

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Lucas Hee Won Yang

Análise do impacto ambiental na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor convencional e com captura de CO₂

SÃO CARLOS -SP
2024

Lucas Hee Won Yang

Análise do impacto ambiental na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor convencional e com captura de CO₂

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Profa. Dra. Alice Medeiros de Lima

São Carlos-SP
2024

FICHA CATALOGRÁFICA

Yang, Lucas Hee Won

Análise do impacto ambiental na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor convencional e com captura de CO₂ / Lucas Hee Won Yang -- 2024.
40f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador (a): Alice Medeiros de Lima

Banca Examinadora: Adriana Paula Ferreira Palhares, Alice Medeiros de
Lima, Karollyna Beatriz Bentes Martins

Bibliografia

1. Reforma a vapor com e sem captura de CO₂. 2. Emissão de CO₂. I. Yang,
Lucas Hee Won. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Graduação do candidato Lucas Hee Won Yang, realizada em 09/09/2024:

Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares
DEQ/UFSCar

Profa. Dra. Alice Medeiros de Lima
DEQ/UFSCar

Karollyna Beatriz Bentes Martins
DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me dar forças e capacidade para superar todos os desafios que enfrentei ao longo destes anos, por iluminar o meu caminho e não me abandonar em nenhum momento. Sou e sempre serei grato por Sua presença em minha vida.

Agradeço aos meus pais, Hyun e Ariana, por sempre me apoiarem e estarem do meu lado em todos os momentos. Foi graças a eles que eu pude trilhar essa jornada, sempre me incentivaram a estudar e dar o meu melhor.

Aos amigos que fiz durante esse período, Giovanna Candido, Thiago Spinhardi e Gustavo Spinhardi, que estão comigo desde a primeira semana, obrigado por todo o suporte e parceria nas matérias e na vida.

Agradeço aos que entraram na minha vida depois, Camila Carvalho, Diego Angelo e Pedro Fedrizzi, foram igualmente importantes para a conclusão da graduação, com conselhos, desabafos e amizade.

Em especial, agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Alice Medeiros de Lima, pela sugestão do tema, pelos encontros para orientação e disposição em supervisionar o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos que estiveram ao meu lado e fizeram parte desta jornada, todos me proporcionaram experiências e aprendizados, sem vocês eu não estaria onde estou hoje. Muito obrigado!

RESUMO

O hidrogênio é uma fonte energética promissora na transição para uma economia de baixo emissão de carbono, destacando-se por sua alta eficiência e versatilidade, sua produção a partir do gás natural sem captura de CO₂ é responsável por cerca de 62% do hidrogênio produzido globalmente. A reforma a vapor é um método amplamente utilizado para a produção de hidrogênio, no entanto, é também uma fonte significativa de emissões de CO₂, um gás de efeito estufa. As metas do Acordo de Paris buscam limitar o aumento da temperatura global a 1,5°C, o que exige reduções significativas nas emissões de gases de efeito estufa. Devido as preocupações ambientais e para contribuir com as metas estabelecidas pelo Acordo de Paris, este estudo analisa o impacto da implementação de tecnologias de captura de carbono na redução das emissões de CO₂ associadas à produção de hidrogênio através da reforma a vapor de gás natural. Foram realizadas simulações dos processos utilizando software especializado para avaliação ambiental (GREET), permitindo a quantificação e comparação das emissões geradas por ambos os processos. Os resultados indicam que a captura de CO₂ pode reduzir substancialmente as emissões de CO₂, cerca de 95,73% de redução, diminuindo o impacto ambiental do processo de reforma a vapor e auxiliando para alcançar a meta proposta pelo Acordo de Paris.

Palavras-chave: hidrogênio; reforma a vapor; captura de carbono; impacto ambiental; emissões de CO₂.

ABSTRACT

Hydrogen is a promising energy source in the transition to a low-carbon economy, noted for its high efficiency and versatility. Its production from natural gas without CO₂ capture accounts for approximately 62% of the hydrogen produced globally. Steam methane reforming is a widely used method for hydrogen production, however, it is also a significant source of CO₂ emissions, a greenhouse gas. The goals of the Paris Agreement aim to limit the global temperature increase to 1.5°C, which requires significant reductions in greenhouse gas emissions. Due to environmental concerns and to contribute to the targets set by the Paris Agreement, this study analyzes the impact of implementing carbon capture technologies on reducing CO₂ emissions associated with hydrogen production via steam methane reforming. Simulations of the processes were performed using specialized environmental assessment software (GREET), allowing for the quantification and comparison of emissions generated by both processes. The results indicate that CO₂ capture can substantially reduce CO₂ emissions, about a 95.73% reduction, decreasing the environmental impact of the steam methane reforming process and helping to achieve the target proposed by the Paris Agreement.

Keyword: hydrogen; steam methane reforming; carbon capture; environmental impact; CO₂ emissions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção de hidrogênio por tipo de matéria prima	14
Figura 2 - Fluxograma reforma a vapor convencional	16
Figura 3 - Três principais pontos para a captura de CO ₂	18
Figura 4 - Módulos escolhidos para produção de hidrogênio no GREET (sem captura)	23
Figura 5 - Fluxograma reforma a vapor sem captura de CO ₂	23
Figura 6 - Fluxograma do deslocamento e condicionamento do gás de síntese	24
Figura 7 - Módulos escolhidos para produção de hidrogênio no GREET (com captura)	25
Figura 8 - Fluxograma reforma a vapor com captura de CO ₂	26
Figura 9 - Emissões “On Site”	32
Figura 10 - Emissões “On Site” e GHG-20/100	33
Figura 11 - Emissões “Urbanas”	36
Figura 12 - Emissões “Urbanas” e GHG-20/100	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição gás natural	26
Tabela 2 - Emissões "On Site"	31
Tabela 3 - Recursos "on site"	34
Tabela 4 - Emissões "urbanas"	35

LISTA DE SIGLAS

BC – Carbono negro (*Black carbon*)
C₂H₆ – Etano
C₃H₈ – Propano
C₄H₁₀ – Butano
CH₄ – Metano
CH₄S – Metanotiol
CO – Monóxido de carbono
CO₂ – Dióxido de carbono
GEE – Gases de efeito estufa
GHG – Greenhouse gases
GREET – *Greenhouse gases, Regulated Emissions, and Energy use in Technologies*
GWP – *Global Warming Potential*
H₂ – Hidrogênio
H₂O – Água
H₂S – Sulfeto de hidrogênio
MEA – Monoetanolamina
MDEA – Metildietanolamina
N₂O – Óxido Nitroso
NO_x – Óxidos de nitrogênio (*Nitrogen Oxides*)
PM₁₀ – Material particulado com diâmetro menor que 10 micrômetros
PM_{2.5} – Material particulado com diâmetro menor que 2,5 micrômetros
POC – Compostos orgânicos particulados (*Particulate Organic Compounds*)
PPM – Partes por milhão
PSA – *Pressure Swing Adsorption*
SMR – *Steam Methane Reforming*
SO_x – Óxidos de enxofre (*Sulfur Oxides*)
VOC – Compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds*)
WGS – *Water gas shift*

LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}}$ Variação de entalpia padrão da reação

