Produção de Hidrogênio de Baixo Carbono via Reforma Seca do Metano: Uma Aplicação de Captura e Utilização de CO_2

de Oliveira, R. C. A.[1], Poblete, I. B. S.[1], Romano, P. N. [1,2], de Almeida, J. M. A. R. [1,2] , Aranda, D. A. G. [1]

[1]Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise – LIPCAT id. Lab, Rio de Janeiro, Brasil (rafael.oliveira18@eq.ufrj.br)
[2]Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo: A Reforma Seca do Metano integrada à Captura e Utilização de CO_2 (DMR-CCUS) foi avaliada em escala industrial no Aspen HYSYS® V15, com cinética LHHW para catalisador comercial Ni/Al_2O_3. O modelo foi validado entre 350 - 1200ºC e 2-12bar, com 850ºC e 3,0bar definidos como condição operacional de referência. A planta converte 1,92 $MMsm^3/d$ de CO_2 e CH_4 em 0,64 $MMsm^3/d$ de H_2 de baixo carbono. Os resultados reafirmam a DMR-CCUS como rota estratégica para a descarbonização da produção de hidrogênio.

Palavras-chave: Reforma Seca de Metano; Hidrogênio de Baixo Carbono, Captura de Carbono; CCUS.

INTRODUÇÃO

As concentrações atmosféricas de CO_2 ultrapassaram 420 ppm em 2023, o nível mais elevado dos últimos 3 milhões de anos (IPCC, 2021), evidenciando um desequilíbrio estrutural entre emissões antropogênicas e a capacidade de natural de absorção de carbono, com implicações diretas sobre os riscos climáticos globais. Esse diagnóstico impulsionou a consolidação de uma arquitetura internacional de governança climática, do Protocolo de Kyoto (UNFCCC, 1998) ao Acordo de Paris (UNFCCC, 2015), passando pelo Sistema Europeu de Comércio de Emissões (Ellerman e Buchner, 2007), que reconhece as limitações das matrizes energéticas vigentes e reafirma a urgência da a transição para sistemas energéticos de baixo carbono.

Nesse contexto político e regulatório, o crescimento contínuo da demanda global por energia, combinado com a ausência de alternativas de descarbonização de curto prazo para setores de difícil eletrificação, como siderurgia, cimento, química e transporte de carga pesada (IEA, 2021), intensificou o interesse por vetores energéticos escaláveis e de baixa intensidade carbono. O hidrogênio emergiu, nesse cenário, como componente estratégico das agendas de descarbonização de longo prazo. Projeções indicam que Hidrogênio de Baixo Carbono poderá representar entre 12% e 22% da demanda final global de energia até 2050 (≈340–420 EJ), com participação potencialmente maior em trajetórias compatíveis com a meta limite de aquecimento em +1,5ºC (OECD, 2022).

À medida que a implantação do Hidrogênio de Baixo Carbono avança em escala comercial, estruturas de classificação baseadas nas rotas de produção e na intensidade de emissões de gases de efeito estufa ao longo do ciclo de vida, sintetizadas na taxonomia cromática (hidrogênio verde, azul, turquesa, cinza, entre outros) têm adquirido papel central no suporte a políticas públicas, esquemas de certificação e no comércio internacional (IRENA, 2022; IEA, 2023).

Nesse panorama, a Reforma Seca do Metano (DMR, do inglês *Dry-Methane Reforming*) tem atraído crescente atenção científica e tecnológica capaz de converter simultaneamente CH_4 e CO_2 em Gás de Síntese, composto predominantemente por CO e H_2. Apesar dessa atratividade, a DMR apresenta uma rede reacional complexa cujas reações paralelas favorecem a formação de coque e a desativação progressiva do catalisador (Fan et al., 2010). Embora apresente vantagens frente a outras rotas de reforma e possa ser estendido a alimentações não convencionais como o biogás (Minutillo e Perna, 2010; Goula et al., 2015; Abdullah et al., 2017;), sua implementação industrial permanece limitada pela desativação catalítica, sobretudo em catalisadores à base de níquel, e pela penalidade energética associada à sua natureza endotérmica (Haghighi et al., 2007; Agrafiotis et al., 2014; Farniaei et al., 2014;; Theofanidis et al., 2015).

Quando a DMR é inserida em estratégias mais amplas de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS, do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*), a unidade de reforma deve ser integrada a uma seção de captura capaz de fornecer uma corrente rica em CO_2 para condicionamento, transporte, armazenamento ou conversão subsequente. A etapa de captura é consistentemente identificada como a principal responsável pelos custos totais e pela penalidade energética do sistema, sendo as tecnologias disponíveis geralmente classificadas em configurações de pós-combustão, pré-combustão e *oxy-fuel* (Cao et al., 2016; Kheirinik et al., 2021). A captura pós-combustão, abordagem tecnologicamente

mais madura, trata gases de combustão com concentrações de CO_2 tipicamente baixas (≈10–15%), impondo penalidade energética substancial associada à regeneração do solvente (Wang et al., 2011; Chao et al., 2021). Dessa forma, a viabilidade técnica do arranjo DMR-CCUS é fortemente dependente das condições de projeto (Mohsin et al., 2020).

Configurações convencionais em leito fixo continuam limitadas pela desativação induzida por coque e pela elevada penalidade energética associada às altas temperaturas de operação (Wittich et al., 2020). Por outro lado, configurações alternativas, como reatores de coluna de bolhas com metais fundidos, permitem conversões de CH_4 e CO_2 reportadas de 44% e 81% a 1080 ºC, respectivamente (Palmer et al., 2020). Outras estratégias exploram design oxidativos para melhorar a conversão (Rosha et al., 2021). Já análises *well-to-wheel* demonstram a DMR pode gerar aproximadamente 0,38 mol CO_2-eq por mol de CH_4 processado (Parsapur et al., 2020). Essa constatação não invalida a DMR como rota de utilização de CO_2, mas delimita as condições sob as quais ela se justifica ambientalmente. Dessa forma, tecnologias que envolvem CCUS precisam ser analisadas por indicadores multicritérios de aspectos energéticos, ambientais e econômicos (Poblete et al., 2024).

O presente trabalho preenche a lacuna sobre a implementação da modelagem cinética de DMR na simulação de processo de uma planta de larga escala, completamente integrada ao CCUS, criando a rota DMR-CCUS. Os efeitos de processo são identificados por incorporar estratégias de reciclo, integração energética e penalidades de separação de CO_2, com análise de sensibilidade sobre a eficiência global do processo. Os resultados obtidos oferecem novas perspectivas sobre as condições sob as quais o arranjo DMR-CCUS poder ser implementado para fornecer Hidrogênio de Baixo Carbono.

MATERIAL E MÉTODOS

A avaliação da configuração proposta de DMR-CCUS foi conduzida por meio de simulação de processo no ambiente Aspen HYSYS® v15 para produzir os balanços de massa e energia. O fluxograma geral da planta, apresentado na Figura 1, está organizado em três áreas funcionais principais.

