

Modelagem Cinética e Estimação Paramétrica da Desativação Catalítica por Coque na Decomposição de Metano

Augusto Santini Baratto^{a*}, Ramon Vinícius Santos de Aquino^a, Bruno Francisco Oechsler^a

^aDepartamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina,
Florianópolis-SC, Brasil
augusto.santini.b@grad.ufsc.br

RESUMO

Este trabalho propõe a modelagem e a simulação transiente da desativação catalítica por deposição de carbono, fenômeno crítico para viabilizar a Reforma Seca de Metano (DRM). O modelo de decomposição de metano em reator diferencial isotérmico foi desenvolvido para simular as taxas de consumo de metano, e de formação de hidrogênio e de coque. Dados experimentais da formação de coque foram usados para validar o modelo. O sistema de equações diferenciais ordinárias resultante foi resolvido numericamente com o método BDF. Para maior rigor, a constante de indução foi estimada via dados de taxa, enquanto as constantes de decomposição e desativação por dados de coque via máxima verossimilhança através do pacote computacional ESTIMA. A validação estatística confirmou a robustez do modelo, enquadrando a função objetivo dentro dos limites do teste qui-quadrado com 95% de confiança. O modelo capturou precisamente a dinâmica de formação de coque, mostrando ser uma ferramenta preditiva essencial para avaliar condições operacionais e assegurar o escalonamento seguro de reatores.

Palavras-chave: Análise estatística; Decomposição de metano; Desativação catalítica; Estimação de parâmetros; Modelagem cinética.

1. Motivação

A Reforma Seca do Metano (DRM) ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) ganha destaque como um dos mais consolidados pilares da transição energética (Kumar et al., 2024), além de auxiliar na mitigação de gases de efeito estufa, ao converter dióxido de carbono e metano em gás de síntese (*syngas*) (Aquino et al., 2025). Esse processo permite a produção de combustíveis e insumos da indústria química de alto valor agregado a partir de subprodutos até então pouco aproveitados (Kumar et al., 2024).

Entretanto, a viabilidade da DRM é prejudicada pela desativação do catalisador por formação de carbono sólido (coque), gerado nas reações paralelas indesejadas, em especial a decomposição catalítica do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) (Sandoval-Bohorquez et al., 2021). O coque formado se deposita sobre os sítios ativos, impedindo espacialmente o encontro de moléculas do reagente com os sítios ativos, e assim diminuindo a atividade catalítica até a completa desativação do catalisador. Como consequência, a eficiência do processo reduz drasticamente ao longo do tempo, conforme evidenciado pelo estudo de Li et al. (2025).

Na busca pela mitigação da desativação, uma grande sucessão de testes é demandada, porém, se esse procedimento for feito exclusivamente em bancada, o custo de tempo e recursos financeiros será enorme. Como alternativa, a engenharia de sistemas de processos se torna indispensável (Acevedo, 2006). Em particular, a modelagem fenomenológica e a simulação numérica auxiliam no projeto de reatores para predizer o tempo de vida do catalisador (Acevedo, 2006). Além disso, facilita a avaliação de condições de operação ótimas, pois em questão de segundos a avaliação do efeito de um parâmetro nas variáveis simuladas pode ser realizada, simplificando também o escalonamento (*scale-up*) do processo (Salano et al., 2025).

Neste contexto, o presente trabalho possui como objetivo a implementação em Python de um modelo fenomenológico transiente para investigar a desativação catalítica por coque em reator diferencial de bancada. Através da simulação da decomposição de metano em reator diferencial isotérmico, o modelo acopla a cinética intrínseca a um termo de atividade, com parâmetros estimados via máxima verossimilhança (Schwaab et al., 2008). O foco central é na predição da curva de acúmulo de carbono sólido, validada experimentalmente para garantir a robustez do modelo na análise do sistema reacional.

2. Metodologia

2.1. Configuração Experimental e Hipóteses do Modelo

Os dados utilizados para a validação do modelo foram obtidos em laboratório, em uma unidade de bancada equipada com um reator diferencial tubular de leito fixo, operando a 600°C sob alimentação de metano puro e argônio como gás de arraste (Aquino et al., 2025). A composição de saída foi analisada por cromatografia gasosa, e o carbono sólido acumulado foi medido em balança termogravimétrica de precisão acoplada ao reator (Aquino et al., 2025).