SUMÁRIO

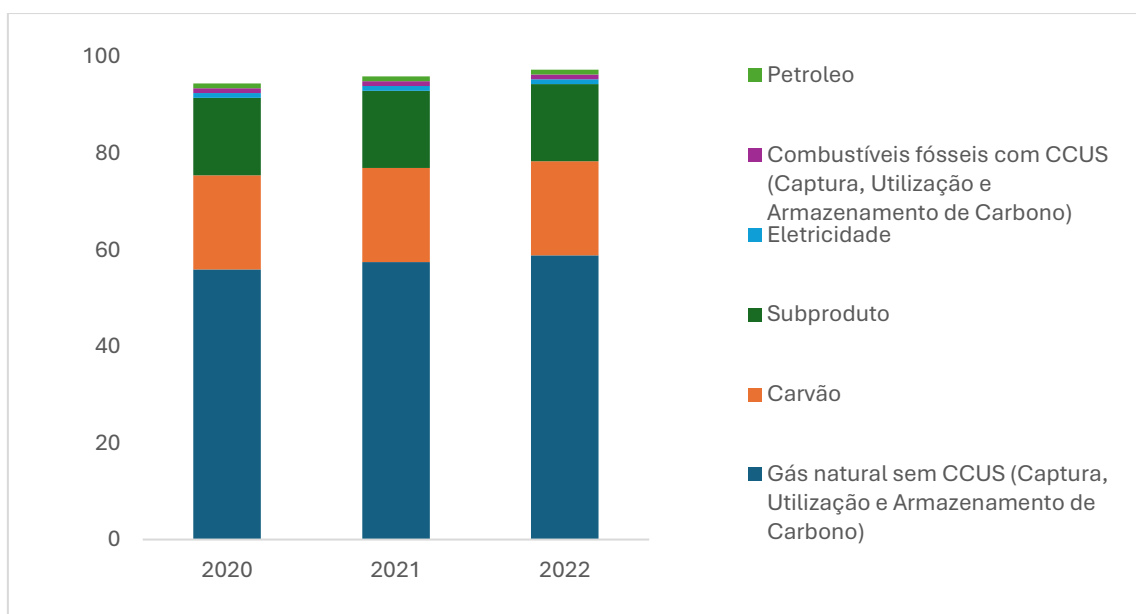
1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO	15
3	REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1	REFORMA A VAPOR CONVENCIONAL	16
3.2	REFORMA A VAPOR COM CAPTURA DE CO ₂	17
3.3	GASES DE EFEITO ESTUFA	19
3.4	FERRAMENTAS PARA AVALIAÇÃO DE IMPACTO	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1	GREET	22
4.2	REFORMA A VAPOR SEM CAPTURA	22
4.3	REFORMA A VAPOR COM CAPTURA	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	EMISSIONES “ON SITE”	31
5.2	RECURSOS “ON SITE”	34
5.3	EMISSIONES “URBANAS”	35
6	CONCLUSÃO	38
7	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio emerge como uma fonte energética promissora na transição para uma economia de baixa emissão de carbono, destacando-se por sua alta eficiência e versatilidade. Dentre os métodos disponíveis para sua produção, a reforma a vapor do gás natural (*Steam Methane Reforming* - SMR) é amplamente utilizada devido à sua eficiência e à infraestrutura já estabelecida. No entanto, esse processo também é uma das principais fontes de emissões de dióxido de carbono (CO₂), um gás de efeito estufa (GEE) que contribui significativamente para o aquecimento global, o que acaba resultando em um desafio para cumprir com as metas globais de redução de emissões propostas no Acordo de Paris, de limitar o aumento da temperatura em 1,5°C.

A produção de hidrogênio a partir do gás natural sem captura de CO₂ é responsável por cerca de 62% do hidrogênio (H₂) produzido globalmente, cerca de 58,9 milhões de toneladas de H₂ anualmente (em 2022). Mas, com a busca de diminuir as emissões de CO₂, um grande número de projetos está sendo desenvolvido para esse fim. No ano de 2023, foi estimado que em 2030, se todos os projetos em desenvolvimento fossem realizados, teríamos uma produção de 20 milhões de toneladas de H₂ a partir de processos com captura de CO₂. No ano anterior (2022), foi estimado que em 2030, teria uma produção de 16 milhões de toneladas de H₂, o que significa um aumento de 25% de projetos de produção com baixas emissões no período de 1 ano. (IEA, 2023)

Figura 1. Produção de hidrogênio por tipo de matéria prima



Fonte: Adaptado de IEA, 2023.

Diante desse cenário, onde a demanda por soluções sustentáveis e de menor emissões de gás carbono é crescente, realizar uma análise comparativa de dois métodos de produção de hidrogênio: a reforma a vapor convencional de gás natural e a reforma a vapor com captura integrada de CO₂, junto de um estudo das emissões de CO₂ associadas a cada um desses processos é fundamental para avaliar a viabilidade ambiental e tecnológica dessas abordagens.

2 OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é analisar a potencial redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂) por meio da implementação de tecnologias de captura de carbono no processo de reforma a vapor de gás natural para a produção de hidrogênio, a partir de simulações de ambos os processos (com e sem captura de CO₂).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 REFORMA A VAPOR CONVENCIONAL

A produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural é um processo amplamente utilizado na indústria, caracterizado por sua alta eficiência e por ser um processo já estabelecido, figura 2.

Figura 2. Fluxograma reforma a vapor convencional



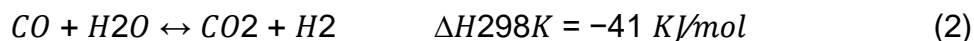
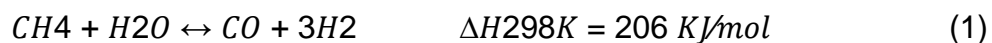
Fonte: Adaptado de (Gandrik, 2010)

O processo inicia com a preparação do gás natural, que envolve uma etapa de purificação para remover contaminantes, como compostos de enxofre, que poderiam envenenar os catalisadores empregados na reforma, garantindo a eficiência e a longevidade dos catalisadores. Um dos métodos utilizados é a hidrodessulfurização, onde o enxofre presente no gás natural é convertido em sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é posteriormente removido.

Após a purificação, ocorre a etapa de pré-reforma, na qual os hidrocarbonetos mais pesados, como etano e propano, são convertidos em metano (CH_4), hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Esta etapa é importante para evitar a formação de coque, um resíduo de carbono que pode obstruir e danificar os catalisadores utilizados na reforma principal.

Na etapa principal do processo, conhecida como reforma a vapor, o gás natural é misturado com vapor d'água e aquecido a temperaturas elevadas, entre $650^\circ C$ e $900^\circ C$, na presença de um catalisador. Esta reação endotérmica resulta na produção de uma mistura gasosa composta por hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e fuligem (carbono sólido). As principais reações químicas envolvidas são a conversão do metano e vapor d'água em monóxido de carbono e hidrogênio, seguida pela reação exotérmica, onde ocorre

a conversão do monóxido de carbono e vapor d'água em dióxido de carbono e mais hidrogênio, em um processo conhecido como Reação de Shift. (SOUZA, 2018)



Posteriormente, a mistura gasosa resultante é submetida às reações de shift, onde o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono com a produção adicional de hidrogênio. Esta etapa é realizada em dois estágios: um de alta temperatura (entre 310 e 450°C), que maximiza a conversão do CO, e outro de baixa temperatura (entre 190 e 240°C), que finaliza a conversão e prepara o gás para a etapa de purificação. (SOUZA, 2018)

Em seguida temos a remoção do dióxido de carbono (CO₂), que é removido para purificar o hidrogênio. Isso pode ser feito por absorção com solventes, onde o CO₂ é removido em contato com um solvente básico (como monoetanolamina - MEA), ou por processos de adsorção por variação de pressão, que utilizam leitos adsorventes para capturar o CO₂ e outras impurezas, deixando o hidrogênio mais puro. (SOUZA, 2018)

Por fim, a etapa de metanação converte os resíduos de CO e CO₂ em metano e água, garantindo que o hidrogênio produzido seja de alta pureza, adequado para aplicações industriais e energéticas.

3.2 REFORMA A VAPOR COM CAPTURA DE CO₂

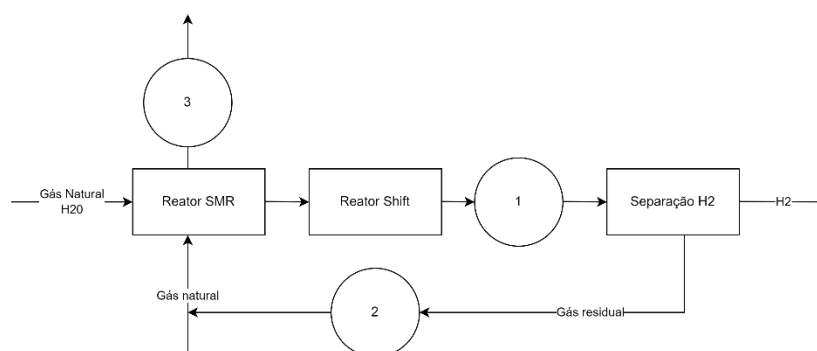
A reforma a vapor de gás natural com captura de CO₂ representa uma evolução significativa no processo tradicional de produção de hidrogênio, visando reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Este processo não só produz hidrogênio a partir do gás natural, mas também captura o dióxido de carbono (CO₂) produzido durante o processo, contribuindo para mitigar o impacto ambiental.