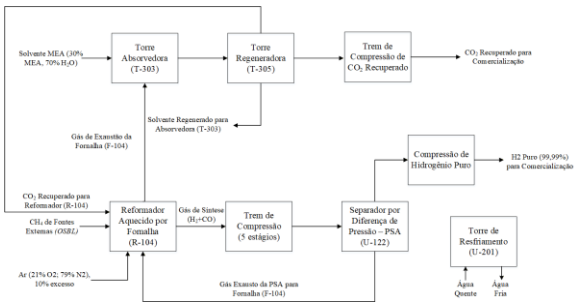

Figura 1. Diagrama de blocos da planta de DMR-CCUS.

A AREA-100 (Figura 2) corresponde à seção de reforma e produção de hidrogênio, incluindo o reformador (R-104) aquecido pela fornalha (F-103). Nessa etapa, o CH_4 proveniente de fonte externa (OSBL) é dividido entre a combustão na fornalha e a alimentação do reator, combinando-se com CO_2 recuperado da unidade CCUS. O Gás de Síntese gerado é comprimido e purificado na unidade PSA (U-122), com o H_2 de alta pureza direcionado à compressão final para despacho e o gás residual retornando à fornalha como combustível.

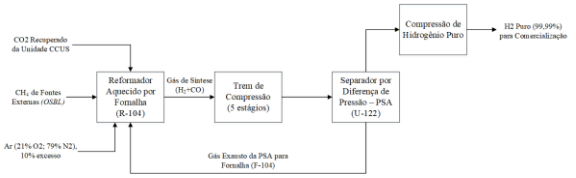

Figura 2. Diagrama de blocos da AREA-100.

A AREA-200 (Figura 3) consiste na torre de resfriamento e utilidade térmica, responsável por fornecer água de resfriamento aos trocadores de calor da planta, dissipando calor por convecção e evaporação parcial. Esse sistema assegura a estabilidade térmica do processo, a eficiência dos equipamentos e a confiabilidade geral da operação integrada.

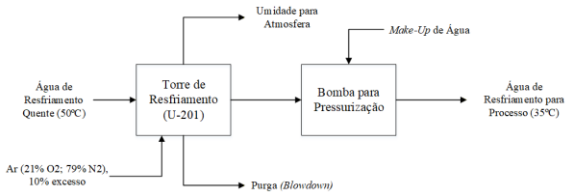

Figura 3. Diagrama de blocos da AREA-200.

A AREA-300 (Figura 4) compreende a unidade CCUS integrada à planta. Os gases de combustão da fornalha passam pela coluna Absorvedora (T-303) em contato com solução aquosa de MEA, permitindo captura seletiva de CO_2, seguido pela regeneração do solvente na coluna Regeneradora (T-305), equipada com condensador (K-306) e refervedor (K-307). O CO_2

capturado é parcialmente comprimido para fins comerciais e parcialmente recirculado ao reformador, garantindo integração mássica e energética entre os blocos do processo.

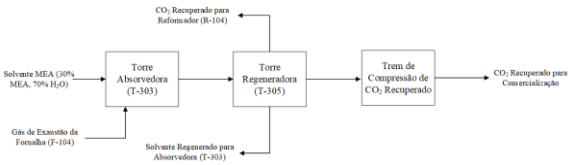

Figura 4. Diagrama de blocos da AREA-300

O fluxograma de processo foi feito em regime estacionário, com o reator de DMR implementado como reator cinético a partir de mecanismos reacionais e expressões de taxa reportados por Chein et al., (2017) e validados com dados experimentais de conversão. A partir do modelo validado, análises paramétricas de sensibilidade foram realizadas para avaliar a influência dos principais indicadores de processo no cenário vigente. As premissas e os pacotes termodinâmicos adotados no processo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Premissas de processo DMR-CCUS .

Equipamentos	Premissas
AREA-100 (Pacote Termodinâmico: Peng-Robinson)	
Reformador (R-104)	$P_{entrada}$=300kPa; ΔP=100kPa;
Fornalha (F-103)	$F_{saída}$=6,49MMSm^3/d; P=100kPa; $T_{saída}$ =1300ºC; CO_2=17,87%mol, H_2O=11,76%mol, O_2=1,73%mol; N_2=68,53%mol.
PSA (U-122)	Pureza do H_2=99.99%; $P_{H2\ Puro}$=2070kPa; $P_{Gás\ Exausto}$=101,3kPa; F_{H2}=0,64 MMSm^3/d; $F_{Gás\ Exausto}$=1,01MMSm^3/d.
Eficiências Adiabáticas	η^{Bombas}=$\eta^{Compressor}$=$\eta^{Compressor\text{-}Ar}$=75%.
AREA-200 (Pacote Termodinâmico: ASME Steam Table)	
Torre de Resfriamento (U-201)	Nº Pratos=5; P_{Topo}=P_{Fundo}=101,3kPa;
Eficiências Adiabáticas	η^{Bombas}=$\eta^{Compressor}$=$\eta^{Compressor\text{-}Ar}$=75%.
Utilidades Térmicas	$\Delta T_{mín}$=5; $T_{CW\ Fria}$=35ºC; $P_{CW\ Fria}$=400kPa; $T_{CW\ Quente}$=50ºC; $P_{CW\ Quente}$=350kPa.
AREA-300(Pacote Termodinâmico: Acid Gas Chemical Solvents)	
Absorvedora (T-303)	Nº Pratos=40; P_{Topo}=P_{Fundo}=100kPa; Recheio:MELLAPAK250X; $\eta_{Captura}$=89,9%; CR=11,00.
Regeneradora (T-305)	Nº Pratos=15; P_{Topo}=P_{Fundo}=100kPa; Alimentação: 3º Prato; Recheio:MELLAPAK250X; HR=217,10kJ/mol de CO_2.
Eficiências Adiabáticas	η^{Bombas}=$\eta^{Compressor}$=$\eta^{Compressor\text{-}Ar}$=75%.
Utilidades Térmicas	$\Delta T_{mín}$=5; $T_{CW\ Fria}$=35ºC; $P_{CW\ Fria}$=400kPa; $T_{CW\ Quente}$=50ºC; $P_{CW\ Quente}$=350kPa.
Utilidades de Vapor	Vapor de Média Pressão (MPS); T_{MPS}=198,3ºC; P_{MPS}=1500kPa.

A modelagem cinética contempla 5 reações: reação global do processo, *Reverse Water-Gas Shift* (RWGS), decomposição do CH_4, hidrogenação do CO e reação de *Boudouard*. As expressões cinéticas foram implementadas segundo o formalismo de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW), permitindo representar simultaneamente os fenômenos de adsorção superficial, conversão reacional e deposição de carbono. As reações globais consideradas neste estudo são apresentadas nas Equações 1–5, enquanto as respectivas expressões cinéticas estão descritas nas Equações 6–10. Os parâmetros k e K correspondem, respectivamente, às constantes de taxa reacional e de adsorção das espécies envolvidas e o fator η adimensional corresponde ao parâmetro de efetividade cinética das reações, cujos valores foram adotados conforme reportado por Chein et al. (2017).

