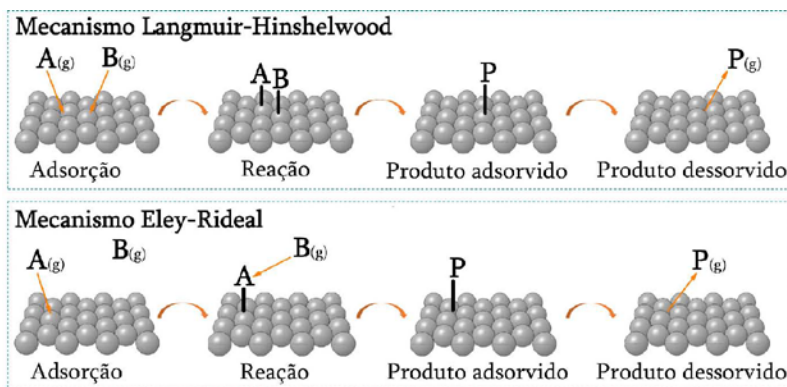


Figura 2.2: Mecanismos de catálise heterogênea.

Fonte: Farias, Tremiliosi-Filho e Camara (2023).

Na reforma a vapor do metano, as espécies adsorvidas são o metano e o vapor de água. A Tabela 2.1, criada por Lee et al. (2018), apresenta o mecanismo de adsorção, reação e dessorção das espécies na superfície do catalisador de reforma.

Tabela 2.1: Mecanismo de reação na reforma a vapor do metano (SMR) (adaptado de Lee et al. (2018))

Espécies envolvidas	Eq.	Etapa
$\text{H}_2\text{O} + (\text{s}) \rightleftharpoons \text{O}(\text{s}) + \text{H}_2$	(1)	Adsorção / dissociação da $\text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_4 + (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{s})$	(2)	Adsorção / dissociação do $\text{CH}_4$
$\text{CH}_4(\text{s}) + (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(3)	Reações na superfície
$\text{CH}_3(\text{s}) + (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(4)	
$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}(\text{s}) + (\text{s})$	(5)	
$\text{CH}_2\text{O}(\text{s}) + (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CHO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(6)	
$\text{CHO}(\text{s}) + (\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(7)	Etapa determinante da taxa
$\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{s}) + (\text{s})$	(8)	
$\text{CHO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(9)	
$\text{CO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO} + (\text{s})$	(10)	Dessorção dos produtos
$\text{CO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + (\text{s})$	(11)	
$2\text{H}(\text{s}) \rightleftharpoons (\text{s}) + \text{H}_2$	(12)	
$\text{H}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2 + (\text{s})$	(13)	

Vários fatores devem ser considerados para favorecer a produção de hidrogênio, como a temperatura, pressão e razão de reagente; sendo as reações de formação de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  as etapas determinantes da cinética.

## 2.4

### Captura de carbono

O principal diferencial do hidrogênio azul é a baixa emissão de gases de efeito estufa. O carbono gerado pelo processo é capturado por meio de várias tecnologias, porém adiciona um custo extra devido à implementação de equipamentos específicos para a captura.

O  $\text{CO}_2$  pode ser capturado em diferentes etapas do processo. A captura de carbono pré-combustão consiste na captura do  $\text{CO}_2$  antes da queima dos gases (ALIZADEH; KHALILI; AHMADI, 2024). A produção de hidrogênio a partir do metano faz parte deste tipo de tecnologia, pois o  $\text{CO}_2$  é capturado antes que os gases residuais sejam redirecionados ao forno do reformador.

A captura pós-combustão também integra o processo de reforma a vapor do metano; devido à natureza endotérmica da reação, é necessária a queima de combustível para manter as temperaturas elevadas no reator. O combustível utilizado pode ser  $\text{H}_2$  ou metano, que gera  $\text{CO}_2$  como produto indesejado da combustão. Também pode ser implementada a captura por oxí-combustão, na qual o combustível é queimado em condições ricas em oxigênio, geralmente oxigênio puro, promovendo a combustão completa e formando unicamente  $\text{CO}_2$

e água, facilitando a separação do gás em etapas subsequentes (ALIZADEH; KHALILI; AHMADI, 2024).

### 2.4.1

#### Absorção química

O processo de absorção química consiste no contato entre a corrente gasosa e um solvente de extração líquido, chamado de absorvente. O líquido absorve seletivamente o  $\text{CO}_2$  presente na corrente gasosa. Logo, o líquido rico em  $\text{CO}_2$  é transferido a uma unidade de regeneração, o  $\text{CO}_2$  é extraído do líquido por meio de aquecimento. O líquido regenerado é comprimido e reciclado para a unidade de absorção (KHAN et al., 2023).

A diferença da absorção física, a qual requer um elevado custo energético para manter condições de pressão elevadas, na absorção química o solvente interage quimicamente com o gás, formando ligações fracas que podem ser quebradas com o aumento da temperatura (KHAN et al., 2023). Os equipamentos utilizados para absorção química do  $\text{CO}_2$  são as torres de absorção - esquematizadas na Figura 2.3 - nas quais a corrente de gás entra pelo fundo e o solvente pelo topo, ocorrendo o contato entre as fases gas-líquido. Finalmente, o líquido rico em  $\text{CO}_2$  é coletado no fundo, e o gás livre de  $\text{CO}_2$  sai pelo topo.

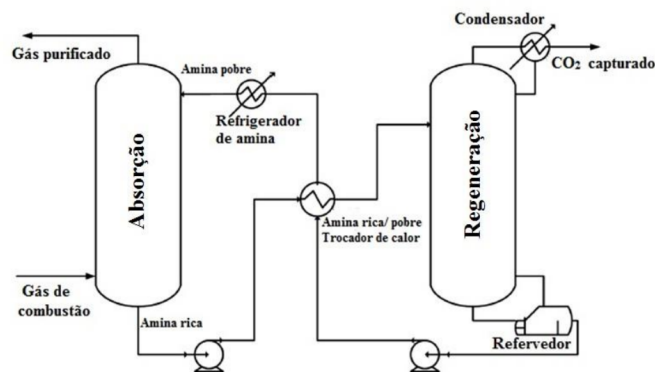


Figura 2.3: Fluxograma de captura de  $\text{CO}_2$  com aminas.

Fonte: Miranda et al. (2018).

Os solventes mais utilizados na indústria para a absorção de  $\text{CO}_2$  consistem em alcanolaminas, classificadas em: aminas primárias, como a monoetanolamina (MEA) ou a diglicolamina (DGA); secundárias, como a dietanolamina (DEA) ou a diisopropanolamina (DIPA); terciárias, como a trietanolamina (TEA) ou dietiletanolamina (MDEA); cíclicas, como a piperazina (PZ) e a morfolina (MOR) (VEGA et al., 2018). A reação entre a amina e o  $\text{CO}_2$  é representada na Equação 2-4 a seguir (VEGA et al., 2018).



Como indicado na Equação 2-5, a formação do ânion carbamato  $\text{AmCOO}^-$  requer outra base B, sendo esta outra amina. Desta forma, a captura de  $\text{CO}_2$  requer 2 moléculas de aminas por cada molécula do gás.

No caso das aminas terciárias, como MDEA, não ocorre uma reação direta com o  $\text{CO}_2$ . A amina atua como catalisadora da reação de hidratação de  $\text{CO}_2$ , gerando bicarbonato, como mostrado na Equação 2-6 (SANTOS; GOMES; BORDADO, 2016).



Em comparação com outras aminas, as aminas terciárias têm uma capacidade de absorção maior e requerem menos energia para serem regeneradas, mas possuem uma cinética de reação lenta, por essa razão são utilizadas misturas de aminas. A piperazina é muito utilizada como promotor por ser altamente reativa, resultando em misturas com altas capacidades de absorção e cinética rápida (N.BORHANI; WANG, 2019).

Outros solventes químicos que podem ser utilizados para a absorção são soluções salinas, solução de carbonatos, hidróxidos e sais de aminoácidos (N.BORHANI; WANG, 2019); porém, as aminas seguem sendo o solvente de escolha devido à sua maturidade.

### 2.4.2

#### Adsorção

A técnica de captura de  $\text{CO}_2$  por adsorção aproveita a capacidade dos gases de serem adsorvidos em uma superfície sólida, chamada de adsorvente. Como esquematizado na Figura 2.4, o método consiste na passagem da mistura de gases pelo adsorvente; as moléculas de  $\text{CO}_2$  ficam retidas, permitindo assim a separação (CHARRIS; PRADA, 2024).

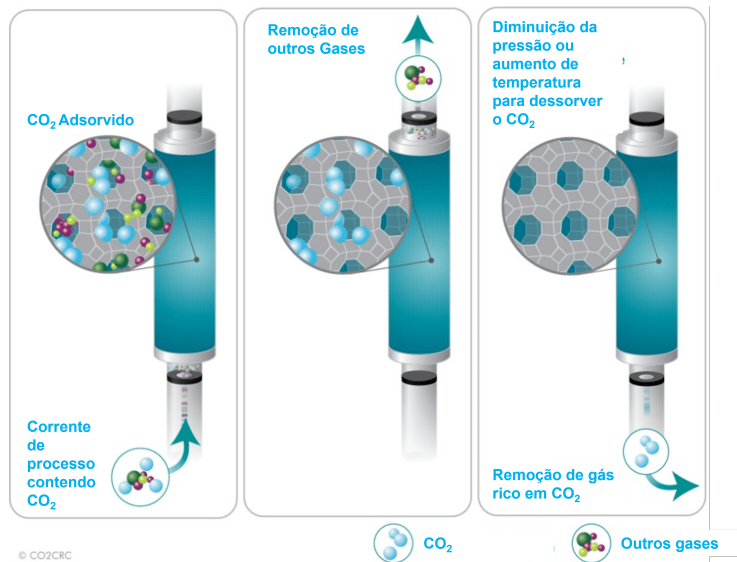


Figura 2.4: Processo de adsorção de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de CO2CRC (2012).

O CO<sub>2</sub> retido é posteriormente recuperado por meio da regeneração do adsorvente, permitindo assim a reutilização do mesmo durante vários ciclos de produção (CHARRIS; PRADA, 2024).

A regeneração do adsorvente realiza-se a partir da variação das condições de operação. A adsorção por oscilação de temperatura (TSA) efetua-se a temperaturas baixas e o adsorvente é regenerado ao aumentar a temperatura. Similarmente, na adsorção por oscilação de temperatura a vácuo (TSAV), aplica-se um vácuo, permitindo que a regeneração seja realizada a temperaturas mais baixas e resultando em um custo energético menor (CHARRIS; PRADA, 2024). Na adsorção por oscilação elétrica (ESA), o aumento da temperatura para a dessorção é providenciado pelo efeito Joule gerado ao passar uma corrente elétrica pelo adsorvente (CHARRIS; PRADA, 2024).

Na adsorção por oscilação de pressão (PSA), o CO<sub>2</sub> é adsorvido a altas pressões e dessorvido à pressão ambiente, mantendo-se a temperatura constante. Também a adsorção por oscilação a vácuo (VSA), na qual o CO<sub>2</sub> é adsorvido à pressão atmosférica e a regeneração é realizada aplicando vácuo (RAGANATI; MICCIO; AMMENDOLA, 2021).

Na seleção de um adsorvente apropriado devem-se considerar vários fatores: o material deve ter uma alta capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> para reduzir a quantidade utilizada e a dimensão do equipamento; deve ser seletivo e possuir boa cinética de adsorção; a regeneração deve ser simples, requerendo uma baixa quantidade de recursos energéticos; o tempo de vida deve ser alto, mantendo estabilidade frente aos numerosos ciclos de adsorção e dessorção; o custo deve ser razoável; e por último, deve possuir estabilidade térmica

e mecânica para não ser fortemente afetado pelas condições de operação (RAGANATI; MICCIO; AMMENDOLA, 2021).

Na captura, utilizam-se adsorventes à base de carbono, sendo o carbono ativado um dos mais empregados na indústria, zeólitas e estruturas metalorgânicas (MOFs), entre outros (RAGANATI; MICCIO; AMMENDOLA, 2021). Também podem ser utilizados adsorventes químicos, como materiais funcionalizados com aminas (RAGANATI; MICCIO; AMMENDOLA, 2021).

### 2.4.3 Separadores de membranas

A separação de CO<sub>2</sub> por membrana é uma alternativa sustentável de baixo custo econômico e energético, e de pouco requerimento espacial (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023).

O princípio de funcionamento consiste na passagem da mistura de gases por uma membrana que atua como um filtro; os gases são separados em base à afinidade da membrana, aqueles que possuem uma maior afinidade conseguem permear a membrana, enquanto os outros ficam retidos (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023). Na Figura 2.5, é esquematizado o processo de separação.