O processo segue de maneira similar a reforma a vapor convencional,

com a adição da etapa de captura do CO₂ sendo o que as diferencia. Existem três principais pontos no processo em que o CO₂ pode ser capturado: após a reação de shift (1), no gás residual da separação do hidrogênio (2), e nos gases de exaustão da combustão (3). Cada um desses pontos requer tecnologias específicas de captura, como a adsorção por variação de pressão ou a absorção química. A eficiência da captura depende da configuração da planta e do tipo de tecnologia empregada. (MURADOV, 2015)

Na figura 3, está representado as opções dos três principais pontos onde pode ser feita a captura do CO₂.

Figura 3. Três principais pontos para a captura de CO₂



Fonte: Adaptado de (MURADOV, 2015)

A captura de CO₂ é essencial para reduzir as emissões de carbono associadas à produção de hidrogênio, existem vários processos utilizados para realizar a captura do CO₂ nesse contexto.

O método mais comum é a absorção química com solventes, que utiliza solventes líquidos como as aminas para reagir quimicamente com o CO₂ em um absorvedor. Depois, o CO₂ é separado do solvente através de aquecimento em um regenerador, o que permite a reutilização do solvente. Este processo é bastante eficaz para capturar CO₂ de gases de combustão e de correntes de gás de síntese. (Anwar, 2018)

Outro método utilizado é a adsorção com sólidos, também conhecida como *Pressure Swing Adsorption* (PSA). Nesse processo, a pressão é reduzida e o CO₂ liberado, após isso ele pode ser coletado e capturado através de um

leito adsorvente sólido que tem afinidade pelo gás. O PSA é frequentemente usado para a purificação de hidrogênio, onde o CO₂ é um subproduto do processo de reforma de metano. (Leung, 2014)

As membranas são outra tecnologia empregada na captura de CO₂. Elas permitem a separação do CO₂ do hidrogênio e de outros gases, aproveitando as diferentes taxas de permeação dos gases através do material da membrana. Este método é eficiente em termos energéticos e é uma alternativa promissora para a captura de CO₂ em processos de reforma a vapor. (Leung, 2014)

Cada um desses métodos tem diferentes níveis de maturidade e aplicações específicas, dependendo das condições econômicas, geológicas e regulatórias. Que também variam em termos de eficiência, custo e aplicabilidade dependendo das características do fluxo de gás de entrada e dos requisitos específicos da planta de produção.

3.3 GASES DE EFEITO ESTUFA

Os gases de efeito estufa (GHG - *Greenhouse Gases*) são compostos atmosféricos que retêm calor e contribuem para o aquecimento global e as mudanças climáticas. Os principais GHGs incluem dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e gases fluorados. As atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis, desmatamento e processos industriais, são as principais fontes de emissão desses gases, que, ao se acumularem na atmosfera, intensificam o efeito estufa natural.

O dióxido de carbono é o GHG mais significativo devido à sua abundância e à sua longa permanência na atmosfera. Ele é principalmente emitido pela combustão de carvão, petróleo e gás natural para geração de energia e transporte. O metano, embora presente em menores quantidades, é aproximadamente 25 vezes mais eficaz do que o CO₂ em reter calor a curto prazo. Suas principais fontes incluem a produção e o transporte de combustíveis fósseis, bem como atividades agrícolas e resíduos orgânicos em aterros sanitários. (IPCC, 2023)

A mitigação das emissões de GHGs é crucial para limitar o aquecimento

global a níveis sustentáveis. Estratégias incluem a transição para fontes de energia renovável, melhorias na eficiência energética e tecnologias de captura e armazenamento de carbono. Políticas internacionais, como o Acordo de Paris, visam reduzir as emissões globais de GHG e promover a sustentabilidade ambiental, destacando a importância de ações coordenadas entre países e setores da economia para enfrentar os desafios das mudanças climáticas.

O GHG-20 é um indicador que se refere ao potencial de aquecimento global (*Global Warming Potential*, GWP) de um gás específico ao longo de 20 anos, sendo utilizado para medir o impacto de curto prazo de gases como o metano, que possui um efeito mais intenso, porém de curta duração na atmosfera. Em contrapartida, o GHG-100 se refere ao GWP de um gás ao longo de 100 anos, um horizonte de tempo mais longo que permite avaliar os impactos prolongados de gases como o dióxido de carbono, que permanece na atmosfera por períodos mais extensos. Essas métricas são fundamentais para entender a contribuição de diferentes gases para o aquecimento global. (IPCC, 2023)

3.4 FERRAMENTAS PARA AVALIAÇÃO DE IMPACTO

Atualmente existem diversas ferramentas e softwares que são utilizados para analisar o impacto ambiental de processos químicos.

Existe o software SimaPro que é uma ferramenta de análise de ciclo de vida usada para avaliar e melhorar o desempenho ambiental de produtos e processos. É reconhecido por sua interface amigável e pela abrangência dos dados que oferece, cobrindo uma ampla gama de setores industriais. O SimaPro permite realizar análises detalhadas de emissões, uso de energia e outros impactos ambientais ao longo do ciclo de vida de um produto, e é amplamente utilizado tanto na pesquisa acadêmica quanto na indústria para desenvolver estratégias de sustentabilidade. (SimaPro, 2024)

Há também, o software OpenLCA que é uma plataforma de código aberto para a Análise de Ciclo de Vida, que possui flexibilidade e permite modelar processos e sistemas ambientais. É utilizado por pesquisadores, consultores e empresas que buscam realizar análises detalhadas e específicas de impacto

ambiental. O OpenLCA se destaca por ser acessível e por suportar uma ampla variedade de bases de dados de ACV, o que o torna uma escolha popular tanto para projetos comerciais quanto acadêmicos. (OpenLCA, 2024)

Por fim, o GREET (*Greenhouse gases, Regulated Emissions, and Energy use in Technologies*), assim como os outros softwares, também é amplamente utilizado para modelar processos relacionados a produção. Mas o GREET também conta com uma base de dados extensa e atualizada, que é especificamente voltada para o setor energético e processos de combustíveis, o que significa que ele possui informações mais detalhadas para processos como a reforma a vapor. Além disso, ele é frequentemente utilizado para analisar rotas de produção de hidrogênio (incluindo a reforma a vapor de gás natural) e é mantido pelo *Argonne National Laboratory*, nos EUA, o que garante suporte e atualizações com pesquisas e dados de emissões recentes e atualizados. (GREET, 2024)

Devido a estas características, o GREET foi o software utilizado neste trabalho, para analisar as emissões provenientes do processo de reforma a vapor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 GREET

O modelo GREET (*Greenhouse gases, Regulated Emissions, and Energy use in Technologies*) é uma ferramenta analítica desenvolvida pelo Argonne National Laboratory, patrocinado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos. O principal objetivo do GREET é fornecer uma base consistente e abrangente para avaliar as emissões de gases de efeito estufa (GEE), poluentes atmosféricos e o consumo de energia ao longo do ciclo de vida de diversas tecnologias energéticas. (GREET, 2024)

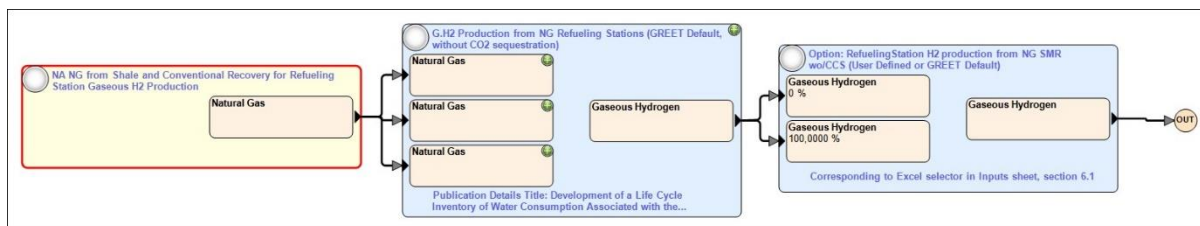
O GREET tem como principal finalidade permitir uma análise detalhada do ciclo de vida das emissões e do consumo energético de várias tecnologias energéticas, proporcionando uma avaliação completa dos impactos ambientais, o que é crucial para o desenvolvimento de políticas e estratégias de mitigação das mudanças climáticas, bem como para o aperfeiçoamento tecnológico nos setores de energia.