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2, \Delta H^o_{298} = +247\ kJ.mol^{-1} \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O, \Delta H^o_{298} = +41\ kJ.mol^{-1} \quad (2)$$

$$CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2, \Delta H^o_{298} = +74{,}9\ kJ.mol^{-1} \quad (3)$$

$$CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O, \Delta H^o_{298} = -131{,}3\ kJ.mol^{-1} \quad (4)$$

$$2CO \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_2, \Delta H^o_{298} = -172{,}4\ kJ.mol^{-1} \quad (5)$$

$$r_1 = \eta_1 \frac{k_1 K_{CO2,1} K_{CH4,1} P_{CH4} P_{CO2}}{\left(1+K_{CO2,1}P_{CO2}+K_{CH4,1}P_{CH4}\right)^2}\left(1-\frac{(P_{CO}P_{H2})^2}{K_{p1}P_{CH4}P_{CO2}}\right) \quad (6)$$

$$r_2 = \eta_2 \frac{k_2 K_{CO2,2} K_{H2,2} P_{CO2} P_{H2}}{\left(1+K_{CO2,2}P_{CO2}+K_{H2,2}P_{H2}\right)^2}\left(1-\frac{(P_{CO}P_{H2O})}{K_{p2}P_{H2}P_{CO2}}\right) \quad (7)$$

$$r_3 = \eta_3 \frac{k_3 K_{CH4,3}\left(P_{CH4}-\frac{P_{H2}^2}{K_{p3}}\right)}{\left(1+K_{CH4,3}P_{CH4}+\frac{P_{H2}^{1,5}}{K_{H2,3}}\right)^2} \quad (8)$$

$$r_4 = \eta_4 \frac{\frac{k_4}{K_{H2O,4}}\left(\frac{P_{H2O}}{P_{H2}}-\frac{P_{CO}}{K_{p4}}\right)}{\left(1+K_{CH4,4}P_{CH4}+\frac{P_{H2}^{1,5}}{K_{H2,4}}+\frac{P_{H2O}}{K_{H2O,4}P_{H2}}\right)^2} \quad (9)$$

$$r_5 = \eta_5 \frac{\frac{k_5}{K_{CO,5}K_{CO2,5}}\left(\frac{P_{CO2}}{P_{CO}}-\frac{P_{CO}}{K_{p5}}\right)}{\left(1+K_{CO,5}P_{CO}+\frac{P_{CO2}}{K_{CO,5}K_{CO2,5}P_{CO}}\right)^2} \quad (10)$$

As simulações foram conduzidas com base nos parâmetros da Tabela 2, visando à aplicação do modelo cinético em configuração industrial com catalisador de Ni/Al_2O_3 (2,8% p/p de Ni). Todos os parâmetros adotados foram definidos considerando condições normais de temperatura e pressão (273,15 K e 1 atm).

Tabela 2. Premissas do reator cinético.

Variáveis e Premissas	Valores
Densidade do catalisador (ρ_{CAT})	1300kg/m^3
Massa de catalisador (W)	8736kg
Tamanho de partícula (d_{part})	0,5mm
Comprimento do reator (L)	10m
Diâmetro do reator (ϕ)	0,127m
Vazão volumétrica (F_0)	41600Nm^3/h
W/F_0	0,21g.h/L
Temperatura (T)	850-900ºC
CH_4/CO_2	1:1

Dessa configuração, indicadores-chave de processo (*Key Process Indicators* – KPI) foram utilizados para analisar o desempenho da planta integrada de DMR sob diferentes condições operacionais. As análises paramétricas de sensibilidade foram realizadas na corrente de saída do reator cinético considerando uma faixa de pressão entre 2 e 12 bar, com foco nas conversões de CH_4 e CO_2, nas seletividades de H_2 e CO e na razão molar H_2/CO do Gás de Síntese, representadas respectivamente pelas Equações 11 e 12.

$$\frac{n_{H2,CO}}{\sum n_{C,H2O,H2,CO}} \quad (11)$$

$$\left(\frac{\dot{n}_{entrada}-\dot{n}_{saída}}{\dot{n}_{saída}}\right) x\ 100\% \quad (12)$$

As conversões de CH_4 e CO_2 foram determinadas a partir das vazões molares de entrada e saída do reator, enquanto os rendimentos dos produtos foram calculados tomando a alimentação de CH_4 como base de referência. Para a unidade de captura de CO_2, foram avaliados indicadores de desempenho da absorção–dessorção, incluindo Eficiência (η) e Razão de Captura (CR) de CO_2. O desempenho energético da regeneração do solvente foi analisado por meio do parâmetro *Heat Ratio* (HR), definido como a razão entre a carga térmica do refervedor da coluna Regeneradora e a vazão molar de CO_2 regenerada. As formulações matemáticas empregadas são apresentadas nas Equações 13–17.

$$Conversão\ (\%) = \left(1-\frac{\dot{n}_{i,saída}}{\dot{n}_{i,entrada}}\right) \times 100\% \quad (13)$$

$$Rendimento = \left(\frac{\dot{n}_{i,saída}-\dot{n}_{i,entrada}}{\dot{n}_{CH_4,entrada}}\right) \quad (14)$$

$$CR = \left(\frac{\dot{m}_{Solvente\ MEA}}{\dot{m}_{CO_2,entrada}}\right) \quad (15)$$

$$HR = \left(\frac{W_{refervedor}}{\dot{n}_{CO_2,regenerado}}\right) \quad (16)$$

$$\eta_{Captura}\ (\%) = \left(\frac{\dot{m}_{CO_2,captura}-\dot{m}_{CO_2,emitido}}{\dot{m}_{CO_2,captura}}\right) \quad (17)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A validação do modelo cinético foi realizada comparando as conversões simuladas com dados experimentais de Chein et al., (2017); Chen et al., (2017); Karemore et al., (2016); Serrano-Lotina; Daza, (2014) e Tang et al., (2014) sob leitos catalíticos de Ni/Al_2O_3 , Ni/SiO_2, Ni/Mg-Al-O, Ni/ZSM-5 e Ce/ZSM-5, respectivamente, e com os limites de equilíbrio termodinâmico, conforme mostrado na Figura 5.

O comportamento do CH_4 foi satisfatoriamente reproduzido pelo modelo ao longo de toda a faixa avaliada, de 350 a 1200ºC, à pressão de 3,0 bar e razão CH_4/CO_2 de 1:1. As conversões simuladas acompanham de forma consistente os dados experimentais, com aumento acentuado entre 500 e 800ºC, faixa em que a cinética da reação principal passa a ser dominante, e aproximação a valores superiores a 90% em temperaturas mais elevadas, comportamento coerente com o favorecimento termodinâmico da DMR em altas temperaturas. As conversões simuladas permanecem abaixo dos limites de equilíbrio termodinâmico em toda a faixa analisada, resultado esperado e fisicamente consistente com as restrições cinéticas do sistema. Entretanto, acima de aproximadamente 900ºC, o modelo passa a superestimar as conversões

experimentais de forma progressiva, indicando limitações na extrapolação dos parâmetros cinéticos do formalismo LHHW além da faixa central de calibração, desvio que fundamenta a adoção de 850ºC como temperatura operacional de referência para as análises subsequentes.