O modelo foi desenvolvido considerando reator de leito fixo, com operação isotérmica e em regime transiente. Devido à massa reduzida de catalisador ($W = 30$ mg), a presença de gradientes espaciais de concentração foi desconsiderada, de tal modo que um modelo transiente a parâmetros concentrados foi proposto para descrever o comportamento do reator diferencial (Fogler, 2009). Considerou-se ainda comportamento de gases ideais, apropriado para a condição de baixa pressão (Acevedo, 2006; Fogler, 2009). Por fim, foi adotado que a reação é governada pela cinética intrínseca, assumindo que as resistências à transferência de massa interna e externa ao catalisador são desprezíveis (Zein et al., 2004).

2.2. Cinética Reacional e Desativação Catalítica

Para descrever a reação em questão, foi considerada uma cinética intrínseca de primeira ordem (Zein et al., 2004), em que a taxa de consumo do metano (r_{CH_4}) depende da constante cinética de velocidade (k), da concentração do gás (C_{CH_4}) e da atividade do catalisador ($a(t)$), conforme apresentado na Equação (1).

$$r_{CH_4} = k C_{CH_4} a(t) \quad (1)$$

Conforme observações a partir de dados obtidos em laboratório, surgiu a necessidade da inclusão de um termo de atividade. A decomposição de metano gera carbono sólido que, por sua vez, se deposita sobre a superfície catalítica, assim bloqueando sítios ativos e reduzindo a eficiência global da reação (Li et al., 2025). Neste estudo, a Equação empírica considerada para a atividade é descrita como função do tempo de operação (t), e depende da constante de indução do catalisador (k_i) e uma constante de desativação do catalisador (k_d), conforme a Equação (2).

$$a(t) = [1 - \exp(-k_i t^2)] \exp(-k_d t) \quad (2)$$

A inclusão de um fator de indução é fundamental para a mais fiel reprodução do reator sob regime transiente. O termo de indução capta o atraso da reação nos instantes iniciais do processo, quando a concentração de metano no interior do leito ainda é muito baixa, mas que o catalisador já começa a sofrer efeitos iniciais da deposição de carbono, mesmo antes de atingir a sua atividade reacional máxima. Após o breve período de indução, o decaimento então passa a ser regido pelo termo exponencial de desativação, governado por k_d (Li et al., 2025).

2.3. Formulação dos Balanços de Massa

Para a representação dinâmica do sistema reacional, o balanço de massa transiente foi proposto, que explica que o acúmulo de cada componente no volume do leito catalítico é um balanço das taxas molares de escoamento e da taxa de geração ou consumo reacional (Fogler, 2009), conforme a Equação (3).

$$\frac{dC_i}{dt} = V_{gás}^{-1} [(F_{i,in} - F_{i,out}) + r_i W] \quad (3)$$

O balanço de coque, porém, desconsidera o termo de escoamento. Com o objetivo de manter a precisão e coerência física, a vazão volumétrica de saída contabiliza também a expansão molar global oriunda da estequiometria da reação (Fogler, 2009).

2.4. Estimação de Parâmetros

A determinação de constantes cinéticas intrínsecas, bem como de padrões de desativação foi desenvolvida como um problema de regressão não linear (Schwaab et al., 2008). Os parâmetros desconhecidos

(constante de taxa de decomposição de metano, e as constantes de indução e desativação do catalisador) foram estimados a partir da minimização de uma função objetivo baseada no método da máxima verossimilhança, que incorpora a incerteza experimental no ajuste (Schwaab et al., 2008). O procedimento foi executado utilizando o script computacional ESTIMA (Schwaab et al., 2008).

A função objetivo (F_{obj}) foi definida pela soma dos quadrados dos resíduos entre os dados obtidos em laboratório e as previsões do modelo cinético desenvolvido, dividida pela variância, conforme a Equação (4) (Schwaab et al., 2008).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N \frac{(y_{exp,i} - y_{calc,i})^2}{\sigma^2} \quad (4)$$

em que N é o número de pontos experimentais, $y_{exp,i}$ denota o valor da massa de coque medida experimentalmente no tempo i (normalizada pela massa depositada no equilíbrio), $y_{calc,i}$ representa o valor simulado pelo modelo no mesmo instante de tempo i , e σ corresponde à variância dos pontos experimentais (Schwaab et al., 2008). A estimação foi executada com a rotina computacional ESTIMA (Schwaab et al., 2008). Este pacote avalia, de forma iterativa, as matrizes de sensibilidade e atualiza o vetor de parâmetros até a convergência ótima, de forma a garantir a obtenção do conjunto de valores que melhor representa o sistema reacional (Schwaab et al., 2008).