Ele também foi utilizado para calcular e analisar as emissões de gases de efeito estufa e outros poluentes atmosféricos associados às tecnologias de reforma a vapor de gás natural, com e sem captura de CO₂. Para isso, foram selecionados dois módulos específicos para cada um dos processos de reforma a vapor do gás natural, considerando um mesmo módulo de matéria prima para ambos os casos.

4.2 REFORMA A VAPOR SEM CAPTURA

Para a simulação no GREET, foi escolhido o modulo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor sem captura de CO₂ representado pela figura 4 a seguir.

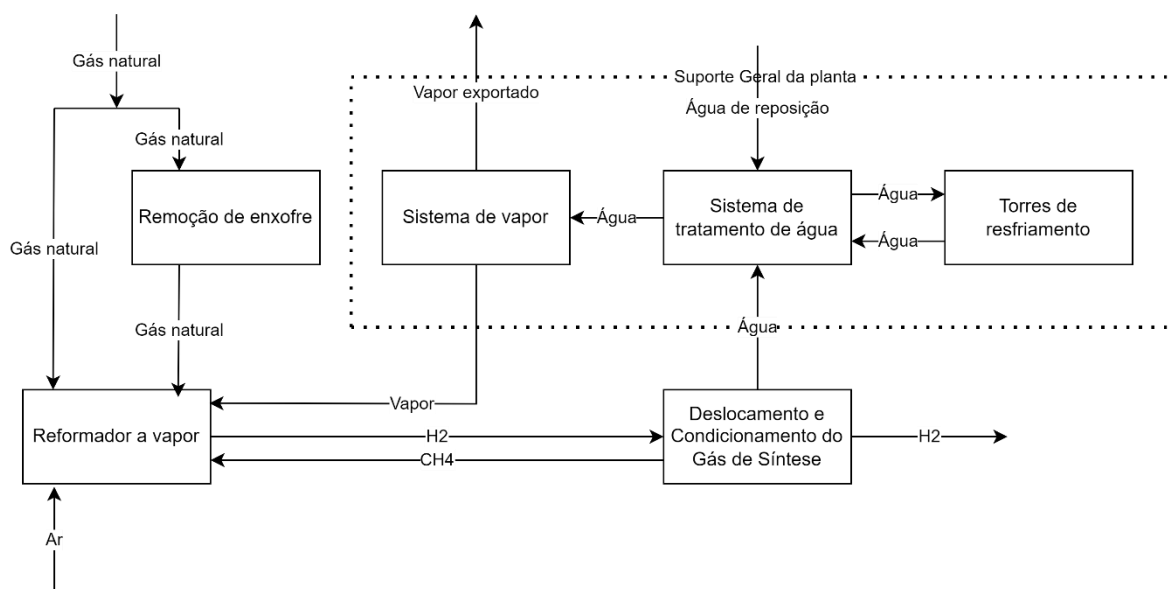
Figura 4. Módulos escolhidos para produção de hidrogênio no GREET (sem captura)



Fonte: Acervo pessoal

O processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor sem captura de CO₂ do módulo escolhido, é representado pela figura 5 a seguir.

Figura 5. Fluxograma reforma a vapor sem captura de CO₂



Fonte: Adaptado de (Gandrik, 2010)

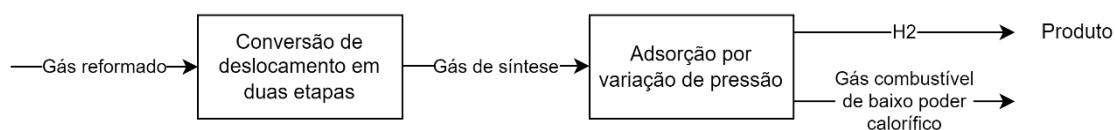
O processo de reforma do metano começa com a divisão do gás natural em duas correntes. Uma parte menor, correspondendo a 15,1%, é queimada para fornecer calor ao reformador primário. A maior parte, 84,9%, é comprimida a 460 psia e misturada com uma pequena quantidade de hidrogênio. Essa mistura é usada para converter compostos de enxofre presentes em sulfeto de hidrogênio (H₂S), o qual é posteriormente removido utilizando um leito de óxido

de zinco. O gás natural dessulfurizado resultante, é então misturado com vapor a fim de alcançar uma razão molar vapor-carbono de 3. Após essa etapa, o gás é pré-aquecido a 700°C antes de ser introduzido no reformador. (Gandrik, 2010)

Dentro do reformador, ocorrem reações endotérmicas que convertem o metano em monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂). Nessas condições, a conversão do metano atinge aproximadamente 78,1%. O gás de escape do reformador é então utilizado para pré-aquecer diversas correntes no processo, incluindo o gás natural de entrada, o gás de síntese, a água e o vapor. Além disso, ele é utilizado para aquecer o ar de combustão e gerar vapor a, respectivamente, 600 psig e 60 psig. (Gandrik, 2010)

A seguir o gás vai para a etapa do deslocamento e condicionamento do gás de síntese, que está representado na figura 6.

Figura 6. Fluxograma do deslocamento e condicionamento do gás de síntese



Fonte: Adaptado de Gandrik, 2010

O gás reformado é alimentado no primeiro conversor de deslocamento a uma temperatura de 335°C, mantendo uma razão vapor-gás seco de 0,52. Após passar por esse conversor, o gás sai a 409°C, com a concentração de CO reduzida para 3,2%. Em seguida, o gás de síntese é resfriado para 191°C antes de ser direcionado ao segundo conversor de deslocamento, onde a razão vapor-gás seco é de 0,38. Nesse estágio, o gás sai a 214°C, com a concentração de CO reduzida para 0,35%. (Gandrik, 2010)

Após a recuperação de calor adicional e a condensação de água do gás de síntese, o sistema de adsorção por variação de pressão (PSA) é utilizado para separar o hidrogênio purificado. Este processo resulta em uma recuperação de hidrogênio de 88%, com pureza de 99,9%. Além disso, a separação PSA também gera um gás combustível de baixo poder calorífico, contendo 56,5% molar de CO₂. (Gandrik, 2010)

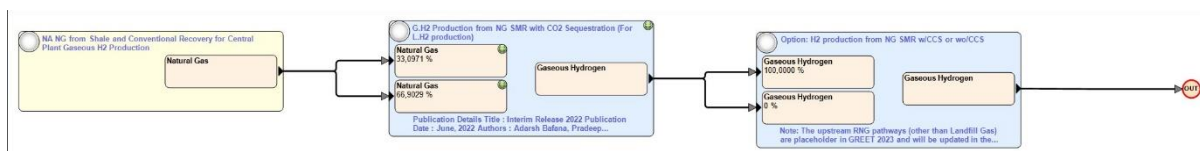
Por fim, há também etapas de suporte geral para a planta, que consistem no sistema de tratamento de água proveniente da etapa de deslocamento e condicionamento do gás de síntese, nas torres de resfriamento de água e sistema de vapor da planta.