Para o CO_2, observou-se maior dispersão experimental em temperaturas intermediárias e leve subestimação do modelo acima de 850ºC, comportamento esperado dado o maior grau de acoplamento do CO_2 com as reações paralelas do sistema, em especial a RWGS e a reação de *Boudouard*, cujos mecanismos de inibição por adsorção são parametrizados com menor precisão fora da faixa central de validação.

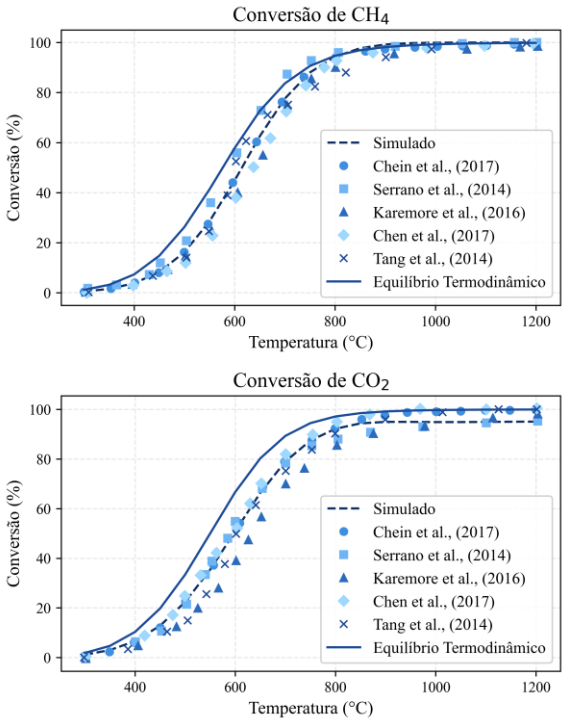

Figura 5. Conversões (%) de CH_4 e CO_2 em função da temperatura (ºC).

O gráfico de paridade apresentado na Figura 6 confirma, quantitativamente, a qualidade do ajuste: os coeficientes de determinação obtidos (R^2=0,9998 para CH_4 e R^2=0,9985 para CO_2) indicam elevada aderência entre valores simulados e experimentais, com baixa dispersão em torno da reta de referência. Esses resultados atestam a adequação do modelo cinético para descrever o comportamento do reator de DMR nas condições da Tabela 2

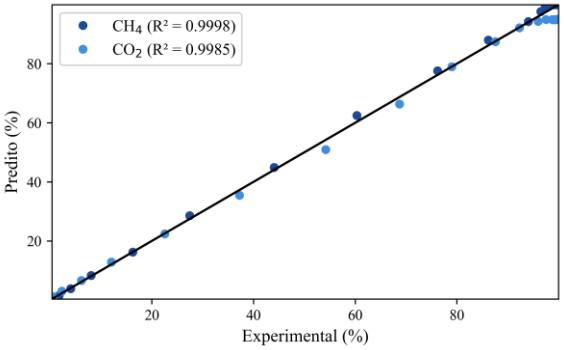

Figura 6. Paridade entre dados simulados e experimentais das conversões.

A Figura 7 mostra a razão molar H_2/CO em função da mesma faixa de temperatura empregada sob os anteriores sistemas catalíticos empregados. O modelo reproduz com boa fidelidade a tendência de convergência para valores próximos de 1,0 em temperaturas intermediárias e elevadas, comportamento esperado para a DMR estequiométrica. A dispersão mais acentuada observada entre 300 e 400ºC é atribuída à maior participação das reações paralelas, especialmente a *RWGS* e a decomposição do CH_4 nessa faixa de temperatura, onde a cinética da reação principal ainda não é dominante. A estabilização da razão H_2/CO em torno de 1,0 nas temperaturas mais elevadas indica que o modelo descreve satisfatoriamente a composição do Gás de Síntese nas condições industrialmente relevantes.

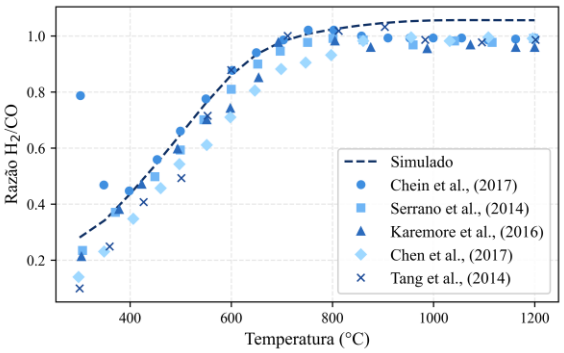

Figura 7. Razão H_2/CO em função da temperatura (ºC).

O gráfico de paridade da Figura 8 apresenta R^2=0,9767 para a razão H_2/CO, valor inferior ao obtido para as conversões individuais. Essa redução na precisão preditiva é esperada: a razão H_2/CO resulta do balanço entre múltiplas rotas reacionais simultâneas, de modo que pequenos desvios em cada uma delas se propagam e se amplificam na razão resultante. Ainda assim, o desempenho do modelo é considerado satisfatório para as finalidades de análise de processo.

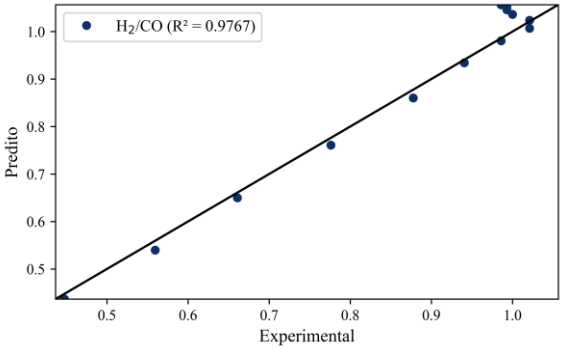

Figura 8. Paridade entre dados simulados e experimentais da razão H_2/CO.

A Figura 9 apresenta os rendimentos dos principais produtos da DMR em função da temperatura, incluindo H_2 e CO, associados à reação principal, e H_2O e C, relacionados às reações paralelas do sistema. Para o H_2, observa-se elevada concordância entre os resultados simulados e os dados experimentais ao longo de toda a faixa analisada, com comportamento relativamente uniforme e baixa dispersão dos pontos experimentais. O CO também apresentou tendência global satisfatoriamente reproduzida pelo modelo, embora com discrepâncias mais evidentes em temperaturas intermediárias e leve subestimação em temperaturas mais elevadas. Os perfis de H_2O e C, por sua vez, exibiram desvios mais pronunciados, com divergência qualitativa acima de 850–900ºC: enquanto os dados experimentais indicam redução dos rendimentos nessa faixa, o modelo prevê comportamento crescente. Essa inversão sugere que o mecanismo cinético adotado não captura adequadamente a supressão das reações paralelas em altas temperaturas, possivelmente por limitações na parametrização dos termos de inibição por adsorção no formalismo LHHW.