Além da minimização do erro, a avaliação da confiança dos parâmetros estimados é essencial em modelos não lineares (Schwaab et al., 2008). A incerteza dos parâmetros é calculada a partir da matriz de covariância (V_{θ}), obtida a partir da inversão da matriz Hessiana (H_{θ}) avaliada no ponto de mínimo, conforme Equação (5) (Schwaab et al., 2008).

$$H_{\theta} = 2V_{\theta}^{-1} \quad (5)$$

A partir da matriz de covariância, o pacote estatístico obtém a matriz de correlação dos parâmetros, usada para a verificação da existência de dependência entre os parâmetros estimados (Schwaab et al., 2008).

Para a validação da significância estatística, foi assumido que a diferença entre a função objetivo avaliada em um ponto qualquer no espaço dos parâmetros $S(\theta)$ e no ponto de ótimo $S(\hat{\theta})$ segue a distribuição qui-quadrado (χ_p^2) expressa pela Equação (6) (Schwaab et al., 2008).

$$S(\theta) - S(\hat{\theta}) = (\theta - \hat{\theta})^T V_{\theta}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) = \chi_p^2 \quad (6)$$

A região de confiança para o nível de confiança $(1-\alpha)$ é delimitada com o uso da distribuição F de Fischer ($F_{p,n-p}$), com dependência de n (número total de dados experimentais) e p (número de parâmetros do modelo), descrita pela Equação (7) (Schwaab et al., 2008).

$$(\theta - \hat{\theta})^T V_{\theta}^{-1} (\theta - \hat{\theta}) \leq \frac{p}{n-p} S(\hat{\theta}) F_{p,n-p}^{1-\alpha} \quad (7)$$

2.5. Resolução Numérica

O modelo cinético resultou em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs). Devido à simultaneidade de fenômenos com ordens de grandeza de tempo fortemente distintas (cinética rápida, e deposição de carbono sólido lenta, por exemplo) o sistema se caracteriza por elevada rigidez matemática (*stiffness*).

Para garantir uma confiável resolução do complexo sistema, a integração dos balanços de massa foi realizada em ambiente Python, utilizando a biblioteca SciPy com o método numérico BDF (*Backward Differential Formula*), que garante o uso de passos de integração variáveis sem perder estabilidade.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estimação Paramétrica e Análise Estatística

Na tentativa da maior precisão física do sistema, optou-se por uma estratégia de estimacão paramétrica em duas etapas. Primeiramente, a constante de indução (k_i) foi ajustada e fixada com base em dados experimentais de taxa de reação, isolando o atraso reacional que influencia o pico de conversão nos minutos iniciais. Após isso, a constante cinética de decomposição de metano (k) e a constante de desativação (k_d) foram estimadas a partir de dados de acúmulo de carbono sólido. A tabela 1 apresenta os valores ótimos obtidos.

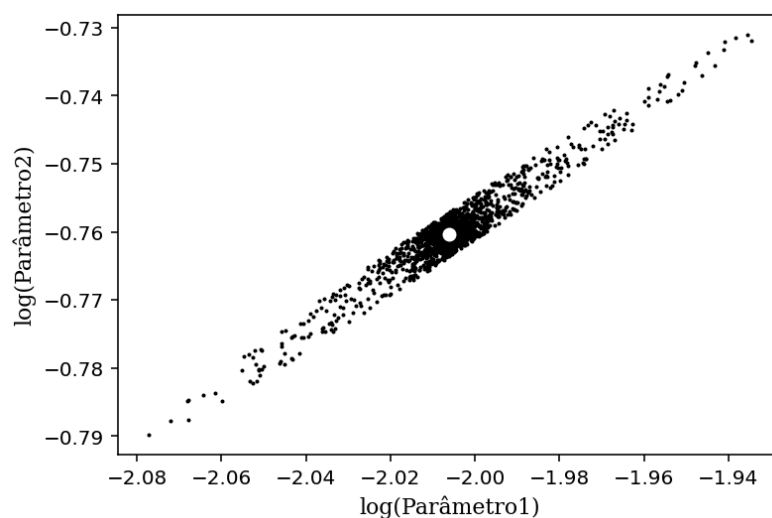
Tabela 1. Parâmetros Ótimos Estimados.

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior
k	0.0099	0.0084	0.0116
k_d	0.1734	0.1623	0.1858

A avaliação estatística comprovou a validade do modelo desenvolvido. O valor calculado para a função objetivo ($F_{obj} = 370.28$) enquadrou-a dentro da região de aceitação delimitada pelos limites inferior e superior do teste qui-quadrado ($\chi^2_{inf} = 327.89$; $\chi^2_{sup} = 435.90$). Isso comprova que os resíduos entre as previsões computacionais e os dados de laboratório são apenas ruídos oriundos do processo de medição (Schwaab et al., 2008).

