

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 baseado em um mecanismo heterogêneo de adsorção e reação superficial (LHHW) 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 cinética de decomposição e o expoente de desativação foram estimados simultaneamente a partir de dados de coque por 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 baseado no acúmulo de coque como variável de estado. Essa abordagem elimina a dependência temporal direta, viabilizando o uso do modelo para o projeto e dimensionamento de reatores.

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 de leito fixo, operando a 550°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, a modelagem foi desenvolvida com base no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Essa abordagem descreve os fenômenos de adsorção e reação química sobre a superfície do catalisador, onde as espécies gasosas competem pelos sítios ativos. A taxa de consumo do metano é regida pela Equação (1).

$$r_{CH_4} = \frac{k C_{CH_4}^a}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}}} \quad (1)$$

Em que k representa a constante cinética de velocidade da reação superficial, C_{CH_4} e C_{H_2} são as concentrações molares das espécies gasosas com constantes de equilíbrio de adsorção denotadas por K_{CH_4} e K_{H_2} , e a representa o termo de atividade catalítica, e K_{CH_4} e K_{H_2} correspondem às constantes de equilíbrio de adsorção do metano e hidrogênio. O termo em raiz quadrada no denominador evidencia a adsorção dissociativa do hidrogênio na superfície.

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 da massa de coque acumulada sobre o catalisador, conforme a Equação (2).

$$a = 1 - \left(\frac{W_c}{W_{c,eq}} \right)^n \quad (2)$$

Em que W_c representa a massa de coque acumulada no leito em um determinado instante, $W_{c,eq}$ indica a massa de coque no equilíbrio, obtida experimentalmente, e n é o expoente de desativação, responsável pela quantificação do bloqueio dos sítios ativos.

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 estimação simultânea dos dois parâmetros desconhecidos do modelo (constante cinética de velocidade e ordem de desativação) foi determinada como um problema de regressão não-linear. O procedimento foi executado utilizando o script computacional ESTIMA (Schwaab et al., 2008), a partir da minimização de uma função objetivo baseada no método da máxima verossimilhança.

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). A variância foi fixada em $1,2 \times 10^{-4}$, o que equivale a um desvio padrão intrínseco de aproximadamente 0,011. Este valor foi estabelecido com base na incerteza instrumental combinada da balança termogravimétrica de precisão e nas flutuações operacionais do sistema de bancada sob alta temperatura. A adoção dessa variância assumida reflete um erro experimental coerente com a escala de medição de massa.

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



Realização:



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

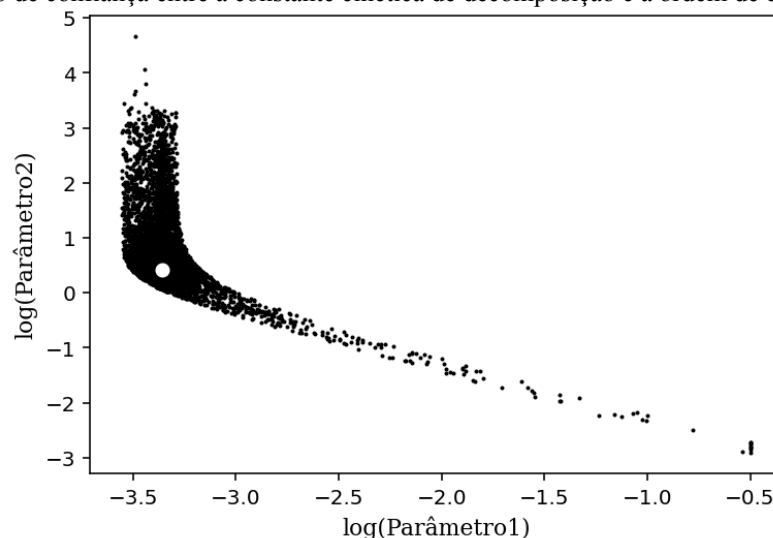
3.1. Estimação Paramétrica e Análise Estatística

A estratégia de regressão não-linear permitiu a estimação simultânea da constante cinética de velocidade (k) e do expoente de desativação (n), mantendo fixas as constantes de adsorção do modelo heterogêneo. Os valores ótimos obtidos foram $k = 4,4 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$ e $n = 2,65$. A avaliação da interdependência dos parâmetros, feita a partir da matriz de covariância e representada graficamente pelo enxame de pontos da Figura 1 revelou um coeficiente de correlação global de 0.88.

A avaliação estatística comprovou a validade do modelo desenvolvido. O valor calculado para a função objetivo ($F_{\text{obj}} = 5,01$) enquadrou-a dentro da região de aceitação delimitada pelos limites inferior e superior do teste qui-quadrado ($\chi^2_{\text{inf}} = 3,82$; $\chi^2_{\text{sup}} = 21,92$). 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 ordem de desativação.