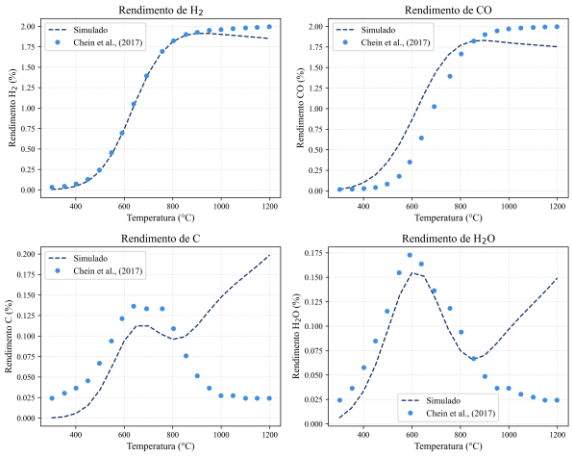

Figura 9. Rendimentos dos produtos em função da temperatura (ºC).

A Figura 10 apresenta a correlação entre os valores preditos e experimentais dos rendimentos dos produtos avaliados. O H_2 apresentou elevada aderência à reta de referência, com coeficiente de determinação R^2=0,9966, confirmando a robustez do modelo na previsão do principal produto de interesse, enquanto o CO manteve desempenho satisfatório (R^2=0,9252), consistente com a dispersão observada anteriormente. Em contrapartida, H_2O (R^2=0,1890) e C (R^2=0,0056) exibiram baixa correlação, evidenciando limitações do modelo na representação das reações paralelas, sobretudo em temperaturas elevadas e fora da faixa experimental utilizada na calibração cinética. Em síntese, o modelo reproduz com consistência as conversões de CH_4 e CO_2 e a formação de H_2, variáveis centrais para a análise de processo, mas apresenta limitações na representação das reações paralelas, sobretudo acima de 850ºC, onde os desvios para H_2O e C são mais pronunciados. Essas limitações são amplamente reconhecidas na literatura como reflexo da complexidade cinética intrínseca à DMR (Fan et al., 2010; Theofanidis et al., 2015). A temperatura de 850ºC foi adotada como condição de operação do reator por concentrar, simultaneamente, a maior estabilidade preditiva do modelo e condições termodinâmica e cineticamente favoráveis à reação principal, constituindo uma referência operacional consistente com aplicações industriais de DMR reportadas na literatura.

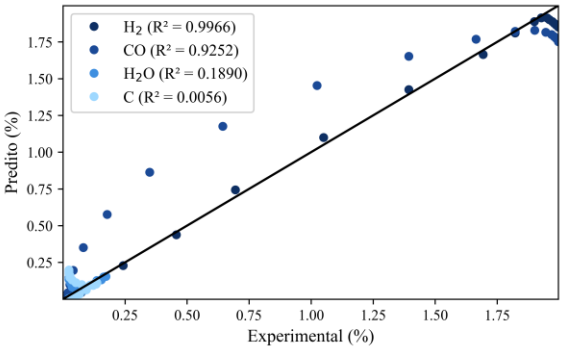

Figura 10. Paridade entre dados simulados e experimentais dos rendimentos

Com o modelo validado, as análises de sensibilidade foram conduzidas para avaliar o efeito das condições operacionais sobre os KPIs da planta integrada na razão de CH_4/CO_2 de 1:1 em temperatura fixa de 850ºC Os resultados são apresentados a seguir. A Figura 11 apresenta o efeito da pressão sobre as seletividades de H_2 e CO, evidenciando uma deterioração progressiva da seletividade do Gás de Síntese com o aumento da pressão. Entre 2 e 12 bar, a seletividade de H_2 diminui de aproximadamente 0,46 para 0,31, enquanto a seletividade de CO apresenta redução ainda mais pronunciada, passando de cerca de 0,41 para valores próximos de 0,14. Esse comportamento indica que a elevação da pressão altera significativamente o balanço entre a reação principal de reforma seca e as rotas paralelas do

sistema, favorecendo progressivamente reações associadas à formação de coque e ao consumo secundário de CO. A maior sensibilidade observada para o CO sugere que esse componente é mais intensamente penalizado em condições pressurizadas, refletindo o redirecionamento do carbono para espécies sólidas e rotas reacionais competitivas, efeito que se manifesta diretamente na razão H_2/CO, discutida a seguir.

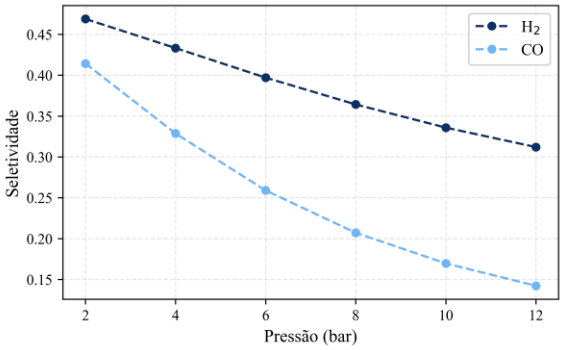

Figura 11. Seletividades de H_2 e CO em função da pressão (bar).

Como consequência direta desse desbalanceamento, a razão molar H_2/CO aumenta continuamente com a elevação da pressão, conforme apresentado na Figura 12. A razão H_2/CO evolui de aproximadamente 1,1 em 2 bar para valores próximos de 2,2 em 12 bar, indicando um enriquecimento relativo em hidrogênio na corrente gasosa. Entretanto, esse comportamento não está associado à um aumento efetivo da produção de H_2, mas sim à redução mais acentuada da fração molar de CO, o que penaliza principalmente a formação desse componente e, consequentemente desbalanceando a composição do Gás de Síntese em condições industrialmente relevantes.

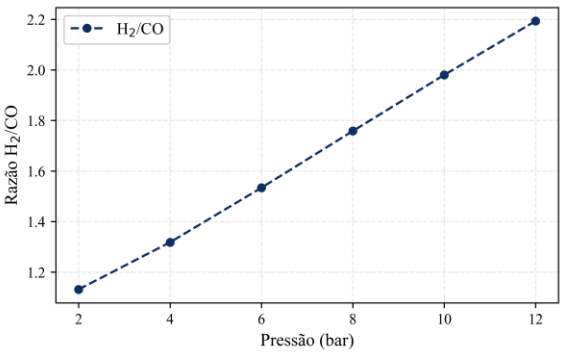

Figura 12. Razão H_2/CO em função da pressão (bar).