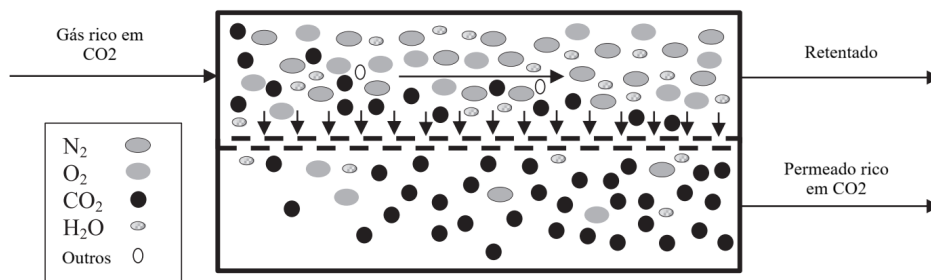


Figura 2.5: Funcionamento de separação por membrana.

Fonte: Adaptado de Khalilpour et al. (2015).

Em membranas poliméricas densas, a transferência de massa se dá pelo fenômeno de difusão: primeiramente, o gás é adsorvido pela membrana no lado de maior pressão; em seguida, ocorre a difusão do gás que permeia a membrana, para finalmente ser dessorvido no lado de menor pressão (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023). A força motriz é controlada pela diferença de potencial químico entre os extremos da membrana (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023). A Equação 2-7 representa o fluxo de gás através da membrana (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023).

$$J_i = \frac{Q_i}{\delta} \cdot (P_r \cdot x_i - P_p \cdot y_i) \quad (2-7)$$

Onde  $J_i$  é o fluxo molar da espécie  $i$  em  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $Q_i$  é a permeabilidade da espécie  $i$  em  $\text{mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ,  $\delta$  é a espessura efetiva da membrana em m,  $P_r$  e  $P_p$  são as pressões do retido e do permeado em Pa, e  $x_i$  e  $y_i$  são as frações molares da espécie  $i$  em cada lado em mol/mol.

A permeabilidade e a seletividade são os fatores mais importantes para a escolha de uma membrana. A permeabilidade se dá pela relação entre a quantidade permeada e a espessura da membrana, como mostrado na Equação 2-8 (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023):

$$q = \frac{Q_i}{\delta} \quad (2-8)$$

A seletividade é a capacidade da membrana de separar dois gases. Na Equação 2-9, a relação entre a quantidade permeada do gás  $i$  e do gás  $j$  define a seletividade da membrana (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023).

$$a_{i,j} = \frac{Q_i}{Q_j} = \frac{q_i}{q_j} \quad (2-9)$$

Estes dois fatores definem o custo operacional e o capital do projeto. A dimensão da membrana vai depender da permeabilidade: membranas mais permeáveis vão precisar de uma área menor para alcançar um fluxo desejado. Por outro lado, uma membrana mais seletiva permite atingir a maior pureza com um menor requerimento energético. (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023).

Uma extensa variedade de materiais é utilizada na fabricação de membranas, cada um com suas vantagens e desvantagens. Para a captura de  $\text{CO}_2$  são principalmente utilizadas membranas à base de materiais poliméricos, membranas inorgânicas e de matriz mista (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023).

As membranas poliméricas são as mais eficientes do ponto de vista econômico devido à sua fácil produção. Possuem resistência térmica, mecânica e física, porém apresentam problemas de plastificação após um uso prolongado (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023).

Por outro lado, as membranas inorgânicas - como, por exemplo, o carbono ativado, zeólitas, cerâmicos e MOFs - possuem resistência superior para condições extremas de operação, porém apresentam um custo de produção elevado. Dessa forma, a junção de materiais orgânicos e inorgânicos é vista como uma alternativa para superar essas limitações, sendo voltada toda a atenção para a síntese de materiais compósitos para a produção de membranas de matriz mista (GKOTSIS; PELEKA; ZOUBOULIS, 2023).

#### 2.4.4 Armazenamento

O CO<sub>2</sub> capturado pode ser armazenado em reservatórios geológicos adequados, como: formações salinas, reservatórios de óleo e gás depletados, reservatórios de carvão não explotáveis, formações basálticas e formações de folhelho orgânico (NETL, 2025). O CO<sub>2</sub> é armazenado como um fluido supercrítico, é dizer, a temperaturas superiores a 31,1 °C e pressões maiores que 72,9 atm, possuindo propriedades intermediárias entre a fase gasosa e a fase líquida (NETL, 2025). Nessas condições, o CO<sub>2</sub> ocupa um volume reduzido, exibindo uma densidade similar à do estado líquido e uma viscosidade comparável à do estado gasoso, o que permite armazenar maiores quantidades num mesmo volume. Para que o CO<sub>2</sub> se mantenha em estado supercrítico, é necessário injetá-lo a profundidades superiores a 800 metros, onde as temperaturas e pressões são maiores (NETL, 2025).

O CO<sub>2</sub> é retido no subsolo por meio de vários mecanismos, como mostrado na Figura 2.6.



Figura 2.6: Mecanismos de aprisionamento de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de Pakchotanon et al. (2025).

A própria estrutura e imperfeições das rochas impermeabilizam o solo, evitando a passagem do CO<sub>2</sub>; a porosidade das rochas permite a fixação do CO<sub>2</sub> na sua superfície; a água presente solubiliza o CO<sub>2</sub> em bicarbonato, que pode reagir com minerais e formar carbonatos sólidos (NETL, 2025).

### 2.4.5 Utilização

Embora esse trabalho esteja focado em CCS, é importante mencionar que o uso do CO<sub>2</sub> para a obtenção de produtos de valor agregado é uma alternativa mais atraente para a direção de uma indústria sustentável. O CO<sub>2</sub> pode ser reaproveitado diretamente ou ser transformado em diferentes produtos.

Dentre as rotas químicas de reaproveitamento do CO<sub>2</sub>, a conversão catalítica baseada na hidrogenação do CO<sub>2</sub> para a formação de metanol é uma das mais promissoras devido à versatilidade de dito álcool como combustível e na indústria química (RODRIGUES; ALVES; MEYER, 2022). Indo para a área da bioquímica, a implementação de bioprocessos utilizando microrganismos ou enzimas é uma opção para a obtenção de biocombustíveis à base de CO<sub>2</sub>; também, o CO<sub>2</sub> pode servir como matéria-prima na produção de polímeros como o policarbonato (RODRIGUES; ALVES; MEYER, 2022).

A Figura 2.7 mostra as rotas não transformativas de reaproveitamento de CO<sub>2</sub>.



Figura 2.7: Rotas de reaproveitamento de CO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de LeClerc et al. (2025).

Dentro das rotas não transformativas, pode-se encontrar o uso do gás para a carbonatação de bebidas, injeção para recuperação avançada de petróleo e uso terapêutico na área médica (LECLERC et al., 2025).

## 2.5

### Purificação de hidrogênio

O hidrogênio gerado a partir da reforma a vapor do metano deve ser separado do gás de síntese contendo CO, CO<sub>2</sub>, metano e outros componentes. O objetivo dessa etapa é a obtenção de gás H<sub>2</sub> de alta pureza, permitindo seu uso como combustível ou como reagente na indústria química. Para isso, diversas tecnologias de separação são empregadas; métodos físicos incluem *Pressure Swing Adsorption* (PSA), separação por membranas e destilação criogênica (KIM; YANG, 2025). Por outro lado, métodos químicos como a formação de hidretos metálicos também podem ser aplicados; porém, os métodos físicos são os mais empregados na indústria (KIM; YANG, 2025).

#### 2.5.1

##### Adsorção por oscilação de pressão (PSA)

A técnica de separação de PSA é a escolha por excelência do setor industrial para obter H<sub>2</sub> de alta pureza, conseguindo concentrações de mais de 99,99% (LUBERTI; AHN, 2022).

O PSA é um processo cíclico e dinâmico, constando de várias etapas de adsorção, despressurização, dessorção, purga e pressurização (LUBERTI; AHN, 2022). Desta forma, para atingir uma operação contínua, é preciso de múltiplos leitos (LUBERTI; AHN, 2022). As correntes resultantes são o hidrogênio de alta pureza e os gases residuais, esses últimos podem ser reaproveitados como combustível.

O ciclo começa com a entrada da mistura dos gases na unidade de PSA, mostrada na Figura 2.8.

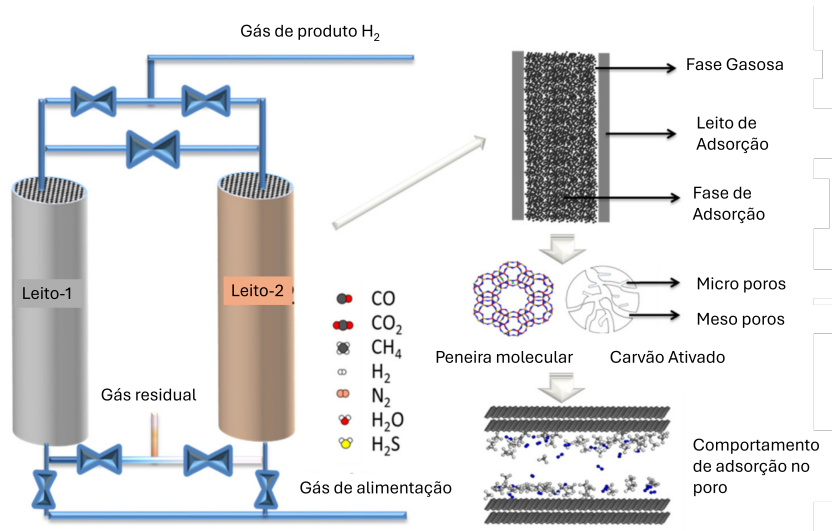


Figura 2.8: Unidade PSA convencional.

Fonte: Adaptado de Du et al. (2021).

Quando o gás comprimido passa pelo interior, as impurezas são retidas por adsorção, permitindo a saída de H<sub>2</sub> de alta pureza. A pressão do leito é reduzida a níveis intermediários, produzindo uma corrente rica em H<sub>2</sub> utilizada para pressurizar ou purgar outros leitos. O leito é despressurizado em contracorrente e as impurezas são dessorvidas, é realizada uma purga com um fluxo rico em H<sub>2</sub> em contracorrente para remover as impurezas restantes. O leito é pressurizado em contracorrente a uma pressão intermediária com um fluxo rico em H<sub>2</sub> proveniente da etapa de despressurização de outro leito; finalmente, o leito é pressurizado em contracorrente na pressão de adsorção, reiniciando o ciclo (LUBERTI; AHN, 2022).

Os materiais utilizados como adsorventes nos leitos são geralmente sílica gel, zeólitas e carvão ativado; a escolha do adsorvente é baseada na sua afinidade com as impurezas contidas na corrente. Para maximizar a remoção de várias impurezas, são utilizados leitos multicamadas, combinando diferentes adsorventes (LUBERTI; AHN, 2022).

### 2.5.2 Destilação criogênica

A destilação criogênica é um processo de separação de gases baseado nos diferentes pontos de ebulição, operando a temperaturas muito baixas e altas pressões (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Uma esquematização do processo é mostrada na Figura 2.9.

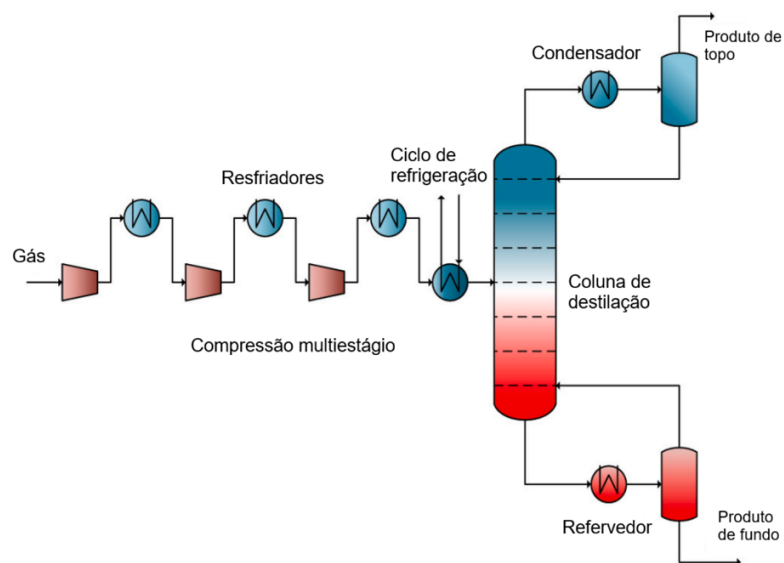


Figura 2.9: Esquematização da destilação criogênica.

Fonte: Adaptado de Naquash et al. (2022).

Esse processo permite a obtenção de gases com alta pureza; no entanto, para chegar às condições de operação requeridas, são necessários múltiplos estágios de compressão e resfriamento, implicando um alto consumo energético (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).



Tabela 3.1: Composição do gás natural utilizada na simulação.