O processo gera vapor excedente que pode ser exportado como subproduto, através do sistema de vapor. Nesse contexto, são produzidos 154 milhões de Btu/h de vapor a 600 psig e 35 milhões de Btu/h de vapor a 60 psig, ambos disponíveis para exportação. (Gandrik, 2010)

4.3 REFORMA A VAPOR COM CAPTURA

Para a simulação no GREET, foi escolhido o módulo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor sem captura de CO₂ representado pela figura 7 a seguir.

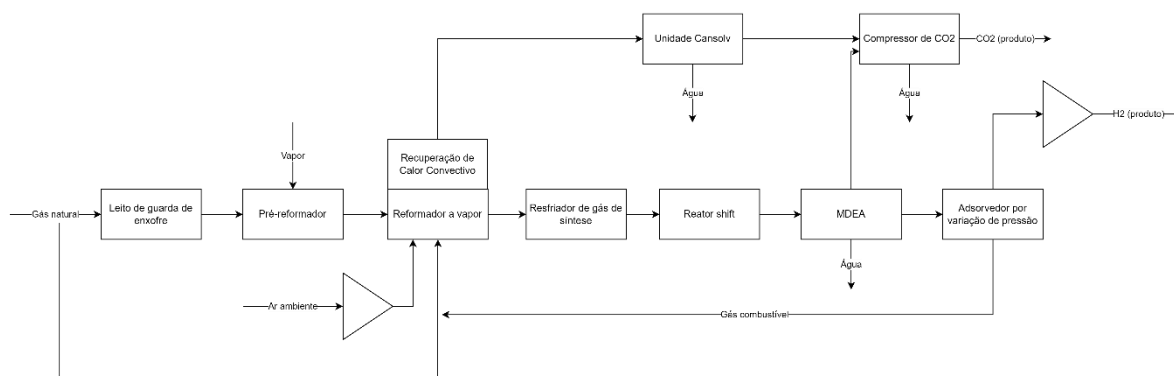
Figura 7. Módulos escolhidos para produção de hidrogênio no GREET (com captura)



Fonte: Acervo pessoal

O processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor sem captura de CO₂ do módulo escolhido, é representado pela figura 8 a seguir.

Figura 8. Fluxograma reforma a vapor com captura de CO2



Fonte: Adaptado de *Fossil-Based Hydrogen Production Technologies, 2022*

Para o gás natural foi considerada a composição da tabela 1.

Tabela 1. Composição gás natural

Componente	Fração molar
CH ₄	0,931
C ₂ H ₆	0,032
C ₃ H ₈	0,007
C ₄ H ₁₀	0,004
CO ₂	0,010
N ₂	0,016
CH ₄ S	5,7ppm

Fonte: Adaptado de *Fossil-Based Hydrogen Production Technologies, 2022*

Como uma pequena quantidade de enxofre pode envenenar os catalisadores do reformador, por isso, a remoção do enxofre antes do pré-reformador é essencial. Para isso, neste processo é empregado um leito de guarda de enxofre de óxido de zinco, que funciona como um reator catalítico de leito fixo. O gás natural é pré-aquecido a 370°C e, durante o processo, 98% do CH₄S é removido, resultando em um conteúdo máximo de enxofre de apenas 0,1 ppm na saída do leito de guarda. (*Fossil-Based Hydrogen Production*

Technologies, 2022)

O gás natural desulfurizado é então pré-aquecido a uma temperatura de 500 °C antes de ser misturado com vapor de processo e enviado para a unidade de pré-reformador. O pré-reformador é um reator adiabático de leito fixo e catalítico. Sua principal função é reformar os hidrocarbonetos C₂+ presentes no gás natural, como etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀), antes do reformador primário, com o objetivo de reduzir a deposição de carbono no catalisador a jusante. Isso resulta em uma diminuição da carga sobre o reformador primário, aumentando a capacidade de captura de carbono e melhorando a recuperação do produto. As reações que ocorrem no pré-reformador são as seguintes: (*Fossil-Based Hydrogen Production Technologies, 2022*)



O gás parcialmente reformado e o efluente de vapor que saem do pré-reformador entram no reformador primário de metano a vapor. A mistura é reagida sobre um catalisador à base de níquel contido dentro de um sistema de tubos de aço de alta liga. A seguinte reação ocorre no reformador: (*Fossil-Based Hydrogen Production Technologies, 2022*)



A reação de reforma é fortemente endotérmica, com energia fornecida pela queima do reformador na parte externa dos tubos catalíticos com gás de síntese reciclado do processo de purificação de hidrogênio, além de gás natural suplementar. Os tubos limitam a reação a uma faixa de temperatura de 760 a

925°C. A reação de reforma atinge rapidamente o equilíbrio em todos os pontos do leito catalítico. A composição de equilíbrio do gás reformado é favorecida pela alta razão vapor-carbono, baixa pressão e alta temperatura. O processo emprega uma razão molar vapor-carbono de 2,56 na entrada do reator. O gás de síntese bruto sai do reator a uma temperatura de 870 °C e pressão de 2.8 MPa, convertendo mais de 77% do metano na alimentação do reformador primário. O caminho dos gases de combustão do reformador é integrado com superfícies adicionais de caldeiras para fornecer vapor para a regeneração de solventes de remoção de CO₂. (*Fossil-Based Hydrogen Production Technologies, 2022*)

O processo de reforma a vapor de metano integra uma seção de recuperação de calor convectivo, permitindo a recuperação de calor dos gases de combustão do reformador primário. Esses gases são resfriados ao fornecer calor para várias seções da planta, aumentando a eficiência do processo. A seção de recuperação de calor gera vapor para as reações de reforma, pré-aquece a água de alimentação e o gás natural antes do leito de guarda de enxofre e do pré-reformador. Todo vapor gerado é utilizado dentro da planta devido às demandas adicionais de vapor das unidades de remoção de CO₂. (*Fossil-Based Hydrogen Production Technologies, 2022*)

No processo de captura de CO₂ pós-combustão, o sistema Cansolv é utilizado para absorção, remoção (*stripping*) e recuperação de solvente. O solvente Cansolv é altamente reativo no ambiente de baixa concentração de CO₂, o que é viável devido à ausência de contaminantes como enxofre. Além da recuperação térmica, o processo inclui um recuperador por troca iônica para a purificação da amina, removendo o excesso de compostos que inativam a amina para a absorção de CO₂. (*Fossil-Based Hydrogen Production Technologies, 2022*)

O resfriador de gás de síntese (*syngas cooler*) desempenha um papel crítico no processo de reforma a vapor de metano, resfriando o gás de síntese quente que sai do reformador primário, contribuindo para a eficiência geral do sistema.

O gás de síntese bruto que sai da etapa de reforma é convertido em um gás de síntese rico em CO₂ e H₂, com o objetivo de maximizar a produção de

hidrogênio (H_2) e o grau de separação de CO_2 que pode ser realizado na corrente de gás de síntese de alta pressão. O monóxido de carbono (CO) é convertido em dióxido de carbono (CO_2) ao reagir com vapor sobre um leito catalítico. A razão molar de vapor para gás seco na saída dos reatores de deslocamento é mantida em 0,25, para evitar a deposição de carbono e a desativação do catalisador. Para garantir que essa razão seja atendida, uma quantidade suficiente de vapor é adicionada à mistura de gases de processo antes do pré-reformador.

A conversão exotérmica de água (H_2O) e CO em CO_2 e H_2 resulta em uma perda de energia química. Na configuração de deslocamento de gás de água (WGS) empregada, aplica-se resfriamento intermediário entre as etapas, e o calor recuperado é utilizado para gerar vapor, que é aproveitado em outras partes da planta, compensando parte dessa perda. A reação de deslocamento de gás de água é descrita pela seguinte equação química:



O sistema de reatores de deslocamento de gás-água (WGS – Water gas shift) consiste em dois caminhos paralelos de reatores de leito fixo dispostos em série. Três reatores em série são usados em cada caminho paralelo para alcançar uma conversão de até 97,2%, já que um dos objetivos deste estudo é maximizar as taxas de captura de carbono nas configurações analisadas. Uma quantidade suficiente de vapor é adicionada ao sistema antes do pré-reformador para garantir que a corrente de produto do reformador contenha vapor de água suficiente para impulsionar a reação WGS e atender à razão necessária de vapor para gás seco na saída.