A interdependência dos parâmetros foi medida pela matriz de correlação e do gráfico de enxame (*scatter plot*) da região de confiança elíptica (Figura 1) (Schwaab et al., 2008).

Figura 1. Região de confiança entre a constante cinética de decomposição e a constante de desativação do catalisador.

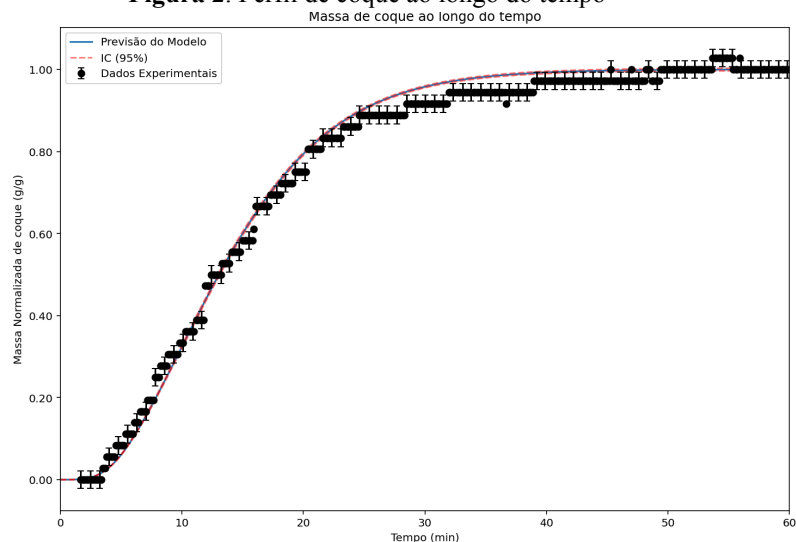


A matriz revelou uma correlação positiva extremamente alta de 0.9938 entre k e k_d . Esta alta correlação pode ser visualizada pelo formato estreito e diagonal da região de confiança na Figura 1, e indica um mecanismo de compensação (Schwaab et al., 2008). Para que o modelo respeite os limites da formação de coque no reator, um aumento na taxa de decomposição faz carbono ser gerado mais rapidamente, o que demanda um incremento proporcional na constante de desativação para interromper a reação e ajustar a assíntota da curva de massa de coque.

3.2. Dinâmica de Formação de Coque

A capacidade do modelo transiente em prever a desativação foi confrontada com os dados experimentais, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2. Perfil de coque ao longo do tempo

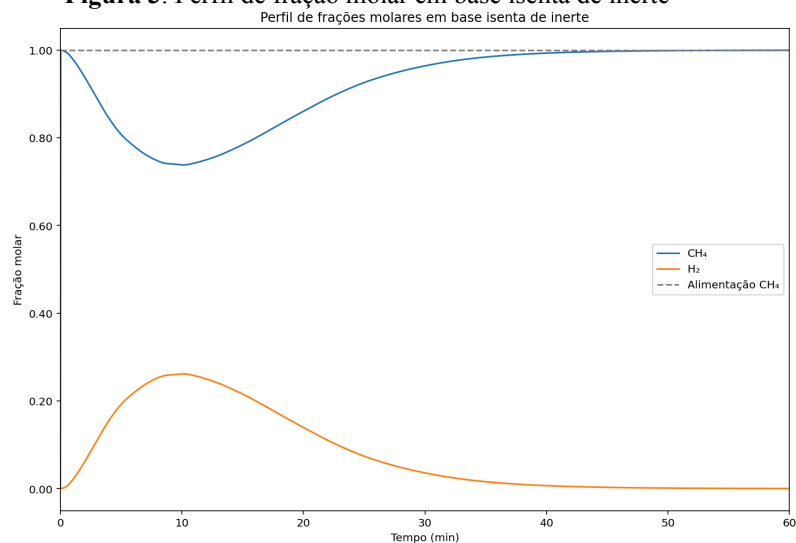


O modelo capturou com elevada precisão a dinâmica não linear de deposição de coque. A simulação em Python convergiu para um limite de $0.355 \text{ g}_{\text{coque}} / \text{g}_{\text{cat}}$, em excelente concordância com o limite experimental de $0.36 \text{ g}_{\text{coque}} / \text{g}_{\text{cat}}$. É notório que a curva completa da simulação concorda com os pontos experimentais e seus erros. Esse resultado corrobora com a análise de χ^2 ao validar o modelo desenvolvido e suas hipóteses, provando matematicamente que o bloqueio dos sítios ativos é o mecanismo que rege e limita a decomposição de metano (Li et al., 2025).