A análise das conversões globais, apresentada na Figura 13, reforça essa interpretação. A conversão de CO_2 apresenta redução contínua com o aumento da pressão, decaindo de aproximadamente 87% para cerca de 67% entre 2 e 12 bar. Em contrapartida, a conversão de CH_4 permanece elevada e praticamente constante ao longo de toda a faixa analisada, estabilizando-se em valores próximos de 96–97%. Esse comportamento indica que, embora o metano continue sendo amplamente consumido, uma fração crescente desse consumo deixa de contribuir efetivamente para a produção de Gás de Síntese e passa a alimentar reações paralelas, especialmente aquelas associadas à formação de coque. Em conjunto, esses resultados indicam que a operação em pressões elevadas penaliza a seletividade do Gás de Síntese e intensifica a deposição de coque, reforçando a necessidade de operar a planta em pressões moderadas para preservar a integridade catalítica e a qualidade do produto.

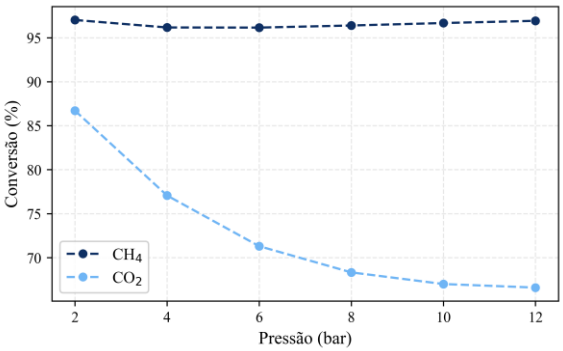

Figura 13. Conversões de CH_4 e CO_2 em função da pressão (bar).

O comportamento dos indicadores da unidade CCUS demonstrada pela AREA-300 pode ser diretamente associado aos perfis térmicos e composicionais apresentados nas Figuras 14 e 15. A unidade apresentou operação estável, com eficiência global de captura próxima de 89%, Razão de Captura (CR) em torno de 11 e *Heat Ratio* (HR) da ordem de 217 kJ mol^{-1} de CO_2, valores coerentes com sistemas de absorção química com MEA conforme estudos de Poblete et al., (2024). Na Absorvedora, o aumento gradual da temperatura até aproximadamente 76ºC confirma o caráter exotérmico da absorção de CO_2, sem formação de *hot spots* significativos, indicando boa distribuição térmica ao longo da coluna. Na Regeneradora (T-305), as temperaturas elevadas e relativamente constantes refletem o fornecimento contínuo de energia pelo refervedor para regeneração do solvente, enquanto a redução térmica no topo está associada à atuação do condensador na coluna.

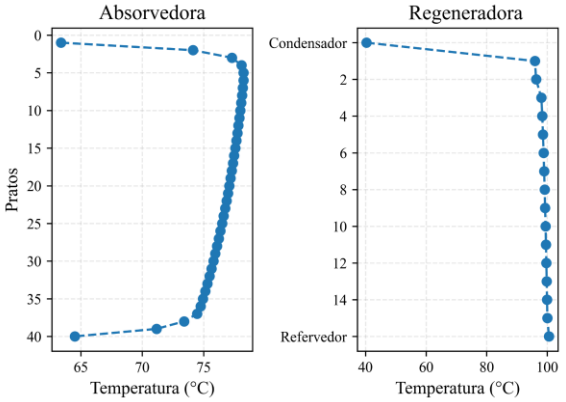

Figura 14. Perfil de temperatura nas colunas Absorvedora e Regeneradora.

De forma complementar, os perfis de composição molar de CO_2 apresentados na Figura 15 corroboram esse comportamento, evidenciando redução progressiva da concentração de CO_2 ao longo da Absorvedora (T-303), partindo de valores próximos de 0,15 na alimentação para concentrações significativamente menores na corrente tratada, o que confirma a elevada eficiência de transferência de massa e absorção do CO_2 pelo solvente MEA. Na Regeneradora, observa-se enriquecimento progressivo da corrente gasosa em CO_2 em direção ao topo da coluna, indicando regeneração eficiente do solvente e recuperação adequada do CO_2 capturado. Em conjunto, os perfis térmicos e composicionais sustentam os indicadores globais obtidos para a unidade CCUS e reforçam a viabilidade técnica da integração entre captura pós-combustão e Reforma Seca do Metano, especialmente no contexto da redução da intensidade de carbono associada à produção de hidrogênio e Gás de Síntese.

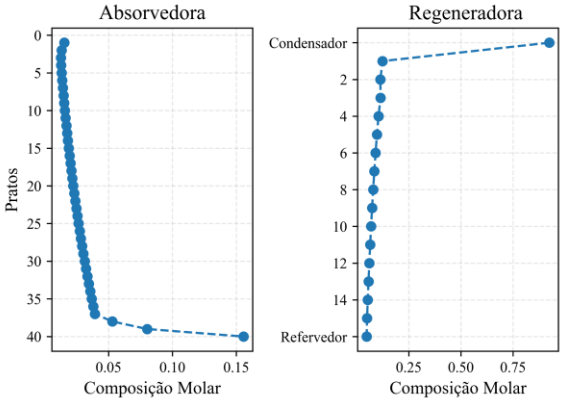

Figura 15. Perfil molar de CO_2 nas colunas Absorvedora e Regeneradora.

Em paralelo, a distribuição da demanda energética da planta, apresentada na Figura 16, revela um impacto substancialmente diferente da integração da unidade CCUS sobre o perfil energético global. Sem a CCUS, os compressores de Gás de Síntese concentram 71,9% da demanda elétrica total, seguidos pelo reformador (13,2%) e pelos compressores de H_2 (13,0%), com a Torre de Resfriamento respondendo pelos 1,9% restantes, perfil coerente com a natureza compressor-intensiva do processo de DMR. Com a integração da unidade CCUS, entretanto, esse quadro é radicalmente alterado: a unidade CCUS passa a representar 85,8% da demanda energética total da planta, enquanto os compressores de Gás de Síntese recuam para 9,6% e o reformador e os compressores de H_2 para 1,8% e 1,7%, respectivamente.

Essa inversão na distribuição energética decorre diretamente da inclusão da carga térmica do refervedor da Regeneradora no balanço energético da planta. A regeneração do solvente MEA é um processo termodinamicamente custoso, com *Heat Ratio* da ordem de 217 kJ/mol de CO_2, e sua contabilização como demanda do sistema expõe a real penalidade energética associada à captura pós-combustão, frequentemente subestimada em análises que consideram apenas o consumo elétrico dos equipamentos rotativos. Esse resultado está em linha com a literatura, que aponta a regeneração do solvente como o principal gargalo energético de sistemas de captura com aminas (Wang et al., 2011; Chao et al., 2021).

Do ponto de vista da integração de processos, esse cenário abre perspectivas relevantes para a otimização da planta. A elevada demanda térmica da CCUS é, em princípio, compatível com estratégias de aproveitamento do calor residual disponível nos gases de combustão da fornalha e nas correntes quentes do processo de reforma que, na configuração atual, são resfriadas por utilidades externas. A implementação de ciclos de geração de vapor integrados à unidade CCUS, ou mesmo de ciclos de potência do tipo Rankine orgânico alimentados pelo calor de baixa qualidade disponível no processo, poderia reduzir substancialmente a demanda energética líquida da captura, aproximando o perfil da planta integrada DMR-CCUS de uma operação energeticamente mais autossuficiente, perspectiva que constitui uma das diretrizes naturais para estudos futuros de otimização do processo.