A metildietanolamina refrigerada (MDEA) é o sistema de captura de CO_2 pré-combustão. O CO_2 é removido da corrente de gás de síntese antes da unidade de adsorvedor por variação de pressão (PSA - Pressure Swing Adsorber) em ambas as configurações, através da absorção química com uma amina híbrida altamente seletiva. O gás de síntese resfriado e livre de partículas, proveniente dos reatores de deslocamento, entra na unidade de absorção a

aproximadamente 2,5 Mpa e 38°C. Nesse ponto, o gás é passado por uma torre de amina, onde é contactado em contracorrente com uma solução aquosa de amina pobre em circulação.

A coluna de absorção opera a 44°C, sendo que o solvente MDEA é resfriado para manter essa temperatura. O CO₂ presente na alimentação é removido da corrente gasosa pela amina pobre em circulação. A amina rica, que sai da coluna de absorção, é então enviada para uma coluna de despojamento, onde a amina é regenerada com um reaquecedor de vapor, removendo o CO₂ por fracionamento. Após a regeneração, a amina pobre é resfriada e retornada à torre de amina. O fluxo regenerado de CO₂ é recuperado a 0,14 Mpa e 40 °C, sendo então enviado para o compressor de CO₂ para ser transportado para fora do local.

A unidade de adsorção por variação de pressão (PSA) purifica o gás de síntese, transformando-o em hidrogênio altamente puro. Um fluxo de gás residual rico em H₂ é gerado como subproduto e é direcionado ao forno do reformador primário.

5 RESULTADOS

5.1 EMISSÕES “ON SITE”

A partir das simulações dos dois processos, obteve-se dados das emissões “On Site”, que se referem às emissões geradas diretamente no local de produção, sem considerar os impactos ao longo da cadeia de fornecimento. Na Tabela 2 a seguir temos os dados em kg das emissões para a produção de 1 kg de hidrogênio.

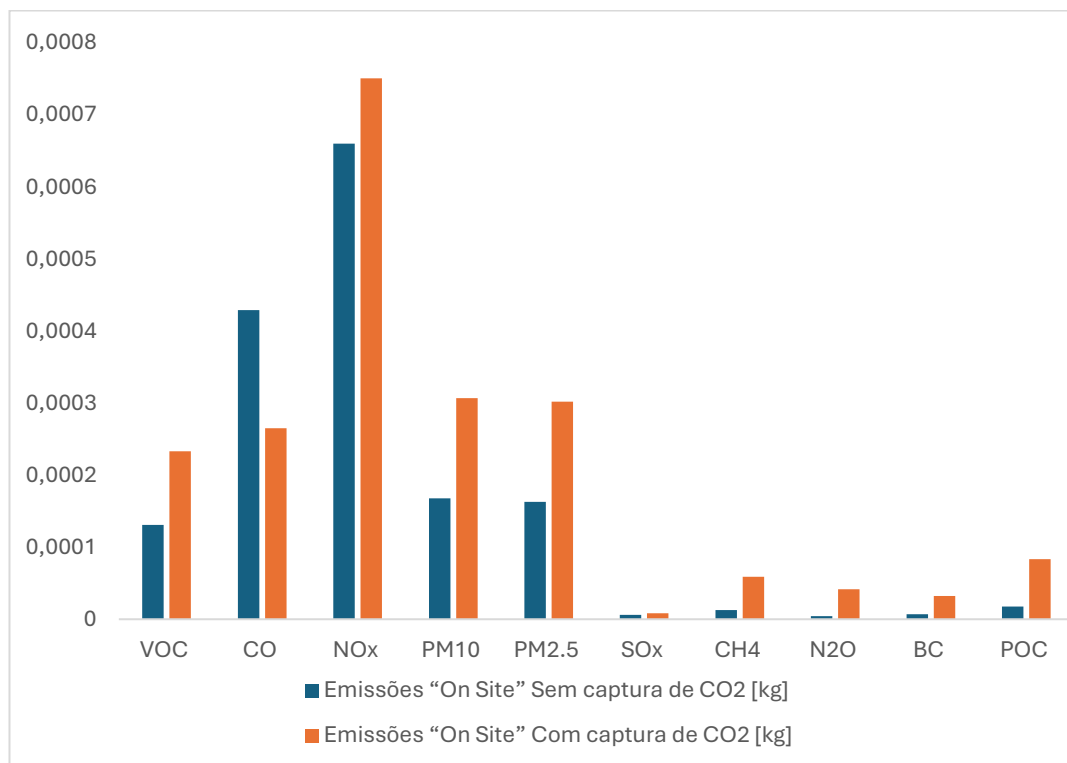
Tabela 2. Emissões “On Site”

Componente	Sem captura de CO2	Com captura de CO2
CO2 [kg]	8,9	0,38
VOC [kg]	0,000131	0,000233
CO [kg]	0,000429	0,000265
NOx [kg]	0,00066	0,000751
PM10 [kg]	0,000168	0,000307
PM2.5 [kg]	0,000163	0,000302
SOx [kg]	0,00000603	0,00000836
CH4 [kg]	0,0000126	0,0000589
N2O [kg]	0,00000416	0,0000417
BC [kg]	0,00000688	0,0000322
POC [kg]	0,0000178	0,0000834
GHG-100 (Greenhouse Gas Impact over 100 years)	8,9	0,395
GHG-20 (Greenhouse Gas Impact over 20 years)	8,9	0,398

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos dados presentes na tabela 2, elaborou-se os gráficos comparativos das emissões entre a reforma convencional e com captura de CO2, representados nas figuras 9 e 10.

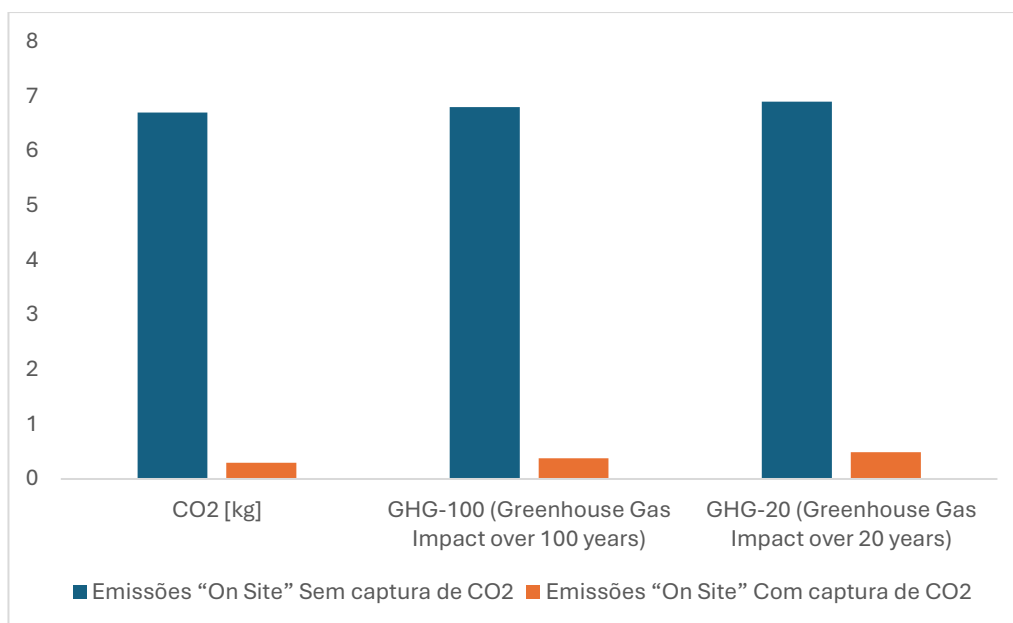
Figura 9. Emissões “On Site”



Fonte: Elaborado pelo autor

Pelo gráfico presente na figura 9, todas as emissões de poluentes provenientes do processo com captura de CO₂ são maiores do que no processo convencional, com exceção da emissão de monóxido de carbono (CO), a qual é maior no processo de reforma a vapor convencional.