Componente	Composição (% mol/mol)
Metano (CH <sub>4</sub> )	90,00
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	7,50
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0,5
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	1,00
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	1,00
Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	5 ppm (7,2 mg/m <sup>3</sup> )

O gás conta com um poder calorífico inferior (PCI) de  $8,398 \cdot 10^5$  kJ/kmol e um poder calorífico superior (PCS) de  $9,237 \cdot 10^5$  kJ/kmol, valores retirados do Aspen HYSYS®.

A razão molar vapor/gás escolhida é de 3,0, pelo que será utilizado um set para fornecer a corrente de vapor de água necessária. Esse valor é equivalente a uma razão molar de vapor/carbono (S/C) de 2,82 (VOLDSUND; JORDAL; ANANTHARAMAN, 2016).

### 3.3

#### Coluna de adsorção para dessulfurização

Como o software Aspen HYSYS® não possui um módulo especializado em adsorção, optou-se por utilizar um "Component Splitter". Segundo o trabalho de Tran (2016), o adsorvente comercial composto por ZnO tem uma capacidade de adsorção de 245,2 mgS/g ou 260,5 mg H<sub>2</sub>S/g. Desta forma, será considerada esta capacidade para cálculo do adsorvente necessário, estimando uma eficiência de remoção total. Como não foram considerados outros compostos sulfurados, não será feita a hidrogenação.

### 3.4

#### Pre-reformador

O pré-reformador foi simulado a partir de um reator de Gibbs operando de forma adiabática com uma corrente de entrada a 450 °C.

### 3.5

#### Reator de reforma

O reformador consta de 100 tubos com diâmetro interno de 10 cm e comprimento de 12 metros, totalizando um volume de 9,4 m<sup>3</sup>; essas dimen-

sões foram escolhidas com base nas faixas encontradas na literatura (DÍAZ; WILLIS, 2022).

O reator de reforma a vapor foi simulado a partir de um *Plug Flow Reactor* (PFR) que opera de forma isotérmica a uma pressão de 28,3 bar, com uma temperatura de 900 °C. Para a modelagem do reator de reforma, foram escolhidas reações do tipo heterogêneas catalíticas. O modelo cinético utilizado está baseado no modelo de Xu e Froment (1989) para o catalisador de Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Porém, os dados cinéticos foram retirados do trabalho de Chouhan et al. (2021). A densidade do catalisador é 2355 kg/m<sup>3</sup> e porosidade de 0,5. Na Tabela 3.2, encontram-se as taxas de reação do modelo para cada reação.

Tabela 3.2: Reações e expressões da taxa (CHOUHAN et al., 2021)

Reação	Expressão da taxa
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$R_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} \left( P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1} \right)}{\text{DEN}^2}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$R_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{\text{H}_2}} \left( P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_2} \right)}{\text{DEN}^2}$
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$R_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{\text{H}_2}^{3.5}} \left( P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_3} \right)}{\text{DEN}^2}$

Onde  $\text{DEN} = 1 + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ .

As constantes cinéticas originam-se da lei de Arrhenius, expressa na Equação 3-3, a seguir (FOGLER, 2004):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3-1)$$

Onde  $A$  é a constante pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação e  $R$  é a constante dos gases ideais. As constantes de equilíbrio foram adaptadas da equação de Van't Hoff integrada, correspondente à Equação 3-2 (FOGLER, 2004):

$$K = e^{\left(\frac{a}{T} + b\right)} \quad (3-2)$$

O termo  $a$  é  $-\Delta H/R$ . Finalmente, a equação resultante fica:

$$K = \exp(b) e^{\frac{a}{T}} \quad (3-3)$$

Os termos pre-exponenciais e energias presentes nas Tabelas 3.3 e 3.4 foram obtidos de Chouhan et al. (2021).

Tabela 3.3: Constantes cinéticas e de equilíbrio do modelo (adaptado de Chouhan et al. (2021)).

Constante	$A$ (kmol.bar <sup><i>n</i></sup> .kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$E_a$ ou $\Delta H$ (kJ/mol)
$k_1$	$9,49 \times 10^{15}$	240,1
$k_2$	$4,39 \times 10^6$	67,13
$k_3$	$2,29 \times 10^{15}$	243,9
$K_1$	$1,20 \times 10^{13}$	223,1
$K_2$	$1,72 \times 10^{-2}$	-36,58
$K_3$	$2,06 \times 10^{11}$	186,5

Tabela 3.4: Constantes de adsorção do modelo (CHOUHAN et al., 2021).

Constante	$A$ (bar <sup><i>n</i></sup> )	$\Delta H$ (kJ/mol)
$K_{\text{CH}_4}$	$6,65 \times 10^{-4}$	-38,28
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$1,77 \times 10^5$	88,68
$K_{\text{H}_2}$	$6,12 \times 10^{-9}$	-82,90
$K_{\text{CO}}$	$8,23 \times 10^{-5}$	-70,65

O software Aspen HYSYS® solicita a entrada de dados das constantes cinéticas da seguinte forma:

$$r = \frac{k_{\text{dir}} f_{\text{dir}}(P_i) - k_{\text{rev}} f_{\text{rev}}(P_i)}{\left[1 + \sum_{i=1}^N K_i f_i(P_i)\right]^n} \quad (3-4)$$

Além disso, as constantes cinéticas diretas e reversas são aceitas apenas por volume de gás, sendo necessária a seguinte conversão (HESKETH, 2003):

$$r_{\text{HYSYS}} = r \rho_c \frac{(1 - \phi)}{\phi} \quad (3-5)$$

Onde  $\rho_c$  é a densidade do catalisador e  $\phi$  é a porosidade.

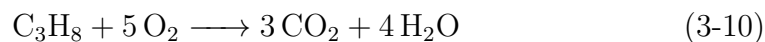
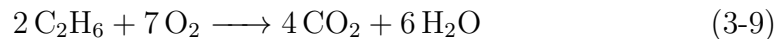
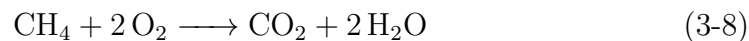
Dessa forma, as constantes pré-exponenciais foram adaptadas para serem aceitas na entrada de dados do Aspen HYSYS®, resultando nos seguintes valores, apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Constantes cinéticas diretas e reversas.

Constante	$A$ (kmol.bar <sup><i>n</i></sup> .m <sub>gás</sub> <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	$E_a$ ou $\Delta H$ (kJ/mol)
$k_{1,dir}$	$2.24 \times 10^{19}$	240,1
$k_{1,rev}$	$1,87 \times 10^6$	17,04
$k_{2,dir}$	$1,03 \times 10^{10}$	67,13
$k_{2,rev}$	$6,01 \times 10^{11}$	103,7
$k_{3,dir}$	$5.39 \times 10^{18}$	243,9
$k_{3,rev}$	$2,62 \times 10^7$	57,41

O reator de reforma foi validado a partir dos dados das composições de saída no equilíbrio, em base ao trabalho realizado por Freitas (2012). Também foi realizada uma análise de sensibilidade para estudar o efeito da temperatura e a composição S/C na conversão do metano, assim como o efeito da temperatura nas vazões de saída do reator para uma relação S/C fixa de 2,88 na entrada do reator.

Para o reformador operar de forma isotérmica, foi necessário adicionar um trocador de calor que iguale a temperatura de entrada à de saída. Essa energia, com a requerida no reformador, foi fornecida pelo forno, e os combustíveis utilizados foram gás natural à pressão atmosférica e a corrente de saída do PSA, a qual contém em parte metano e hidrogênio. O forno foi simulado a partir de um reator de conversão com conversão total de metano, H<sub>2</sub>, CO, etano e propano; considerando combustão completa com O<sub>2</sub> 5% em excesso. As equações de reação são apresentadas a seguir:



A temperatura de saída dos gases do forno foi fixada a 1000 °C para poder estimar a quantidade de combustível auxiliar requerida.

### 3.6

#### Reatores de WGS

Os reatores de WGS foram simulados utilizando reatores de Gibbs, considerando que a única reação presente é a WGS. Os gases de saída do reformador são resfriados a uma temperatura de 450 °C para entrar no reator HTS o qual é operado de forma adiabática. Logo, os gases de saída do reator HTS são resfriados a 200 °C antes de entrar no reator de LTS, que também opera de forma adiabática. Esta configuração permite aproveitar a energia de saída do reformador para acelerar a cinética no primeiro reator de WGS e, logo no reator de baixa temperatura, a reação ocorre com uma conversão maior.

### 3.7

#### Coluna de absorção para captura de CO<sub>2</sub>

Para capturar o CO<sub>2</sub>, foi escolhida uma solução aquosa 45% m/m de MDEA e 5% m/m de Piperazina para pré-combustão, conforme o trabalho realizado por Katebah, Al-Rawashdeh e Linke (2022), tendo como objetivo uma eficiência de captura de 90%. Para a pós-combustão, a escolha foi 40% m/m de MDEA e 10% m/m de Piperazina, baseada no estudo de Chen et al. (2025), e procurou-se uma eficiência de captura de 80%. O pacote termodinâmico utilizado será o "Acid Gas - Chemical Solvents", este pacote é especializado para colunas de absorção utilizando aminas (DUBOIS; THOMAS, 2018).

Antes do PSA, a corrente de gás entra no fundo da torre de adsorção, a qual opera a 24 bar, favorecendo a transferência de massa entre o gás e o líquido. A solução de aminas entra no topo à mesma pressão. A corrente de MDEA/PZ rica em CO<sub>2</sub> entra num flash para reduzir a pressão a 2,1 bar, a corrente líquida é aquecida antes de entrar no Stripper, que opera a 2 bar (MEERMAN et al., 2012). A solução de amina pobre é direcionada para uma bomba; a pressão é aumentada até a pressão da coluna de absorção, sendo adicionados água e amina antes de entrar na coluna.

O mesmo procedimento foi realizado para a torre de absorção dos gases de exaustão, mas neste caso a torre opera à pressão atmosférica, precisando de uma bomba antes do regenerador e sem necessidade de adicionar um flash (CHEN et al., 2025).

As torres de absorção e regeneração foram simuladas com o intuito de minimizar o número de pratos e a vazão de aminas. As especificações definidas nos regeneradores foram as temperaturas do condensador e do refeedor, procurando a obtenção de uma amina com baixa carga de CO<sub>2</sub> e uma corrente de CO<sub>2</sub> com pouca água. As vazões de amina foram ajustadas até chegar às eficiências de captura desejadas.

### 3.8

#### Purificação de H<sub>2</sub> por PSA

Similar ao processo de dessulfurização, a adsorção por oscilação de pressão é um processo que não pode ser simulado rigorosamente no software Aspen HYSYS®. Desta forma, a simulação foi realizada a partir de um "Component Splitter", foi considerada uma pureza de 99,99 % de H<sub>2</sub> com uma recuperação de 90 % para o adsorvente BPL AC & 13X zeólita (SHABBANI et al., 2024).

### 3.9

#### Compressão e desidratação do CO<sub>2</sub>

O CO<sub>2</sub> capturado nas torres de aminas é misturado e direcionado para o trem de compressão. As condições desejadas de saída do trem são uma pressão de 100 bar e uma temperatura de 30 °C. Além disso, a concentração de água é um dos parâmetros mais importantes; concentrações muito elevadas provocam a formação de ácido carbônico, o qual danifica as tubulações. Não existe um valor estabelecido, mas a maioria dos artigos sugere uma concentração de 50 ppm (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

O trem de compressão utilizado consta de 5 estágios de compressão, em cada estágio são realizados a compressão, resfriamento e separação de fases. Todos os compressores contam com um aumento de pressão em razão de 2,2, por exemplo, no primeiro estágio a pressão do gás aumenta de 2 bar para 4,4 bar; também, todos os resfriadores resfriam as correntes de gás para 30 °C, facilitando a separação de fases e mantendo as temperaturas de descarga dos compressores numa faixa segura. Antes do 5º estágio, a corrente de gás passa pela unidade de desidratação por TEG (Trietileno Glicol), para reduzir a carga de água; o TEG é regenerado com o auxílio de uma corrente de gás de stripping originada do vaso flash. O pacote termodinâmico utilizado é Peng-Robinson para as compressões e "Glycol Package" para a desidratação (ØI; RAI, 2018).

As condições de tratamento por TEG - exceto a pressão de operação do absorvedor - foram extraídas do artigo realizado por Øi e Rai (2018), a vazão de TEG foi estimada em 3,0 kmol/h. As condições operacionais são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Dados operacionais da desidratação por TEG

	Absorvedor	Regenerador
N pratos	10	4
Pressão (bar)	44,98	1,01
Temperatura de entrada TEG (°C)	35	153
Temperatura do reboiler (°C)	–	200
Razão de refluxo	–	0,5

### 3.10

#### Avaliação econômica preliminar.

No presente trabalho, a avaliação econômica é limitada aos custos dos equipamentos instalados como CAPEX e custos de utilidades e matérias-primas como OPEX.