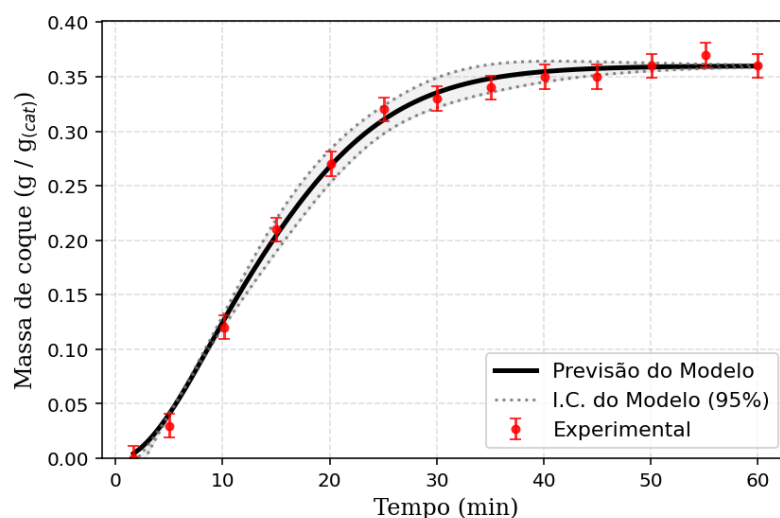


Diferente de correlações puramente lineares, a região de confiança apresentou uma curvatura acentuada, típica de sistemas com forte acoplamento não-linear entre os parâmetros estimados.

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

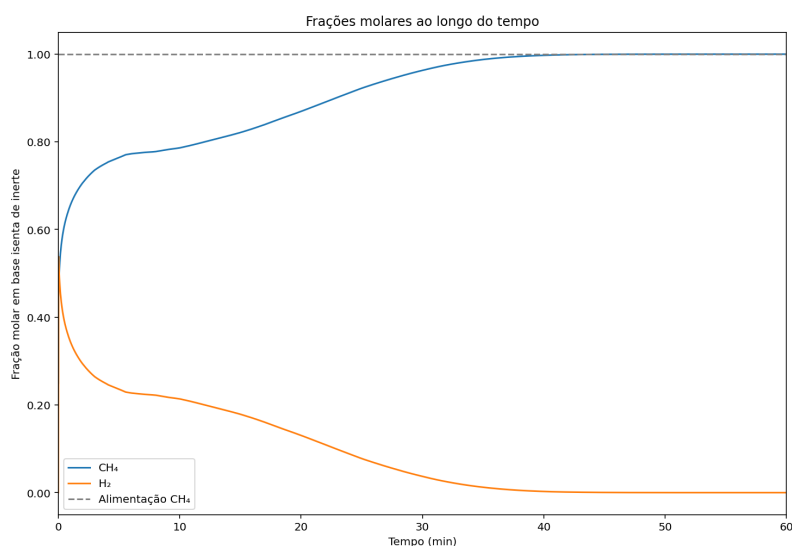


O modelo capturou com elevada precisão a dinâmica transiente e puramente não-linear de deposição de coque. A simulação em Python convergiu para um limite de $0,3598 \text{ g}_{\text{coque}} / \text{g}_{\text{cat}}$, em excelente concordância com o limite experimental de $0,36 \text{ g}_{\text{coque}} / \text{g}_{\text{cat}}$. 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



Como a atividade proposta depende exclusivamente do acúmulo de carbono sólido, o catalisador apresenta sua capacidade máxima ($a = 1$) no instante inicial da operação, quando o leito está isento de coque. Esse comportamento é evidenciado pelo salto imediato na produção de H_2 e consequente inferior fração molar de CH_4 . Ao longo do tempo de reação, a deposição contínua de carbono sólido sobre a superfície catalítica promove um decréscimo na atividade. Como consequência, a taxa de decomposição do metano decai, se traduzindo em

uma recuperação progressiva da fração de CH_4 em direção ao valor da alimentação (1.0, se isenta de inerte) e no declínio da fração de H_2 até a sua completa extinção. Esse perfil dinâmico comprova que a desativação por bloqueio de sítios ativos impossibilita a operação do reator diferencial em regime permanente, evidenciando a necessidade de estratégias de regeneração periódica do catalisador e validando a sensibilidade do modelo para prever o esgotamento da capacidade de reação do sistema.

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 e fundamentado em Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), 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 manter fixas as constantes de adsorção e estimar simultaneamente a constante cinética de velocidade (k) e o expoente de desativação (n) se mostrou eficaz. O modelo previu a quantidade de coque de equilíbrio de $0,36 \text{ g}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{cat}}$ (em excelente concordância com os dados experimentais). Adicionalmente, a 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.

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.