3.3. Perfil de Concentração e Impacto Operacional

O impacto das observações feitas anteriormente se reflete na evolução da composição da mistura gasosa na saída do reator ao longo do tempo de operação, conforme a Figura 3.

Figura 3. Perfil de fração molar em base isenta de inerte



Inicialmente, observa-se um consumo de CH_4 e a respectiva geração de H_2 , concordando com o pico de atividade inicial. Porém, a partir da deposição de coque (Figura 2), a conversão de metano reduz continuamente até que a fração de CH_4 coincida com a sua entrada, que em base isenta de inerte, é a totalidade da vazão molar de entrada. Esse comportamento zera a produção de H_2 e prova que o bloqueio dos sítios desativa o catalisador, inviabilizando qualquer operação em regime permanente.

4. Conclusões

O presente trabalho foi capaz de demonstrar a aplicação de modelagem fenomenológica e simulação da desativação catalítica por coque. A formulação de um modelo transiente, que opera obedecendo às hipóteses de um reator diferencial, permitiu capturar corretamente a dinâmica da decomposição de metano e formação de coque. A validação estatística com base na máxima verossimilhança foi aprovada no teste qui-quadrado com 95% de confiança, de modo que atesta a robustez dos resultados.

A estratégia de fixar o fator de indução (k_i) a partir de dados de taxa de reação e posteriormente estimar a constante cinética (k) e a de desativação (k_d) se mostrou eficaz. O modelo previu a quantidade de coque de equilíbrio de $0,353 \text{ g}_{\text{coque}} / \text{g}_{\text{cat}}$ (muito próximo aos $0,36 \text{ g}_{\text{coque}} / \text{g}_{\text{cat}}$ experimentais). Adicionalmente, a forte interdependência identificada pela matriz de correlação evidenciou o acoplamento entre geração de coque e bloqueio dos sítios ativos, validando a função de atividade adotada.

Finalmente, os perfis de concentração comprovam que a diminuição da conversão do metano é regida pelo decaimento de atividade catalítica. É possível concluir que a rotina desenvolvida em Python é uma ferramenta confiável e segura, apta a viabilizar o projeto e otimização de reatores para a Reforma Seca de Metano, reduzindo a necessidade de testes empíricos em bancada.

Agradecimentos: O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P,D&I da Resolução ANP nº50/2015.

Referências

- L. E. G. Acevedo: Simulação e análise de um reator de reforma de metano para a produção de hidrogênio, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- R. V. S. de Aquino, M. D. Mallmann, S. Arias, A. R. Rudke, J. G. A. Pacheco, S. R. S. Ferreira, B. F. Oechsler e R. de F. P. M. Moreira: Syngas production for steelmaking applications via dry reforming of methane using rare earth-containing aerogel catalysts: Evaluation of resistance to deactivation by coke deposition, *Journal of the Energy Institute* (123), 102275, 2025.
- H. S. Fogler: Elementos de Engenharia das Reações Químicas (4a. Ed.), LTC: 2009.
- Z. Li, Z. Huang, B. Han, Y. Wang, Z. Zhang, T. Tan, J. Xie e Y. Chen: Superior stability of Ca-La co-doped Ni/BN catalyst for biogas reforming to methanol syngas, *Journal of the Energy Institute* (121), 102154, 2025.
- R. Kumar, A. Kumar e A. Pal: Simulation modelling of hydrogen production from steam reforming of methane and biogas, *Fuel* (362), 130742, 2024.
- L. Salano, M. Vallerio, E. Moioli e F. Manenti: Industrial scale biogas reforming modelling and validation, *Chemical Engineering Journal* (510), 160871, 2025.
- V. S. Sandoval-Bohórquez, E. M. Morales-Valencia, C. O. Castillo-Araiza, L. M. Ballesteros-Rueda e V. G. Baldovino-Medrano: Kinetic Assessment of the Dry Reforming of Methane over a Ni-La₂O₃ Catalyst, *ACS Catalysis* (11), 11478–11493, 2021.
- M. Schwaab, E. C. Biscaia Jr., J. L. Monteiro e J. C. Pinto: Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization, *Chemical Engineering Science* (63), 1542–1552, 2008.
- S. H. S. Zein, A. R. Mohamed e P. S. T. Sai: Kinetic Studies on Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon over Ni/TiO₂ Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (43), 4864–4870, 2004.