Para realizar a avaliação econômica, foi utilizado o módulo Aspen Economics, o qual permite o mapeamento e dimensionamento dos equipamentos instalados, fornecendo estimativas precisas de custos de investimento e custos operacionais. Do programa foi retirado o "Installed Cost" dos vasos, trocadores de calor, torres, bombas e compressores.

Devido à limitação do módulo, alguns equipamentos não podem ser dimensionados, pelo que foi necessário estimar os custos a partir de valores na literatura. Os custos de equipamentos podem ser estimados a partir da Equação 3-11 extraída de Turton et al. (2009), indicada seguidamente.

$$\frac{C_a}{C_b} = \left(\frac{A_a}{A_b}\right)^n \quad (3-11)$$

Onde  $A$  é o atributo do equipamento, geralmente a capacidade,  $C$  é o custo e  $n$  é um expoente que depende do tipo de equipamento. O sufixo  $a$  representa o equipamento a custear e o sufixo  $b$  o equipamento de referência. (TURTON et al., 2009).

Os preços do dessulfurizador, pré-reformador, reformador, reatores de WGS e PSA foram estimados a partir da literatura, utilizando a Tabela 3.7, que foi adaptada do trabalho de Spallina et al. (2016), o qual mostra o "Ref. Erected Cost" dos equipamentos.

Tabela 3.7: Dados de entrada para a estimativa de custos por ajuste de capacidade (Adaptado de Spallina et al. (2016))

Equipamento	Unidade	$Q_{\text{ref}}$	$C_{\text{ref}}$ (MM€)	$f$	Ano	CEPCI
Dessulfurizador	MW <sub>LHV</sub>	413,8	0,66	0,67	2011	585,7
Pré-reformador	MW <sub>LHV</sub>	1800	17,5	0,75	2005	468,2
Reformador	MW <sub>LHV</sub>	1246	27,61	0,75	2007	525,4
Reatores WGS	MW <sub>LHV</sub>	1246	9,54	0,67	2007	525,4
PSA	kmol/h	17069	27,96	0,60	2007	525,4

Onde  $C_{\text{ref}}$  é o custo de referência,  $Q_{\text{ref}}$  é a capacidade de referência e  $f$  é o fator de escala exponencial. O custo final do equipamento na simulação foi ajustado para o ano 2025 utilizando o *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) e calculado em dólar, com valores de 800 e US\$ 1,16, respectivamente. Os valores dos CEPCI são retirados de University of Manchester (2025). A fonte original da tabela utilizava o PCI total da planta, porém neste trabalho foi usado unicamente o PCI do gás natural a ser reformado.

Para calcular os custos operacionais, foi necessário obter estimativas de custos de matérias-primas e utilidades da literatura. O preço do gás natural foi obtido de Moura (2025) e calculado com base no PCS; os preços da água de processo de Katebah, Al-Rawashdeh e Linke (2022); preço da eletricidade de CEIC (2025) e os preços dos catalisadores e material adsorvente de Lee et al. (2021); o preços são mostrados na Tabela 3.8. Para o custo do vapor utilizado na reforma, foi considerado o preço de água de processo, assumindo que é transformada em vapor a partir da energia retirada na entrada dos reatores de shift. Os custos de vapor e água de resfriamento foram extraídos do software, assim como o consumo de energia elétrica.

Tabela 3.8: Preços de utilidades e matérias-primas para análise econômica

Matéria-prima / Utilidade	Unidade	Valor
Gás Natural	US\$/MMBtu	20
Água de processo	US\$/m <sup>3</sup>	0,9
Eletricidade	US\$/MWh	145
Catalisador	US\$/kg	25
Adsorvente	US\$/kg	2

Foi calculada a massa requerida de catalisador para cada um dos reatores; para o pré-reformador e reatores de shift, a *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV) foi estimada a partir de valores da literatura presentes nos artigos de Choi et

al. (2017) e Haryanto et al. (2011). As densidades de bulk dos reatores de pré-reforma e shift correspondem a valores típicos de catalisadores comerciais (SINOCATA, 2025; DENGZHUO, 2025). Para o reformador, foi utilizado o volume de 9,4 m<sup>3</sup>.

Os cálculos foram realizados a partir da Equação 3-12 e os parâmetros operacionais são apresentados na Tabela 3.9.

$$m_{\text{cat}} (\text{t}) = \frac{F_{\text{ent}} (\text{STDm}^3/\text{h}) \cdot \rho_{\text{bulk}} (\text{kg}/\text{m}^3)}{\text{GHSV} (\text{h}^{-1}) \cdot 1000} \quad (3-12)$$

Tabela 3.9: Parâmetros operacionais dos reatores

Parâmetro	Pré-reformador	Reformador	HTS	LTS
GHSV (h <sup>-1</sup> )	5000.0	—	4000.0	4000.0
$\rho_{\text{bulk}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	1200.0	1178.0	1400.0	1350.0

Foi considerado o tempo de vida dos catalisadores e material adsorvente de 5 anos e 1 ano equivalente a 8760 horas. A quantidade de material adsorvente foi calculada a partir da capacidade de adsorção do material e da vazão de H<sub>2</sub>S, considerando uma remoção total.

### 3.11

#### Premissas de projeto

- Estado estacionário.
- A queda de pressão em todos os trocadores de calor é de 10 kPa, 40 kPa no adsorvedor e 100 kPa no pré-reformador e reatores de shift e 150 kPa no reformador.
- O combustível não possui H<sub>2</sub>S.

## 4

### Resultados e Discussão

#### 4.1

##### Processo final

O gás natural é fornecido a 30 bar e 30 °C a uma vazão molar de 425 kmol/h, equivalente a  $1,005 \cdot 10^4$  STDm<sup>3</sup>/h ou  $2,412 \cdot 10^5$  STDm<sup>3</sup>/día. O gás é pré-aquecido a 360 °C e o H<sub>2</sub>S presente é retirado completamente no adsorvedor, logo o gás é misturado com uma corrente de vapor superaquecido a 29,9 Bar e 400 °C em razão molar Vapor/Gás de 3.

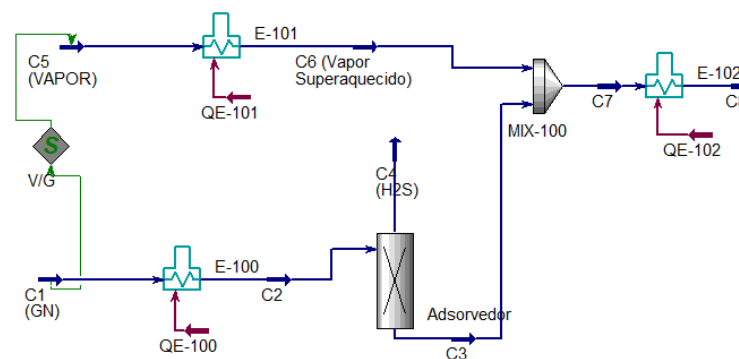


Figura 4.1: Pré-aquecimento e adsorção de H<sub>2</sub>S

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

A mistura de gases é pré-aquecida a 450 °C no trocador de calor e direcionada para o pré-reformador, entrando a 29,4 bar. No pré-reformador, o etano e propano são convertidos em CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> com conversões superiores a 99,9%. A corrente de gás sai a 405 °C e 28,4 bar e entra no trocador de calor para ser pré-aquecida a 600 °C antes de entrar no reformador.

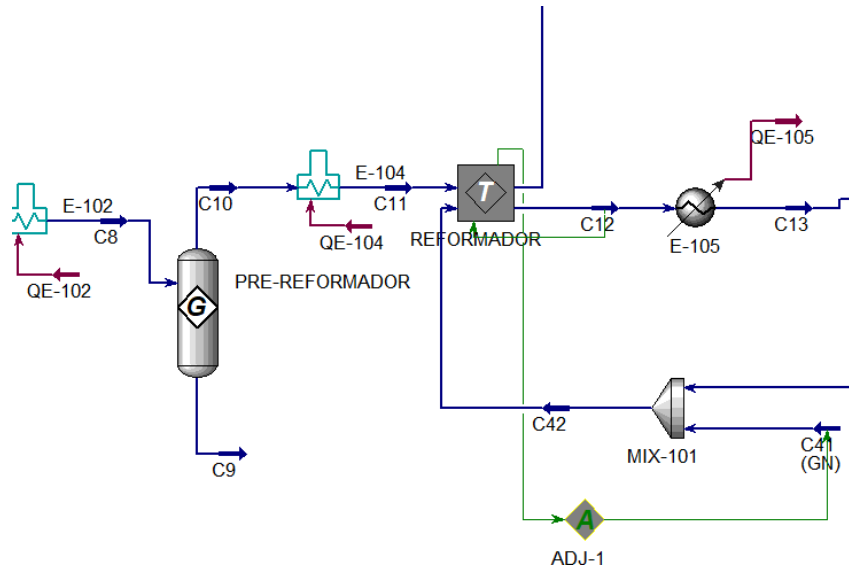


Figura 4.2: Pre-reformador e reformador

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

O reformador foi simulado a partir de um PFR operando a 900 °C e 28,3 bar, mostrado na Figura 4.3. Antes de entrar no forno, o ar a 30 °C é preaquecido para 265 °C, sendo necessários 1992 kmol/h de ar para os 366 kmol/h de combustível. A quantidade de combustível auxiliar (Gás natural) necessária foi de 94 kmol/h, equivalendo a 18% da demanda total.

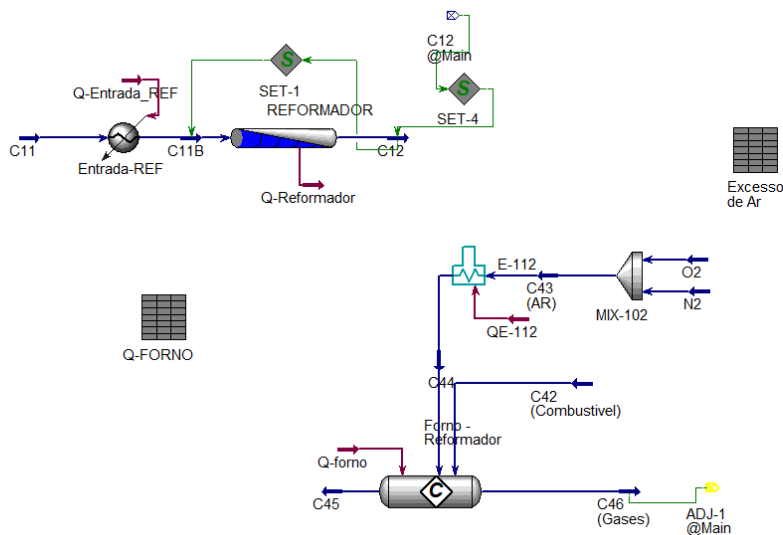


Figura 4.3: Reformador e forno

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

Nas condições de operação aplicadas, a conversão do metano foi de 85,8%, a corrente de saída do reator foi de 2486 kmol/h com composições molares de 2,4% de CH<sub>4</sub>, 50,7% H<sub>2</sub>, 30,8% H<sub>2</sub>O, 11,1% CO, 4,9% CO<sub>2</sub> e 0,17% N<sub>2</sub>.

A corrente gasosa a 900 °C é posteriormente resfriada para 450 °C antes de entrar no reator de HTS, mostrado na Figura 4.4. No reator, é convertido 53,4% do CO em CO<sub>2</sub>, aumentando a produção de H<sub>2</sub>; a reação é exotérmica, provocando um aumento da temperatura para 513 °C. Desta forma, foi necessário resfriar a corrente para 200 °C antes de entrar no LTS. Neste último, a conversão de CO foi de 89,4%. A conversão total de CO considerando ambos os reatores de WGS foi de 95,1%.

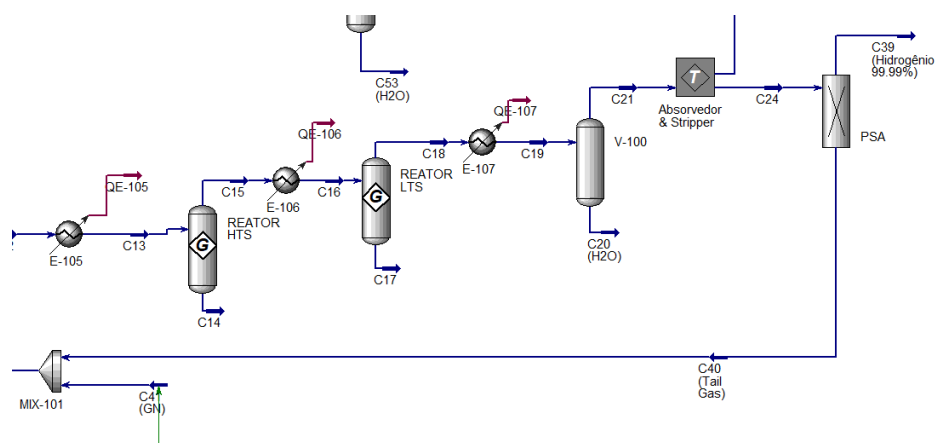


Figura 4.4: Reatores de shift, absorção com aminas e PSA

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

Novamente, a corrente de saída é resfriada, desta vez para 30 °C, e dirigida para um separador. A maioria da água é retirada e a corrente gasosa é enviada para o absorvedor de CO<sub>2</sub>.