Figura 10. Emissões “On Site” e GHG-20/100



Fonte: Elaborado pelo autor

O processo com captura de CO₂ resultou em uma redução substancial nas emissões de CO₂, de 8,90 kg no processo convencional para apenas 0,38 kg, 95,73% de redução na emissão de CO₂, redução que é próxima do encontrado em literatura, onde relata uma redução de até 90% para o processo com captura do processo e da combustão de CO₂. Este resultado destaca a eficácia do sistema de captura de CO₂ em reduzir drasticamente as emissões diretas de CO₂ no local de produção. (BARTLETT; KRUPNICK, 2020)

Já o impacto no aquecimento global, medido tanto ao longo de 100 anos (GHG-100) quanto ao longo de 20 anos (GHG-20), foi significativamente reduzido com a captura de CO₂, de 8,9 para aproximadamente 0,395 e 0,398, respectivamente. Este resultado reforça a contribuição positiva da captura de CO₂ na mitigação das mudanças climáticas, tanto em escalas de tempo mais curtas como em um período mais longo.

A redução significativa de emissão de CO₂, pode ser atribuída ao fato do processo de reforma a vapor com captura de CO₂ utilizado para a simulação contar com duas etapas de captura de CO₂ (MDEA e Unidade Cansolv). Já a emissão de CO₂ proveniente da reforma a vapor convencional, apresentou valores esperados para este processo, pois de acordo com a literatura a emissão

de CO₂ para produção de 1 kg de hidrogênio é de 10,62 kg, que é um valor próximo do encontrado (8,9 kg). (Spath, P. L. and M. K. Mann, 2001)

5.2 RECURSOS “ON SITE”

Também foi obtido os dados de consumo de recursos “On Site” para a produção de 1 kg de hidrogênio, que estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3. Recursos “On Site”

Recurso	Sem captura de CO₂	Com captura de CO₂
Energia Total (MJ)	168	183
Água Processada (litros)	9,4635	24,23

Fonte: Elaborado pelo autor

O consumo total de energia no cenário com captura de CO₂ foi maior do que no processo convencional, aumentando de 168 MJ para 183 MJ, cujo valor se aproxima do encontrado em literatura, de 159,6 MJ para produzir 1 kg de hidrogênio (sem captura). Este aumento é esperado, pois o processo de captura de CO₂ requer energia adicional para capturar, comprimir e armazenar o dióxido de carbono. Embora isso represente um incremento no uso de energia, o benefício em termos de redução das emissões de gases de efeito estufa pode justificar esse aumento, dependendo do contexto específico da aplicação. (SPATH e MANN, 2001)

Já o consumo de água processada aumentou significativamente com a implementação da captura de CO₂, subindo de 9,46 litros no processo convencional para 24,23 litros no processo com captura de CO₂. Este aumento pode ser atribuído às exigências do sistema de captura de CO₂, que necessita de processos adicionais de resfriamento, aumentando assim a demanda deste recurso.

5.3 EMISSÕES “URBANAS”

Por fim, obteve-se os dados de emissões “Urbanas” para a produção de 1 kg de hidrogênio, que representam uma parte crucial do impacto ambiental, especialmente em áreas densamente povoadas, onde a qualidade do ar é uma preocupação significativa e constante, os quais estão presentes na Tabela 4.

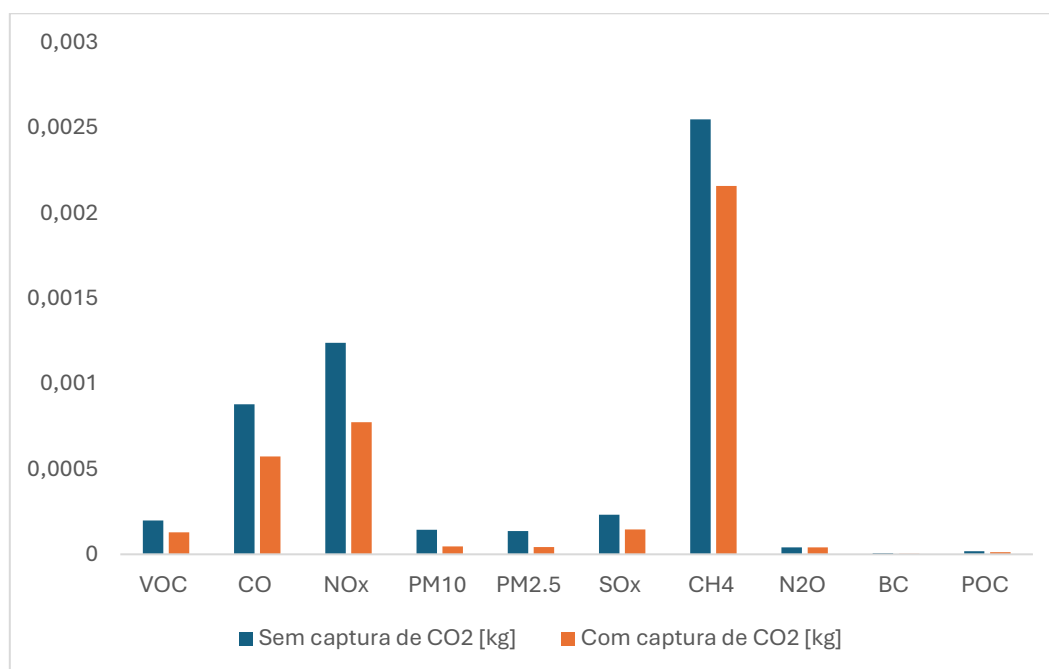
Tabela 4. Emissões “Urbanas”

Componente	Sem captura de CO2	Com captura de CO2
CO2 [kg]	6,7	0,299
VOC [kg]	0,000198	0,000128
CO [kg]	0,00088	0,000573
NOx [kg]	0,00124	0,000774
PM10 [kg]	0,000143	0,0000464
PM2.5 [kg]	0,000136	0,0000435
SOx [kg]	0,000232	0,000145
CH4 [kg]	0,00255	0,00216
N2O [kg]	0,0000416	0,0000406
BC [kg]	0,00000601	0,00000405
POC [kg]	0,0000186	0,0000122
GHG-100 (Greenhouse Gas Impact over 100 years)	6,8	0,376
GHG-20 (Greenhouse Gas Impact over 20 years)	6,9	0,49

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos dados presentes na tabela 4, elaborou-se os gráficos comparativos das emissões entre a reforma convencional e com captura de CO₂, representados nas figuras 11 e 12.

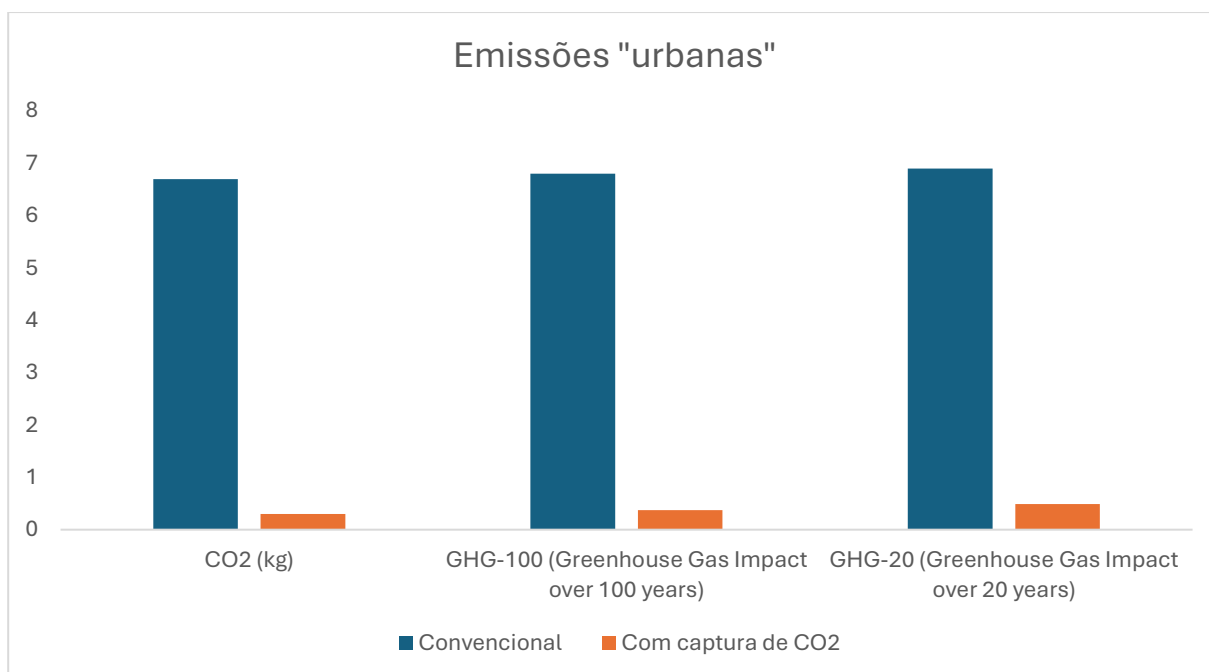
Figura 11. Emissões “Urbanas”



Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos dados da tabela 4 e gráfico presente na figura 11, nota-se que todas as emissões de poluentes provenientes da reforma a vapor convencional são maiores do que no processo com captura de CO₂.

Figura 12. Emissões "Urbanas" e GHG-20/100



Fonte: Elaborado pelo autor

O processo de reforma a vapor com captura de CO₂ mostra uma redução notável nas emissões de CO₂, caindo de 6,70 kg no processo convencional para apenas 0,299 kg.

Já o impacto no aquecimento global medido ao longo de 100 anos (GHG-100) e 20 anos (GHG-20), novamente, foi dramaticamente reduzido com a captura de CO₂, passando de 6,8 kg e 6,9 kg, respectivamente, no processo convencional, para 0,376 kg e 0,490 kg.

Outro fator que contribui para diretamente nas emissões, é a composição do gás natural, pois o metano (principal componente do gás natural) reage com o vapor para produzir o hidrogênio e monóxido de carbono, porém, a presença de hidrocarbonetos mais pesados, pode influenciar a eficiência térmica e catalítica do processo. Pois, estes compostos necessitam de mais energia para serem quebrados, o que pode afetar a reação (diminuindo sua eficiência), o que também acaba impactando nas emissões de CO₂, por ser necessário uma combustão maior para fornecer energia térmica ao processo.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho realizou uma análise detalhada dos processos de reforma a vapor de gás natural, comparando a produção de hidrogênio com e sem captura de CO₂. Os resultados obtidos evidenciam que a implementação da tecnologia de captura de carbono representa uma solução eficiente para a redução das emissões de gases de efeito estufa, especificamente o dióxido de carbono, sem comprometer significativamente a eficiência energética do processo.

As simulações mostraram uma redução substancial nas emissões de CO₂, tanto em termos de emissão de gases quanto em termos de impacto no aquecimento global, quando a captura de CO₂ foi integrada ao processo. A emissão de CO₂ no processo convencional foi reduzida de 8,9 kg para 0,38 kg por kg de hidrogênio produzido, uma redução de 95,73%, destacando o potencial da implementação de tecnologias de captura de CO₂. Essa redução também ocorreu nos indicadores GHG-100 e GHG-20, com uma queda significativa no potencial de aquecimento global de curto e longo prazo.

No entanto, é importante notar que a captura de CO₂ aumenta o consumo de energia e de água no processo. O consumo de energia aumentou de 168 MJ para 183 MJ por kg de hidrogênio produzido, e o consumo de água processada subiu de 9,46 litros para 24,23 litros por kg de hidrogênio produzido.

Concluindo, a captura de CO₂ integrada à reforma a vapor do gás natural se mostra uma alternativa promissora e com alto potencial para a produção de hidrogênio com menor impacto ambiental, especialmente no contexto de políticas e metas globais de redução de emissões. Sugere-se, para trabalhos futuros, a investigação de novas tecnologias que possam otimizar o processo, reduzir as emissões e o consumo de recursos, assim como uma avaliação econômica da implementação dessas tecnologias em larga escala.

7 REFERÊNCIAS

ANWAR, M. N.; FAYYAZ, A.; SOHAIL, N. F.; KHOKHAR, M. F.; BAQAR, M.; KHAN, W. D.; RASOOL, K.; REHAN, M.; NIZAMI, A. S. **CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment**. 2018.

BARTLETT, Jay; KRUPNICK, Alan. **Decarbonized Hydrogen in the US Power and Industrial Sectors: Identifying and Incentivizing Opportunities to Lower Emissions**. Report 20-25. Washington, D.C.: Resources for the Future, Dezembro de 2020.

CLARK, C. E.; HORNER, R. M.; HARTO, C. B. **Life cycle water consumption for shale gas and conventional natural gas**. *Environmental Science & Technology*, v. 47, p. 11829–11836, 2013.

DEPARTMENT OF ENERGY, UNITED STATES. **GREET Model: The Greenhouse Gases, Regulated Emissions, and Energy Use in Technologies Model**. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/greet>. Acesso em: 26 ago. 2024.

GANDRIK, A. M.; WOOD, R. A.; PATTERSON, M. W.; MILLS, P. M. **HTGR-Integrated Hydrogen Production via Steam Methane Reforming (SMR) Economic Analysis**. Doc. ID TEV-954 INL, 2010.

HÄUSSINGER, P.; LOHMÜLLER, R.; WATSON, A. M. **Hydrogen**. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.

IEA. **Global Hydrogen Review 2023**. Paris: IEA, 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>. Acesso em: 26 ago. 2024. Licença: CC BY 4.0.

IPCC, 2005: **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H. C.; Loos, M.; Meyer, L. A. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

IPCC, 2023: **Climate Change 2023: Synthesis Report**. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 184 pp. doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.

IRENA. **Global Landscape of Renewable Energy Finance. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2023**.

IRENA. Hydrogen: ***A Renewable Energy Perspective***. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2019.

LEUNG, D. Y.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. ***An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies***. 2014.

LEWIS, Eric; McNAUL, Shannon; JAMIESON, Matthew; HENRIKSEN, Megan S.; MATTHEWS, H. Scott; WALSH, Liam; GROVE, Jadon; SHULTZ, Travis; SKONE, Timothy J.; STEVENS, Robert. ***Comparison of Commercial, State-of-the-Art, Fossil-Based Hydrogen Production Technologies***. United States: N. p., 2022.

MURADOV, N. ***Low-carbon production of hydrogen from fossil fuels***. In: SUBRAMANI, V.; BASILE, A.; VEZIROĞLU, T. N. Compendium of Hydrogen Energy. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Energy, 2015. p. 489-522.

OPENLCA. ***openLCA: Open Source Software for Life Cycle Assessment***. Disponível em: <https://www.openlca.org/>. Acesso em: 26 ago. 2024.

RATH, L. ***Assessment of Hydrogen Production with CO₂ Capture Volume 1: Baseline State of the Art Plants***. DOE/NETL-2010/1434, 2010.

RITCHIE, Hannah; ROSADO, Pablo; ROSER, Max. ***Greenhouse gas emissions. Our World in Data***, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions>. Acesso em: 26 ago. 2024.

SIMAPRO. ***SimaPro: Life Cycle Assessment Software***. Disponível em: <https://simapro.com/>. Acesso em: 26 ago. 2024.

SIMON, A. J.; DAILY, W.; WHITE, R. G. ***Hydrogen and Water: An Engineering, Economic and Environmental Analysis***. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2010.

SPATH, P. L.; MANN, M. K. ***Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming***. Report No. NREL/TP-570-27637, National Renewable Energy Laboratory. Golden, CO, February 2001.

SOUZA, M. M. V. M. ***Hidrogênio e células a combustível***. 1ª edição. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2018.