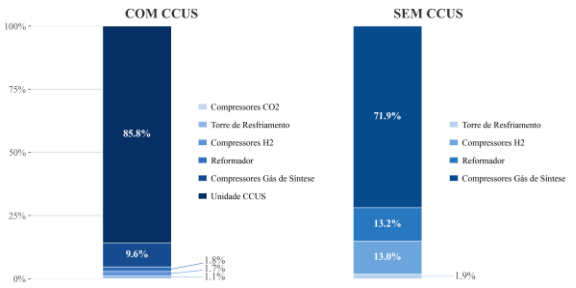

Figura 16. Distribuição energética da planta de DMR (Com e sem CCUS)

A contabilização da demanda térmica do refervedor da Regeneradora como custo energético da unidade CCUS altera substancialmente o quadro de emissões da planta, conforme apresentado nas Figuras 17 e 18. Sem a CCUS, as emissões totais variam de 22,97 $tCO_2/t\ H_2$ (Brasil) a 23,95 $tCO_2/t\ H_2$ (EUA), compostas pela parcela direta invariante de 21,12 $tCO_2/t\ H_2$ acrescida das emissões indiretas calculadas a partir dos fatores de emissão da IEA (2025): 0,413 tCO_2/MWh para o Brasil, 0,589 tCO_2/MWh para a China e 0,632 tCO_2/MWh para os EUA. Com a integração da CCUS, as emissões diretas são integralmente capturadas, e as emissões totais passam a ser determinadas exclusivamente pela parcela indireta, atingindo 13,94 $tCO_2/t\ H_2$ no Brasil, 19,87 $tCO_2/t\ H_2$ na China e 21,32 $tCO_2/t\ H_2$ nos EUA. Observa-se que, para China e EUA, os valores totais com CCUS aproximam-se das emissões sem captura, evidenciando que o benefício ambiental líquido da integração é fortemente condicionado pela intensidade carbônica da matriz elétrica do país de operação.

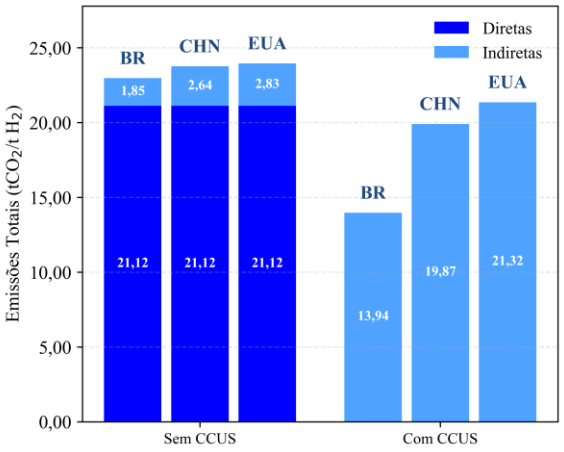

Figura 17. Comparativo da intensidade de carbono com e sem CCUS.

Esse comportamento é corroborado pela análise das emissões indiretas, apresentada na Figura 18. Sem a CCUS, as emissões indiretas variam de 1,85 $tCO_2/t\ H_2$ (Brasil) a 2,83 $tCO_2/t\ H_2$ (EUA), refletindo a sensibilidade esperada ao fator de emissão local. Com a integração da CCUS, esse componente cresce de forma expressiva: as emissões indiretas passam para 13,94, 19,87 e 21,32 $tCO_2/t\ H_2$ para Brasil, China e EUA, respectivamente, configurando um aumento de aproximadamente 7 a 8 vezes em relação ao cenário sem captura. Essa amplificação decorre diretamente da natureza da penalidade da CCUS: a regeneração do solvente MEA demanda energia predominantemente na forma de calor, quantificada pelo Heat Ratio de 217 kJ/mol de CO_2 calculado, e quando essa demanda é suprida integralmente pela rede elétrica, sem aproveitamento de calor residual do processo, a penalidade carbônica associada torna-se dominante sobre todos os demais consumos da planta. Em países com matrizes elétricas intensivas em carbono, como China e EUA, esse efeito é especialmente severo: as emissões indiretas com CCUS superam 19 $tCO_2/t\ H_2$, aproximando-se das próprias emissões diretas do processo sem captura.

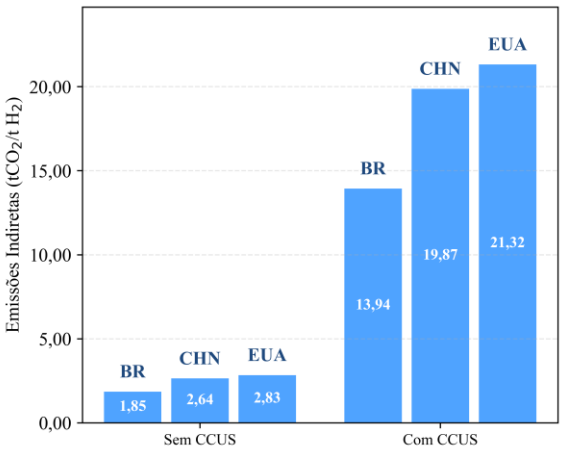

Figura 18. Comparativo geográfico de emissões indiretas com e sem CCUS.

Esse resultado delimita com precisão as condições sob as quais a DMR-CCUS se justifica ambientalmente, na mesma lógica apontada por Parsapur et al. (2020) para a DMR sem captura, e aponta, de forma construtiva, para a principal alavanca de otimização do processo: a integração térmica entre o calor residual disponível na planta e a demanda de regeneração do solvente. O processo de DMR opera a temperaturas elevadas e gera correntes quentes de elevado potencial exergético, nos gases de combustão da fornalha e nas correntes de saída do reformador, que na configuração atual são resfriadas por utilidades externas sem aproveitamento para a CCUS. O direcionamento dessas correntes para suprir total ou parcialmente a carga do refervedor da Regeneradora reduziria de forma expressiva a demanda elétrica externa da unidade de captura e, consequentemente, as emissões indiretas associadas. Os resultados obtidos neste trabalho quantificam a magnitude dessa oportunidade e estabelecem a base técnica para o desenvolvimento de configurações integradas de DMR-CCUS, posicionando a rota avaliada não como um processo limitado pela sua penalidade energética, mas como uma plataforma de intensificação com margem concreta de melhoria ambiental em qualquer contexto geográfico de operação.

CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou a alternativa de processo DMR-CCUS em escala industrial, combinando modelagem cinética do tipo LHHW para Reforma Seca do Metano em estado estacionário no Aspen HYSYS® V15. O modelo cinético implementado demonstrou elevada capacidade preditiva para as conversões de CH_4 e CO_2 e para a formação de H_2,

com coeficientes de determinação superiores a 0,99. Uma inconsistência termodinâmica identificada no modelo cinético acima de 900ºC levou à adoção de 850ºC como condição operacional de referência, em razão da maior consistência preditiva e da favorabilidade termodinâmica da reação principal. As análises de sensibilidade indicaram que a elevação da pressão penaliza progressivamente a seletividade do Gás de Síntese e intensifica a deposição de coque, reforçando a necessidade de operação em pressões moderadas. A unidade CCUS operou com eficiência de captura próxima a 89% e foi responsável pela eliminação integral das emissões diretas de 21,12 $tCO_2/t\ H_2$. Contudo, quando a demanda térmica do refervedor da Regeneradora é contabilizada como custo energético da unidade de captura, a penalidade energética da CCUS representa 85,8% do consumo total da planta integrada (130 MW de um total de 151,45 MW), elevando as emissões indiretas para valores entre 13,94 $tCO_2/t\ H_2$ (Brasil) e 21,32 $tCO_2/t\ H_2$ (EUA). Esses resultados delimitam as condições sob as quais a DMR-CCUS se justifica ambientalmente e destacam a demanda térmica de regeneração do solvente como a principal penalidade energética do processo. Assim, a rota DMR-CCUS se consolida como uma alternativa tecnicamente viável, com potencial de melhoria ambiental em qualquer contexto geográfico, posicionando-se como plataforma promissora para tecnologias de descarbonização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os órgãos de fomento CAPES e CNPQ.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Bawadi; ABD GHANI, Nur Azeanni; VO, Dai-Viet N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 170–185, set. 2017.

AGRAFIOTIS, Christos *et al.* Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 656–682, jan. 2014.

CAO, Yang *et al.* Performance Modeling of Integrated Chemical Looping Air Separation and IGCC with CO_2 Capture. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9953–9961, 17 nov. 2016.

CHAO, Cong *et al.* Post-combustion carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 138, p. 110490, mar. 2021.

CHEIN, R. Y.; HSU, W. H.; YU, C. T. Parametric study of catalytic dry reforming of methane for syngas production at elevated pressures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 21, p. 14485–14500, maio 2017.

CHEN, Xuejing *et al.* Energy-efficient biogas reforming process to produce syngas: The enhanced methane conversion by O2. **Applied Energy**, v. 185, p. 687–697, jan. 2017.

ELLERMAN, A. Denny; BUCHNER, Barbara K. The European Union Emissions Trading Scheme: Origins, Allocation, and Early Results. **Review of Environmental Economics and Policy**, v. 1, n. 1, p. 66–87, 1 jan. 2007.

FAN, Mun-Sing; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; BHATIA, Subhash. Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/MgO–ZrO2: Preparation, characterization and activity studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 365–377, 11 out. 2010.

FARNIAEI, Mehdi *et al.* Syngas production in a novel methane dry reformer by utilizing of tri-reforming process for energy supplying: Modeling and simulation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 20, p. 132–146, set. 2014.

GOULA, Maria A. *et al.* Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9183–9200, ago. 2015.

HAGHIGHI, Mohammad *et al.* On the reaction mechanism of CO2 reforming of methane over a bed of coal char. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 2, p. 1983–1990, jan. 2007.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2021**. Paris: IEA, 2021. Disponível em: https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021. Acesso em: 19 maio 2026.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2023**. Paris: IEA, 2023. Disponível em: https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023. Acesso em: 19 maio 2026.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2025**. Paris: IEA, 2025. Disponível em: https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2025. Acesso em: 19 maio 2026.

IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Climate Change 2021: The**

Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2021. Disponível em: https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-working-group-i/. Acesso em: 19 maio 2026.

IRENA – INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Renewable Energy Statistics 2022**. Abu Dhabi: IRENA, 2022. Disponível em: https://www.irena.org/Publications/2022/Jul/Renewable-Energy-Statistics-2022. Acesso em: 19 maio 2026.

KAREMORE, Ashvin L. *et al.* On the dry and mixed reforming of methane over Ni/Al2O3 – Influence of reaction variables on syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 22963–22975, dez. 2016.

KHEIRINIK, Mahdi; AHMED, Shaab; RAHMANIAN, Nejat. Comparative Techno-Economic Analysis of Carbon Capture Processes: Pre-Combustion, Post-Combustion, and Oxy-Fuel Combustion Operations. **Sustainability**, v. 13, n. 24, p. 13567, 8 dez. 2021.

MINUTILLO, M.; PERNA, A. A novel approach for treatment of CO2 from fossil fired power plants. Part B: The energy suitability of integrated tri-reforming power plants (ITRPPs) for methanol production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7012–7020, jul. 2010.

MOHSIN, Imtinan *et al.* Economic and Environmental Assessment of Integrated Carbon Capture and Utilization. **Cell Reports Physical Science**, v. 1, n. 7, p. 100104, jul. 2020.

PALMER, Clarke *et al.* Dry reforming of methane catalysed by molten metal alloys. **Nature Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 83–89, 20 jan. 2020.

PARSAPUR, Rajesh Kumar; CHATTERJEE, Sudipta; HUANG, Kuo-Wei. The Insignificant Role of Dry Reforming of Methane in CO_2 Emission Relief. **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 9, p. 2881–2885, 11 set. 2020.

POBLETE, Israel Bernardo S.; DE MEDEIROS, José Luiz; ARAÚJO, Ofélia De Queiroz F. Thermodynamically Efficient, Low-Emission Gas-to-Wire for Carbon Dioxide-Rich Natural Gas: Exhaust Gas Recycle and Rankine Cycle Intensifications. **Processes**, v. 12, n. 4, p. 639, 22 mar. 2024.

ROSHA, Pali; KUMAR, Sandeep; IBRAHIM, Hussameldin. Thermodynamic equilibrium analysis of oxy-dry reforming of biogas with CO_2 sequestration using Aspen HYSYS. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 5, p. e2683, set. 2021.

SERRANO-LOTINA, A.; DAZA, L. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 8, p. 4089–4094, mar. 2014.

TANG, Mingchen; XU, Long; FAN, Maohong. Effect of Ce on 5 wt% Ni/ZSM-5 catalysts in the CO 2 reforming of CH 4 reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15482–15496, set. 2014.

THEOFANIDIS, Stavros Alexandros *et al.* Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 3028–3039, 1 maio 2015.

UNFCCC – UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **The Kyoto Protocol**. Kyoto, 1997. Disponível em: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-kyoto-protocol. Acesso em: 19 maio 2026.

UNFCCC – UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **The Paris Agreement**. Paris, 2015. Disponível em: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement. Acesso em: 19 maio 2026.

WANG, M. *et al.* Post-combustion CO2 capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1609–1624, set. 2011.

WITTICH, Knut *et al.* Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model Systems. **ChemCatChem**, v. 12, n. 8, p. 2130–2147, 20 abr. 2020.