A corrente de gás composta por 382,7 kmol/h CO<sub>2</sub>, 1522 kmol/h de H<sub>2</sub>, 59,8 kmol/h de CH<sub>4</sub>, 13,5 kmol/h de CO, 4,25 kmol/h de N<sub>2</sub> e 4 kmol/h de H<sub>2</sub>O entra no fundo da torre de absorção - ilustrada na Figura 4.5 - a qual opera a 24 bar com 20 pratos. No topo entram 1,47.10<sup>5</sup> kg/h de MDEA/PZ 45% e 5% a 30°C; considerando que a vazão mássica de gás de entrada é 2,144.10<sup>4</sup> kg/h, a relação mássica L/G na torre é de 6,86.

Na torre de absorção, é retirado 90% de CO<sub>2</sub> no gás. A corrente de amina rica em CO<sub>2</sub> é descomprimida a 2,1 bar e o gás é separado num vaso flash, logo a fase líquida é aquecida a 85 °C antes de ser enviada ao regenerador. O regenerador tem 10 pratos e opera a 2 bar, a temperatura do reboiler é 121 °C e a temperatura do condensador é 30 °C, a corrente líquida entra no primeiro prato e o gás flash entra no condensador. Na corrente de topo saem 353,7 kmol/h de gás com uma composição molar de CO<sub>2</sub> de 97,4%. No fundo, sai a corrente de amina a 2 bar, passa pelo trocador de calor e recebe o makeup, em seguida é bombeada a 24,1 bar e resfriada a 30 °C antes de entrar de novo na torre de absorção; a amina regenerada conta com uma concentração molar

de 0,35% de CO<sub>2</sub>. Na Tabela 4.2 são apresentados os dados operacionais dessa etapa de captura.

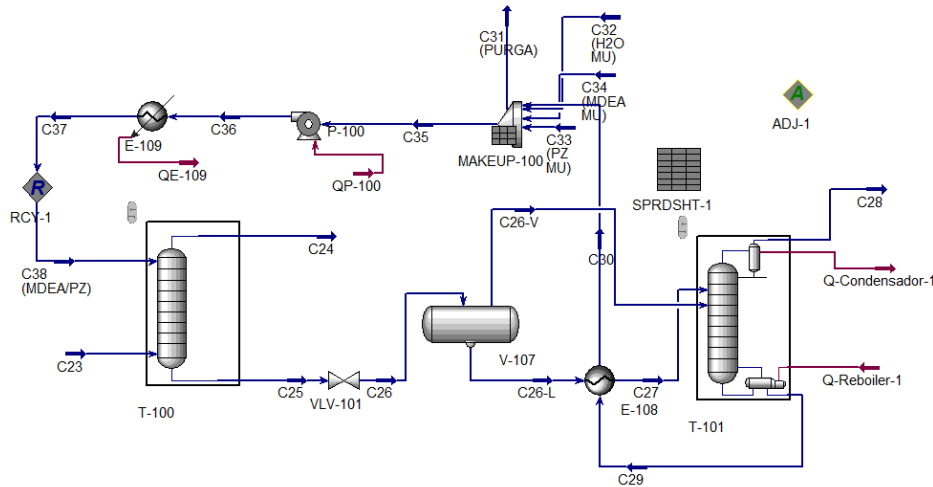


Figura 4.5: Primeira absorção de CO<sub>2</sub>

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

A corrente principal de 1641 kmol/h de gás rica em H<sub>2</sub> entra no PSA a 24 bar. É separado 90% do H<sub>2</sub> com uma pureza superior a 99,99%, equivalente a uma vazão de 2759 kg/h. O “tail gás” sai à pressão atmosférica com uma vazão de 272 kmol/h contendo 21,9% de CH<sub>4</sub>, 55,9% de H<sub>2</sub>, 14% de CO<sub>2</sub>, 1,65% de H<sub>2</sub>O, 4,97% de CO e 1,56% de N<sub>2</sub>. Ele se mistura com o gás natural para ser usado como combustível no forno do reformador.

Após a queima do combustível, o gás de exaustão sai do reformador a uma temperatura fixada de 1000 °C a uma vazão de 2279 kmol/h e composição de 9,3% de CO<sub>2</sub>, 20,5% de H<sub>2</sub>O, 69,3% de N<sub>2</sub>, 0,87% de O<sub>2</sub>. A rota dos gases é mostrada na Figura 4.6.

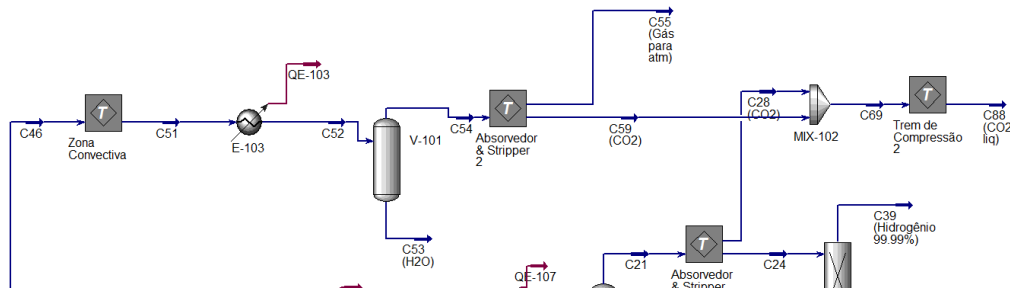


Figura 4.6: Rota dos gases de combustão

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

O gás é utilizado para aquecer as correntes de outras etapas do processo na zona convectiva do reformador - Figura 4.7 - na seguinte ordem: formação

de vapor superaquecido, pré-aquecimento da entrada do reformador, pré-aquecimento da entrada do pré-reformador, aquecimento do gás natural e aquecimento do ar de entrada no forno. As temperaturas de entrada e saída de cada um dos trocadores e a energia reaproveitada são mostradas na Tabela 4.1, o reaproveitamento energético total foi de 50 GJ/h. Esses trocadores de calor não foram considerados na avaliação econômica, por corresponderem às serpentinas no reformador.

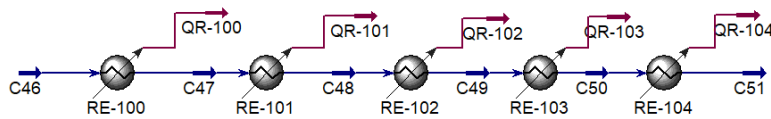


Figura 4.7: Zona convectiva do reformador

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

Tabela 4.1: Temperaturas e energias nos trocadores de calor na zona convectiva do reformador

$C_{\text{Quente}}$	$T_e$ (°C)	$T_s$ (°C)	$C_{\text{Fria}}$	$T_e$ (°C)	$T_s$ (°C)	$Q$ (kJ/h)
RE-100	1000	902	E-101	234,6	400	$8,43 \times 10^6$
RE-101	902	718	E-104	404,7	600	$1,55 \times 10^7$
RE-102	718	656,3	E-102	383,3	450	$5,08 \times 10^6$
RE-103	656,3	572,6	E-100	30	360	$6,79 \times 10^6$
RE-104	572,6	395,1	E-112	30	265	$1,40 \times 10^7$

O gás é resfriado para 40 °C sendo retirada a água num vaso de separação. Logo, entra a uma segunda torre de absorção com amina que opera à pressão atmosférica, ilustrada na Figura 4.8. A massa de gás entrando na coluna é de  $5,677 \cdot 10^4$  kg/h e foi necessária uma vazão de  $2,07 \cdot 10^5$  kg/h de MDEA/PZ 40% e 10% para retirar 80% do  $\text{CO}_2$ , a concentração de  $\text{CO}_2$  na amina pobre foi de 0,5% molar. As condições de operação são apresentadas na Tabela 4.2.

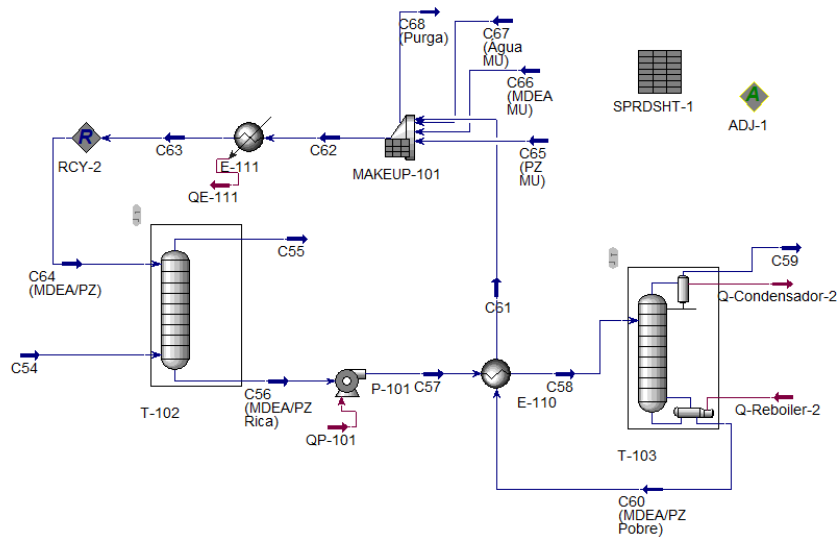


Figura 4.8: Segunda absorção de CO<sub>2</sub>

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

Tabela 4.2: Dados operacionais do absorvedor e do regenerador.

	Captura 1	Captura 2
<b>Absorvedor</b>		
CO <sub>2</sub> capturado (%)	90	80
Amina	MDEA 45% + PZ 5%	MDEA 40% + PZ 10%
Nº pratos	20	30
Pressão (bar)	24	1,013
Temperatura amina (°C)	30	30
L/G (kg/kg)	6,86	3,65
<b>Regenerador</b>		
Nº pratos	10	20
Pressão (bar)	2	2
Temperatura amina (°C)	85	80
Temperatura do refervedor (°C)	121	121
Temperatura do condensador (°C)	30	30

As correntes de CO<sub>2</sub> são misturadas e entram no trem de compressão com uma vazão de 527 kmol/h com 97,5% de CO<sub>2</sub> e 2,2% de H<sub>2</sub>O, o trem é ilustrado na Figura 4.9.





## 4.2

**Validação do reator de reforma**

O reator de reforma foi validado a partir dos dados fornecidos por Freitas (2012) quem realizou o cálculo das composições de saída no reator pela metodologia da minimização da energia de Gibbs em condições de equilíbrio. A pressão de operação foi de 10 atm com uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  de 2; na simulação, a vazão de alimentação de  $\text{CH}_4$  foi de 1 kmol/h. Foi considerado um reator isotérmico com temperatura de entrada igual à temperatura de saída e determinou-se a composição do gás de saída em função da temperatura de reação. O reator é mostrado na Figura 4.12 e os resultados são apresentados na Tabela 4.3, que foi adaptada de Freitas (2012).

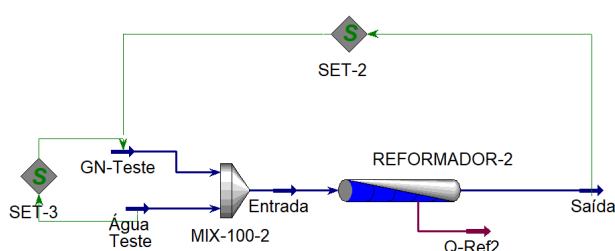


Figura 4.12: Validação do reformador

Fonte: Aspen HYSYS® 2025.

Tabela 4.3: Comparação entre as frações molares por Freitas (2012) e os valores obtidos na simulação.

	773 K		873 K		973 K	
	Freitas (2012)	Sim.	Freitas (2012)	Sim.	Freitas (2012)	Sim.
$\text{CH}_4$	0.262	0.261	0.204	0.202	0.128	0.127
$\text{H}_2\text{O}$	0.527	0.524	0.425	0.420	0.315	0.312
$\text{CO}$	0.003	0.003	0.017	0.017	0.059	0.058
$\text{CO}_2$	0.040	0.041	0.061	0.062	0.064	0.066
$\text{H}_2$	0.168	0.172	0.293	0.299	0.433	0.437
	1073 K		1173 K		1273 K	
	Freitas (2012)	Sim.	Freitas (2012)	Sim.	Freitas (2012)	Sim.
$\text{CH}_4$	0.054	0.054	0.014	0.014	0.003	0.003
$\text{H}_2\text{O}$	0.227	0.226	0.185	0.185	0.176	0.177
$\text{CO}$	0.118	0.118	0.157	0.157	0.171	0.172
$\text{CO}_2$	0.049	0.050	0.035	0.035	0.027	0.027
$\text{H}_2$	0.551	0.552	0.610	0.609	0.622	0.621

Os resultados obtidos na simulação são próximos aos valores fornecidos por Freitas (2012), demonstrando que o reator consegue reproduzir de forma satisfatória o comportamento do sistema.

### 4.3 Estudos de caso do reformador

Foi realizado um estudo de caso do reformador para analisar a conversão do metano em diferentes condições de temperatura e razões S/C na pressão de operação de 28,3 bar. A razão S/C corresponde à da corrente de entrada do reformador, após passagem pelo pré-reformador.

Como indicado na Figura 4.13 a conversão de metano aumenta em função da temperatura, isto deve-se à natureza endotérmica da reação. Assim também, a conversão aumenta para razões de S/C maiores, pois o aumento de mols de  $H_2O$  desloca o equilíbrio para a formação de produtos.

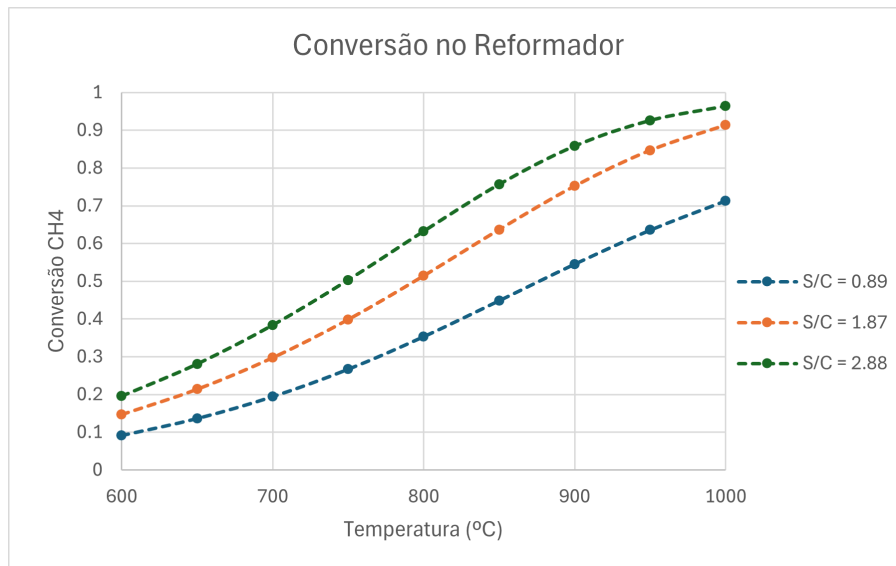


Figura 4.13: Conversão do reformador em função da temperatura e razão S/C

Fonte: Autoral, 2025.

A análise de sensibilidade realizada por Ratnakar e Balakotaiah (2024) para reformadores elétricos obteve resultados similares, indicando que a conversão de metano é favorecida a maiores temperaturas e razões S/C.

Se bem que, a temperaturas muito elevadas, a conversão se aproxima dos 100%, na prática, isto pode ocasionar a formação de coque, comprometendo a eficiência e o tempo de vida do catalisador. Por essa razão, foi escolhido operar o reformador a 900 °C, já que, nessa temperatura, a conversão ainda é alta, enquanto o risco de formação de coque é menor.

Também foi estudado o efeito da temperatura nas composições da corrente de saída do reformador nas condições de pressão e razão S/C do processo simulado.

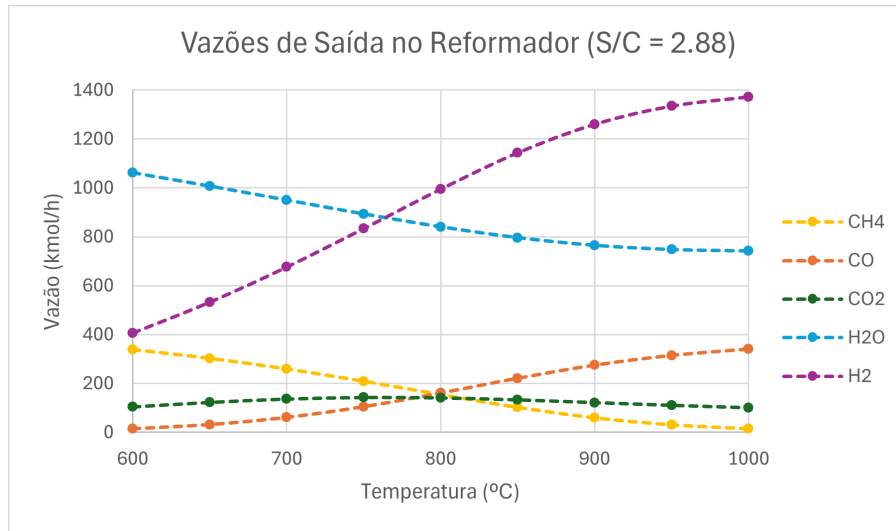


Figura 4.14: Vazões de saída no reformador em função da temperatura

Fonte: Autoral, 2025.

Como é esperado, a vazão molar de H<sub>2</sub> aumenta em função da temperatura, enquanto a vazão de CH<sub>4</sub> diminui; isto reflete o aumento da conversão na reação de reforma. A vazão de CO também aumenta devido à reação de reforma, porém a temperaturas mais baixas o aumento é menor. Por outro lado, a vazão de CO<sub>2</sub> apresenta um aumento pequeno a baixas temperaturas e diminui a temperaturas maiores; o efeito pode ser explicado pela reação de water gas shift, que a temperaturas menores promove o consumo de CO.

#### 4.4

##### Avaliação ambiental preliminar

Para justificar a escolha de 2 locais de captura, foi realizada uma comparação de 3 casos: Reforma sem Captura (Caso 1), Reforma com Captura antes do PSA (Caso 2), Reforma com dois estágios de Captura (Caso 3)

As emissões de CO<sub>2</sub> geradas pelos processos de reforma, *water-gas shift* e combustão foram mitigadas a partir dos procedimentos de captura com aminas em locais estratégicos. No total, foram geradas 24,3 t/h de CO<sub>2</sub>, correspondendo a uma relação de 8,87 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>; a primeira torre de aminas foi responsável pela captura de 62% do CO<sub>2</sub> do processo e a segunda torre do 30,5%, resultando numa eficiência de captura total de 92,3% de CO<sub>2</sub>. Os resultados estão na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4: Comparação de cenários de captura de CO<sub>2</sub> em planta SMR

	Unidade	Caso 1	Caso 2	Caso 3
<b>Captura</b>	%	0	62	92,3
<b>CO<sub>2</sub> gerado</b>	t/h	26	24,3	24,3
<b>CO<sub>2</sub> capturado</b>	t/h	0	15,2	22,6
<b>Intensidade</b>	kg <sub>CO<sub>2</sub></sub> /kg <sub>H<sub>2</sub></sub>	9,4	3,39	0,68

Os resultados obtidos demonstram que, sem a captura, o processo tem uma intensidade de carbono de 9,4 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>, condizente com valores de uma planta de hidrogênio cinza reportados na literatura (ROY et al., 2025). Com a captura antes do PSA, a intensidade baixa para 3,39 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> encontrando-se abaixo dos 7 kg<sub>CO<sub>2</sub>eq</sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> definidos pela Lei nº 14.948/2024, podendo ser categorizado como hidrogênio de baixa emissão (BRASIL, 2024). No entanto, a integração de captura pós-combustão resultou numa intensidade de 0,68 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>, esta redução significativa propõe uma vantagem ambiental, cumprindo os estâdardes europeus de hidrogênio de baixa emissão de 3,38 kg<sub>CO<sub>2</sub>eq</sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub> como limite máximo (SVENSSON, 2023).

Cabe ressaltar que esses valores são unicamente do processo simulado, neste trabalho não foram considerados outros aspectos como perdas de gás natural e CO<sub>2</sub> no transporte, queima de combustível para geração de vapor, nem o associado à eletricidade; esses fatores repercutem na intensidade de carbono final numa planta de hidrogênio real.

O consumo de gás natural do processo é outro parâmetro importante; para produzir 2759 kg/h de hidrogênio foram necessários 7496 kg/h de gás natural como matéria-prima e 1657 kg/h como combustível do forno, equivalendo a 3,32 kg<sub>GN</sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>. O reaproveitamento do tail gás também foi uma etapa crucial, permitindo reduzir o consumo de combustível do forno do reformador e impactando positivamente na economia e sustentabilidade do processo; caso contrário, o consumo total de gás natural seria de 3,99 kg<sub>GN</sub>/kg<sub>H<sub>2</sub></sub>.

## 4.5

### Avaliação econômica preliminar

Foi realizada uma avaliação econômica preliminar visando estimar a ordem de grandeza do capital necessário para a instalação e operação dos equipamentos. Na Tabela 4.5 apresenta-se a capacidade da simulação ( $Q_{sim}$ ) e os custos estimados ( $C_{sim}$ ) dos equipamentos.

Tabela 4.5: Capacidades e custos estimados dos equipamentos.

Equipamento	Unidade	$Q_{sim}$	$C_{sim}$ (MMUS\$)
Dessulfurizador	$MW_{LHV}$	99,1	0,40
Pré-reformador	$MW_{LHV}$	99,1	3,94
Reformador	$MW_{LHV}$	99,1	7,30
Reatores WGS	$MW_{LHV}$	99,1	3,09
PSA	kmol/h	1641	12,1

Os custos dos vasos, trocadores de calor, torres, bombas e compressores foram obtidos do software, resultando em um custo estimado de US\$ 16,7 milhões; desta forma, o CAPEX total de equipamentos estimado é US\$ 43,6 milhões.

A partir da Figura 4.15, pode-se observar que o equipamento de PSA ocupa a maior parcela no CAPEX ISBL, seguido do trem de compressão de  $CO_2$  e do reformador. Os vasos e trocadores de calor que estão fora dos sistemas de captura e compressão encontram-se na parcela "outros".

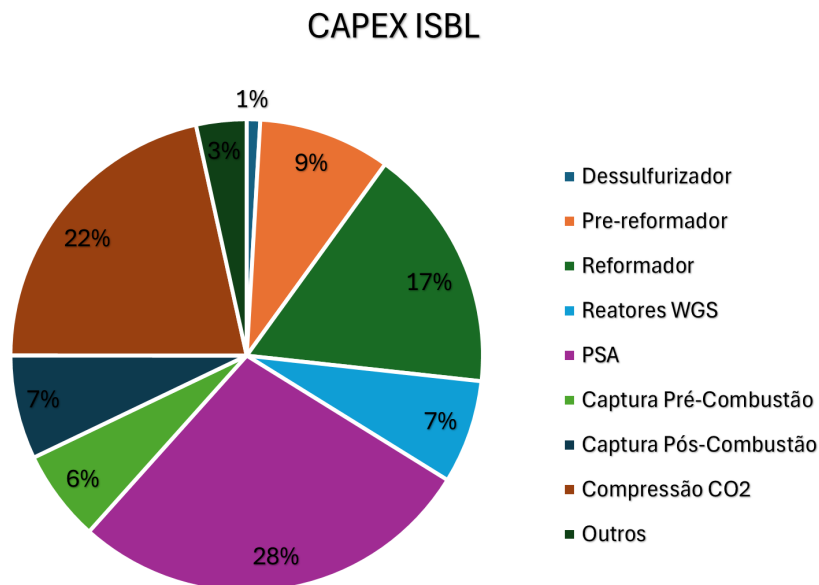


Figura 4.15: Percentagens no CAPEX ISBL

Fonte: Autoral, 2025.

Considerando toda a cadeia de captura, incluindo as capturas pré-combustão, pós-combustão e trem de compressão, estima-se que os custos compõem aproximadamente 35% do CAPEX ISBL de equipamentos final.

Para o cálculo do OPEX, os volumes e massas dos catalisadores são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Vazão de entrada e carga de catalisador nos reatores

Parâmetro	Pré-reformador	Reformador	HTS	LTS
$F_{ent}$ (STDm <sup>3</sup> /h)	$4.02 \times 10^4$	$4.17 \times 10^4$	$5.88 \times 10^4$	$5.88 \times 10^4$
$V_{cat}$ (m <sup>3</sup> )	8.04	9.4	14.7	14.7
$m_{cat}$ (t)	9.6	11.1	20.6	19.8

A partir da vazão de entrada e volume do catalisador, obtém-se que o GHSV no reformador foi de 4428 h<sup>-1</sup>.

O custo anualizado para a troca de catalisador e adsorvente foi de US\$ 0,31 milhões. Já, o custo operacional anual variável total de matérias-primas e utilidades foi estimado em US\$ 91 milhões ao ano. A Figura 4.16 mostra as porcentagens de cada matéria-prima e utilidade no custo operacional final.

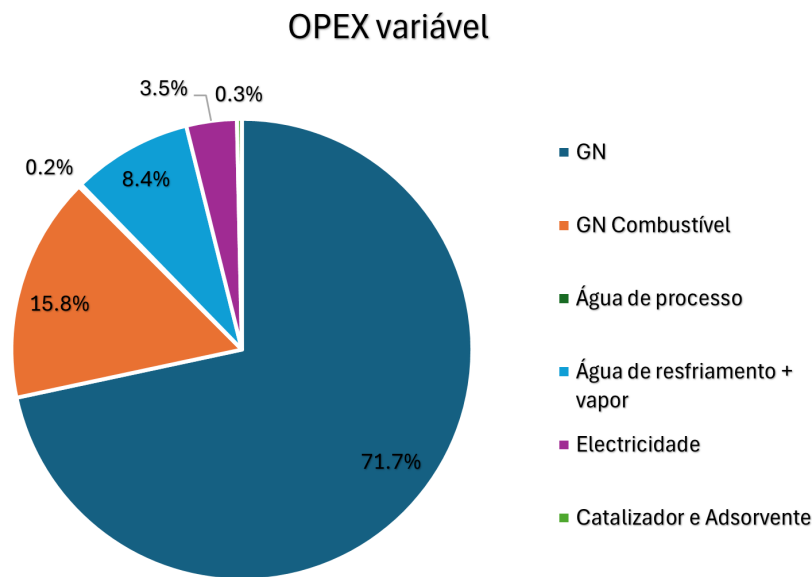


Figura 4.16: Percentagens no OPEX

Fonte: Autoral, 2025.

O gás natural utilizado como matéria-prima compõe a maioria do custo, seguido pelo consumido no reformador, totalizando 87,5%; isso corresponde ao elevado custo do gás natural para uso industrial no Brasil. A água de resfriamento e o vapor utilizados nos revedores somam 8,4%; já a eletricidade utilizada para o acionamento das bombas e compressores ocupa 3,5%; por último, a água de processo e reposição de catalisadores compõem menos de

1%. Os resultados são coerentes com a literatura, Udemu e Font-Palma (2024) observaram que o gás natural corresponde a mais de 80% do OPEX em uma planta de SMR com CCS.

## 5 Conclusão

O presente trabalho consistiu na simulação e estudo do processo de reforma a vapor de metano a partir de gás natural com integração de tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) utilizando o software Aspen HYSYS®. A vazão de gás natural utilizada como matéria-prima foi de 241,2 mil m<sup>3</sup>/d, resultando numa produção diária de 66 toneladas de hidrogênio.

Observou-se a importância das diferentes condições de operação a partir do estudo do reator de reforma, em especial o efeito da temperatura nas composições das espécies de saída do reator. Maiores temperaturas e razões S/C resultaram em conversões de metano superiores. A temperatura de operação de 900 °C e razão S/C de 2,88 demonstraram ser uma escolha apropriada, permitindo uma conversão de 85,8%.

A implementação de duas torres de captura utilizando aminas proporcionou uma eficiência de captura superior a 90%, obtendo uma intensidade de carbono abaixo do limite máximo proposto pela Lei nº 14.948/2024 e chegando a cumprir com os novos padrões europeus de baixa emissão. Por fim, a planta simulada teve emissões diárias de 45 toneladas de CO<sub>2</sub>.

A avaliação econômica preliminar possibilitou estimar os custos de todos os equipamentos instalados considerados na simulação e custos operacionais relacionados à matéria-prima e utilidades. Os resultados demonstram que os equipamentos de captura e compressão do CO<sub>2</sub> ocupam a maioria do CAPEX; por outro lado, o equipamento mais caro foi o PSA. Nos custos operacionais, o gás natural utilizado como matéria-prima superou os 70%, já o gás natural total utilizado superou os 80%.

As premissas consideradas no trabalho não permitiram o estudo cinético do reator de reforma, impossibilitando retratar o comportamento axial e sendo necessário trabalhar em condições de equilíbrio. Uma modelagem física do reformador poderia fornecer perfis de temperatura próximos à realidade; isto, em conjunto com a integração dos fenômenos de transporte nas taxas reacionais, permitiria o dimensionamento do reator em função da conversão desejada e ofereceria resultados precisos da demanda energética do forno.

O estudo ambiental restringiu-se às emissões do gás CO<sub>2</sub> associadas aos processos de reforma, shift e combustão, sem cobrir perdas. Uma análise mais rigorosa consideraria as emissões de outros gases de efeito estufa, como metano, e dos poluentes atmosféricos NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. Também poderia-se investigar a toxicidade das correntes de processo e seu efeito no meio ambiente e nos

humanos. O destino do CO<sub>2</sub> capturado não foi discutido, limitando o estudo até a etapa de transporte, podendo ser considerado em trabalhos futuros.

Uma avaliação econômica mais desenvolvida permitiria estimar os custos de investimento totais da planta e os custos de produção e venda do hidrogênio de baixa emissão para a capacidade de planta tratada, permitindo assim uma comparação precisa com outros trabalhos da literatura. A incorporação dos créditos de carbono também deveria ser considerada em uma futura análise econômica. A adição de uma análise energética e exérgica do processo poderia ser implementada para estimar a demanda energética total da planta, identificar os pontos de maior consumo energético, propor uma integração energética otimizada, calcular o consumo e produção de vapor e quantificar as emissões oriundas da geração de energia. Por último, a substituição do gás natural por opções mais sustentáveis, como biogás ou biometano, seria aconselhável como uma opção para reduzir as emissões totais do processo.

## 6

### Referências bibliográficas

ACS. **Hydrogen - American Chemical Society**. 2020. Disponível em: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/h/hydrogen.html>? Citado na página 11.

Agora Industry. **12 insights on hydrogen-Brazil edition Agora Industry-12 insights on hydrogen-Brazil edition**. [S.l.], 2024. Disponível em: [www.agora-industry.org](http://www.agora-industry.org). Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.

ALIZADEH, S. M.; KHALILI, Y.; AHMADI, M. Comprehensive review of carbon capture and storage integration in hydrogen production: Opportunities, challenges, and future perspectives. **Energies**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), v. 17, 11 2024. ISSN 19961073. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2025. <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Citado na página 30.

ANP. **Resolução 982 2025 da ANP BR**. 2025. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-982-2025>. Citado na página 30.

BRASIL. **Lei nº 14.948, de 2 de agosto de 2024**. 2024. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2023-2026/2024/Lei/L14948.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2023-2026/2024/Lei/L14948.htm). Citado 2 vezes nas páginas 14 e 51.

CEGÁS. **O Gás Natural - Cegás - Companhia de Gás do Ceará**. 2025. Disponível em: <https://www.cegas.com.br/gas-natural/o-gas-natural/>. Citado na página 30.

CEIC. **Brazil Average Supply Tariff: Industrial | Economic Indicators | CEIC**. 2025. Disponível em: <https://www.ceicdata.com/en/brazil/average-supply-tariff-industrial-by-company/average-supply-tariff-industrial?> Citado na página 38.

CHARRIS, L. E. P. Q. L. A. V.; PRADA, C. O. A. B. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), **TECNOLOGÍAS PARA CAPTURA DE CO2 1 Revisión Sistemática de Tecnologías para Captura de CO2**. 2024. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.

CHEN, S. et al. System integration and optimization of coal-fired power plant with pz/mdea-based co2 capture. **Applied Thermal Engineering**, Elsevier Ltd, v. 282, 1 2025. ISSN 13594311. Citado na página 35.

CHOI, S. et al. Pre-reforming of higher hydrocarbons contained associated gas using a pressurized reactor with a ni19.5-ru0.05/cgo catalyst. **Chemical Engineering Science**, Elsevier Ltd, v. 168, p. 15–22, 2017. ISSN 00092509. Citado na página 39.

CHOUHAN, K. et al. Simulation of steam reforming of biogas in an industrial reformer for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 46, p. 26809–26824, 8 2021. ISSN 03603199. Citado 3 vezes nas páginas 8, 32 e 33.

CO2CRC. **Carbon dioxide separation by adsorption**. 2012. Figure from CO2CRC educational resources. Illustration of CO<sub>2</sub> capture by adsorption process. Citado na página 22.

DENGZHUO. **Pre-reforming Catalyst DZC-PR50**. 2025. Disponível em: [https://dengzhuochem.com/list\\_49/79.html](https://dengzhuochem.com/list_49/79.html). Citado na página 39.

DU, Z. et al. A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles. **Catalysts**, MDPI, v. 11, p. 1–19, 3 2021. ISSN 20734344. Citado na página 28.

DUBOIS, L.; THOMAS, D. Comparison of various configurations of the absorption-regeneration process using different solvents for the post-combustion co<sub>2</sub> capture applied to cement plant flue gases. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Elsevier Ltd, v. 69, p. 20–35, 2 2018. ISSN 17505836. Citado na página 35.

DÍAZ, V. H. G.; WILLIS, M. J. Multi-objective optimization of aniline and hydrogen production in a directly coupled membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 47, p. 10483–10499, 3 2022. ISSN 03603199. Citado na página 32.

EPE. **Hidrogênio Azul: Produção a partir da reforma do gás natural com CCUS**. [S.l.], 2022. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 12.

EPE. **Produção e Consumo de Hidrogênio em Refinarias no Brasil**. [S.l.], 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-667/NT-EPE-DPG-SDB-2022-01%20-%20Hidrog%C3%AAnio%20em%20Refinarias.pdf>? Citado na página 14.

EPE. **PANORAMA ATUAL DO HIDROGÊNIO NO BRASIL**. [S.l.], 2025. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-886/EPEFactSheet\\_Panorama\\_Atual\\_Hidrogenio\\_Brasil.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-886/EPEFactSheet_Panorama_Atual_Hidrogenio_Brasil.pdf). Citado na página 13.

EUROPEAN-COMMISSION. **Methane emissions - European Commission**. 2024. Disponível em: [https://energy.ec.europa.eu/topics/carbon-management-and-fossil-fuels/methane-emissions\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/carbon-management-and-fossil-fuels/methane-emissions_en). Citado na página 12.

FARIAS, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Surface defects and ph effects on adsorption and catalysis of co electro-oxidation on model platinum surfaces. **Quimica Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 46, p. 890–914, 2023. ISSN 16787064. Citado na página 18.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. ed. [S.l.]: Prentice-Hall of India Private Limited, 2004. Citado na página 32.

FREITAS, A. C. D. de. **ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PROCESSOS DE REFORMA DO METANO E DA SÍNTESE FISCHER- TROPSCH**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2012. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/859138?> Citado 4 vezes nas páginas 8, 34, 48 e 49.

GANIYU, S. A.; LATEEF, S. A. Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies. **Fuel**, Elsevier Ltd, v. 294, 6 2021. ISSN 00162361. Citado na página 15.

GHW. **Steam Methane Reforming**. 2023. Disponível em: <https://www.greenh2world.com/post/steam-methane-reforming>. Citado na página 15.

GKOTSIS, P.; PELEKA, E.; ZOUBOULIS, A. Membrane-based technologies for post-combustion co<sub>2</sub> capture from flue gases: Recent progress in commonly employed membrane materials. **Membranes**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), v. 13, 12 2023. ISSN 20770375. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

HARYANTO, A. et al. High temperature water gas shift reaction over nickel catalysts for hydrogen production: Effect of supports, gHSV, metal loading, and dopant materials. **Journal of Thermodynamics & Catalysis**, OMICS Publishing Group, v. 02, 2011. Citado na página 39.

HESKETH, R. P. **Catalytic Rates & Pressure Drop in PFR Reactors: HYSYS 3.0**. [S.l.], 2003. Citado na página 33.

IEA. **The Future of Hydrogen**. [S.l.], 2019. Citado na página 15.

IEA. **Global Hydrogen Review 2025**. [S.l.], 2025. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/a6c466dd-b6f0-44bd-a60a-6940eccfb1c3/GlobalHydrogenReview2025.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 12.

IGHALO, J. O.; AMAMA, P. B. Recent advances in the catalysis of steam reforming of methane (srm). **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 51, p. 688–700, 1 2024. ISSN 03603199. Citado na página 18.

IRENA. **Energy transition outlook**. 2023. Disponível em: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Outlook>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 11.

JONES, M. W. et al. National contributions to climate change due to historical emissions of carbon dioxide, methane and nitrous oxide. **EU Open Research Repository**, 2023. Disponível em: <https://zenodo.org/records/14054503>. Citado na página 10.

KARIMIPOURFARD, D.; KABIRI, S.; RAHIMPOUR, M. R. A novel integrated thermally double coupled configuration for methane steam reforming, methane oxidation and dehydrogenation of propane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Elsevier, v. 21, p. 134–146, 2014. ISSN 18755100. Citado na página 17.

KATEBAH, M.; AL-RAWASHDEH, M.; LINKE, P. Analysis of hydrogen production costs in steam-methane reforming considering integration with electrolysis and co<sub>2</sub> capture. **Cleaner Engineering and Technology**, Elsevier Ltd, v. 10, 10 2022. ISSN 26667908. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 38.

KHALILPOUR, R. et al. Membrane-based carbon capture from flue gas: A review. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier Ltd, v. 103, p. 286–300, 2015. ISSN 09596526. Citado na página 23.

KHAN, U. et al. Assessing absorption-based co<sub>2</sub> capture: Research progress and techno-economic assessment overview. **Carbon Capture Science and Technology**, Elsevier Ltd, v. 8, 9 2023. ISSN 27726568. Citado na página 20.

KIM, C. H. et al. Hydrogen production by steam methane reforming in a membrane reactor equipped with a pd composite membrane deposited on a porous stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 43, p. 7684–7692, 4 2018. ISSN 03603199. Citado na página 30.

KIM, Y.; YANG, H. Hydrogen purity: Influence of production methods, purification techniques, and analytical approaches. **Energies**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), v. 18, 2 2025. ISSN 19961073. Citado na página 27.

LECLERC, H. O. et al. The co<sub>2</sub> tree: The potential for carbon dioxide utilization pathways. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, American Chemical Society, v. 13, p. 5–29, 1 2025. ISSN 21680485. Citado na página 26.

LEE, H. J. et al. Kinetic model of steam-methane reforming reactions over ni-based catalyst. **Korean Chemical Engineering Research**, The Korean Institute of Chemical Engineers, v. 56, p. 914–920, 12 2018. ISSN 0304-128X. Citado 3 vezes nas páginas 8, 18 e 19.

LEE, S. et al. Scenario-based techno-economic analysis of steam methane reforming process for hydrogen production. **Applied Sciences (Switzerland)**, MDPI AG, v. 11, 7 2021. ISSN 20763417. Citado na página 38.

LEUNG, D. Y.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 39, p. 426–443, 2014. ISSN 13640321. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 36.

LIMA, D. F. B. et al. Modeling and simulation of water gas shift reactor: An industrial case. **Petrochemicals**, IntechOpen, 3 2012. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/34193>. Citado na página 17.

LUBERTI, M.; AHN, H. Review of polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 47, p. 10911–10933, 3 2022. ISSN 03603199. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

MEERMAN, J. C. et al. Techno-economic assessment of co<sub>2</sub> capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Elsevier Ltd, v. 9, p. 160–171, 2012. ISSN 17505836. Citado na página 35.

MIRANDA, J. L. D. et al. The anthropocene and co<sub>2</sub>: Processes of capture and conversion. **Revista Virtual de Química**, Sociedade Brasileira de Química, v. 10, p. 1915–1946, 11 2018. ISSN 19846835. Citado na página 20.

MOURA, B. de F. **Gás natural para a indústria é um dos mais caros do mundo, diz CNI | Agência Brasil**. 2025. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2025-04/gas-natural-para-industria-e-um-dos-mais-caros-do-mundo-diz-cni>. Citado na página 38.

NAQUASH, A. et al. State-of-the-art assessment of cryogenic technologies for biogas upgrading: Energy, economic, and environmental perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 154, 2 2022. ISSN 18790690. Citado na página 29.

N.BORHANI, T.; WANG, M. Role of solvents in co<sub>2</sub> capture processes: The review of selection and design methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Pergamon, v. 114, p. 109299, 10 2019. ISSN 1364-0321. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119305076?via%3Dihub>. Citado na página 21.

NETL. **Carbon Storage FAQs | netl.doe.gov**. 2025. Disponível em: <https://netl.doe.gov/carbon-management/carbon-storage/faqs/carbon-storage-faqs>. Citado na página 25.

Our World in Data. **Global primary energy consumption by source**. 2025. Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution>. Citado na página 9.

PAKCHOTANON, P. et al. Development of a ranking-based framework for saline aquifers for co<sub>2</sub> storage. **Carbon Management**, Taylor and Francis Ltd., v. 16, 2025. ISSN 17583012. Citado na página 25.

PARANDIN, M. S.; RASHIDI, H. Deep desulfurization of natural gas by a commercial zno adsorbent: A mathematical study for fixed-bed reactors. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Elsevier B.V., v. 59, p. 116–123, 11 2018. ISSN 18755100. Citado na página 16.

RAGANATI, F.; MICCIO, F.; AMMENDOLA, P. Adsorption of carbon dioxide for post-combustion capture: A review. **Energy and Fuels**, American Chemical Society, v. 35, p. 12845–12868, 8 2021. ISSN 15205029. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.

RATNAKAR, R. R.; BALAKOTAIAH, V. Sensitivity analysis of hydrogen production by methane reforming using electrified wire reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 49, p. 916–926, 1 2024. ISSN 03603199. Citado na página 49.

RODRIGUES, V.; ALVES, S.; MEYER, D. C. Artigo técnico co<sub>2</sub> utilization: a brief review of main routes and the potential to brazilian scenario industry. **Revista IPT | Tecnologia e Inovação**, p. 2022, 2022. Citado na página 26.

ROY, R. et al. Comparative techno-environmental analysis of grey, blue, green/yellow and pale-blue hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 116, p. 200–210, 4 2025. ISSN 03603199. Citado na página 51.

SANTOS, S. P.; GOMES, J. F.; BORDADO, J. C. Scale-up effects of co<sub>2</sub> capture by methyldiethanolamine (mdea) solutions in terms of loading capacity. **Technologies**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), v. 4, 9 2016. ISSN 22277080. Citado na página 21.

SCHOONOVER, M.; ALKHABBAZ, M.; D'AGOSTINI, M. Saudi arabia and the hydrogen economy: Blue and green hydrogen value chain. **The Clean Hydrogen Economy and Saudi Arabia: Domestic Developments and International Opportunities**, Taylor and Francis, p. 500–517, 4 2024. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/379635505\\_Saudi\\_Arabia\\_and\\_the\\_hydrogen\\_economy](https://www.researchgate.net/publication/379635505_Saudi_Arabia_and_the_hydrogen_economy). Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.

SHABBANI, H. J. K. et al. H<sub>2</sub> purification employing pressure swing adsorption process: Parametric and bibliometric review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 50, p. 674–699, 1 2024. ISSN 03603199. Citado na página 36.

SINOCATA. **CO Shift Catalyst - Sinocata - We focus on catalysts, purification, adsorbents, bed grading and support technologies!** 2025. Disponível em: <https://sinocata.com/products/catalysts/co-shift-catalyst/>. Citado na página 39.

SPALLINA, V. et al. Techno-economic assessment of membrane assisted fluidized bed reactors for pure h<sub>2</sub> production with co<sub>2</sub> capture. **Energy Conversion and Management**, Elsevier Ltd, v. 120, p. 257–273, 7 2016. ISSN 01968904. Citado 3 vezes nas páginas 8, 37 e 38.

SPERLE, T. et al. Pre-reforming of natural gas on a ni catalyst. criteria for carbon free operation. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p. 195–204, 3 2005. ISSN 0926860X. Citado na página 16.

SVENSSON, G. E. with S. **EU rules for renewable hydrogen: Delegated regulations on a methodology for renewable fuels of non-biological origin.** [S.I.], 2023. Disponível em: [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2023/747085/EPRS\\_BRI\(2023\)747085\\_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2023/747085/EPRS_BRI(2023)747085_EN.pdf). Citado na página 51.

SWARTBOOI, A.; KAPANJI-KAKOMA, K. K.; MUSYOKA, N. M. From biogas to hydrogen: A techno-economic study on the production of turquoise hydrogen and solid carbons. **Sustainability (Switzerland)**, MDPI, v. 14, 9 2022. ISSN 20711050. Citado na página 15.

TRAN, D. T. Synthesis of porous zno based materials using an agarose gel template for h<sub>2</sub>s desulfurization. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 1339–1345, 2016. ISSN 20462069. Citado na página 31.

TURTON et al. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.** Third edition. [S.I.]: Pearson Education, Inc, 2009. Citado na página 37.

UDEMU, C.; FONT-PALMA, C. Potential cost savings of large-scale blue hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming process. **Energy Conversion and Management**, Elsevier Ltd, v. 302, 2 2024. ISSN 01968904. Citado na página 54.

UNFCCC. **The Paris Agreement** | UNFCCC. 2025. Disponível em: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement>. Citado na página 10.

University of Manchester. **CEPCI**. 2025. Disponível em: <https://www.training.itservices.manchester.ac.uk/public/gced/CEPCI.html?reactors/CEPCI/index.html>. Citado na página 38.

VEGA, F. et al. Solvents for carbon dioxide capture. **Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery**, IntechOpen, 8 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/57510>. Citado na página 20.

VOLDSUND, M.; JORDAL, K.; ANANTHARAMAN, R. Hydrogen production with co2 capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 41, p. 4969–4992, 3 2016. ISSN 03603199. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 31.

WANG, R.; ENG, P. Low carbon steam reforming-based hydrogen production. **Gas Liquids Engineering**, 2020. Citado na página 15.

XU, J.; FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. **AIChE Journal**, v. 35, p. 88–96, 1989. ISSN 15475905. Citado na página 32.

ØI, L. E.; RAI, B. Simulation of glycol processes for co2 dehydration. In: **Proceedings of The 9th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation, EUROSIM 2016, The 57th SIMS Conference on Simulation and Modelling SIMS 2016**. [S.l.]: Linköping University Electronic Press, 2018. v. 142, p. 168–173. Citado na página 36.

# 7

## Apêndice

Tabela 7.1: Tabela de balanços de energia

<i>Unit</i>		QE-100	QE-101	QE-102	QE-103	QE-104
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	6.79E+06	8.43E+06	5.08E+06	4.06E+07	1.55E+07
Power	<i>kW</i>	1886.5	2342.7	1411.1	11264.7	4298.7
		<b>QE-105</b>	<b>QE-106</b>	<b>QE-107</b>	<b>QE-109 @TPL1</b>	<b>QE-111 @TPL3</b>
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	4.03E+07	2.67E+07	3.99E+07	3.08E+07	4.52E+07
Power	<i>kW</i>	11193.6	7406.7	11074.7	8567.3	12549.6
		<b>QE-112 @TPL2</b>	<b>QE-113 @TPL4</b>	<b>QE-114 @TPL4</b>	<b>QE-115 @TPL4</b>	<b>QE-116 @TPL4</b>
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	1.40E+07	1.82E+06	1.70E+06	1.73E+06	2.05E+06
Power	<i>kW</i>	3891.7	504.4	472.2	481.6	569.3
		<b>QE-117 @TPL4</b>	<b>QE-119 @TPL4</b>	<b>QR-100 @TPL5</b>	<b>QR-101 @TPL5</b>	<b>QR-102 @TPL5</b>
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	5.12E+06	7.35E+03	8.43E+06	1.55E+07	5.08E+06
Power	<i>kW</i>	1421.3	2.0	2342.7	4298.7	1411.1
		<b>QR-103 @TPL5</b>	<b>QR-104 @TPL5</b>	<b>Q-Condensador-1 @TPL1</b>	<b>Q-Reboiler-1 @TPL1</b>	<b>Q-Condensador-2 @TPL3</b>
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	6.79E+06	1.40E+07	5.99E+06	3.74E+07	3.79E+06
Power	<i>kW</i>	1886.5	3891.7	1663.6	10378.2	1052.2
		<b>Q-Reboiler-2 @TPL3</b>	<b>Q-Condensador3 @TPL4</b>	<b>Q-Reboiler3 @TPL4</b>	<b>QP-100 @TPL1</b>	<b>QP-101 @TPL3</b>
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	4.91E+07	5.12E+04	1.39E+05	4.34E+05	2.92E+04
Power	<i>kW</i>	13635.0	14.2	38.5	120.6	8.1
		<b>QP-103 @TPL4</b>	<b>QK-104 @TPL4</b>	<b>QK-105 @TPL4</b>	<b>QK-106 @TPL4</b>	<b>QK-107 @TPL4</b>
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	2.30E+03	1.50E+06	1.47E+06	1.42E+06	1.32E+06
Power	<i>kW</i>	0.6	417.8	408.0	394.3	367.7
		<b>QK-108 @TPL4</b>	<b>Q-Entrada_REF @TPL2</b>	<b>Q-Reformador @TPL2</b>	<b>Q-forno @TPL2</b>	
Heat Flow	<i>kJ/h</i>	1.11E+06	2.60E+07	-7.91E+07	-1.05E+08	
Power	<i>kW</i>	308.8	7211.7	-21969.8	-29181.5	



