



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**ESTIMATIVA DE PARÂMETROS APLICADA A SISTEMAS
REATIVOS USANDO TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E
BAYESIANAS**

Josiel Lobato Ferreira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Belém

Fevereiro de 2019

**ESTIMATIVA DE PARÂMETROS APLICADA A SISTEMAS REATIVOS
USANDO TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E BAYESIANAS**

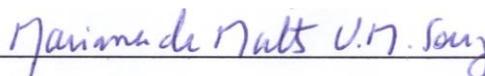
Josiel Lobato Ferreira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

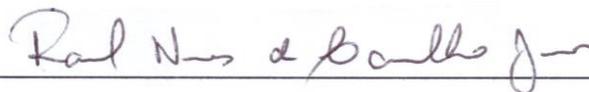
Aprovada por:



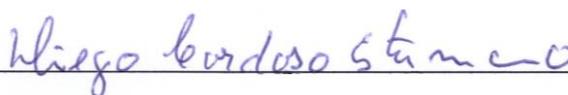
Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.
(PRODERNA/ITEC/UFPA - Orientador)



Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.
(EPQB/EQ/UFRJ - Coorientadora)



Prof. Raul Nunes de Carvalho Junior, D.Sc.
(PRODERNA/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Diego Cardoso Estumano, D.Sc.
(PPGEP/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Antônio Claudio Lima Moreira Bastos, D.Sc.
(ICEN/UFPA - Membro)



Prof. Helcio Rangel Barreto Orlande, Ph.D.
(COPPE/UFRJ - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Instituto de Tecnologia/Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia**

Ferreira, Josiel Lobato, 1989-

Estimativa de Parâmetros Aplicada a Sistemas Reativos Usando
Técnicas Experimentais e Bayesianas / Josiel Lobato Ferreira. - 2019

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo;

Coorientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos
Naturais da Amazônia, Belém, 2019

1. Reforma autotérmica 2. Método de Monte Carlo via Cadeia de
Markov. 3. Remoção de Mercúrio I. Título

CDD 22. ed. 660.106

*É com muita honra que dedico este
trabalho a Deus, minha razão de
existência, à minha mãe, meu pai (in
memoriam) e a todos os meus irmãos que
me incentivam a continuar nessa
caminhada.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser minha fonte de força e amparo em todos os momentos.

Ao meu pai (*in memoriam*) Antônio Trindade Maués Ferreira, que me ensinou o valor de um homem e da humildade.

À minha querida e amada mãe, Maria Rosa Lobato Ferreira, meu alicerce na educação, sendo minha primeira e eterna professora.

Aos meus numerosos irmãos que completam minha base de tudo. Cunhadas, cunhados e sobrinhos(as) que tenho e os que ainda estão por chegar em breve.

Ao meu orientador e amigo, Emanuel Negrão Macêdo por acreditar em mim, incentivar e investir na minha vida acadêmica, desde o primeiro semestre de graduação e por não me abandonar nos momentos mais difíceis que vivi ao longo desses anos. Terá sempre minha admiração, respeito e consideração.

À minha orientadora, professora Mariana de Mattos que com muita gentileza me proporcionou uma excelente estrutura de Laboratório (LABTECH) que foi essencial na realização dos experimentos e da maior parte das análises deste trabalho. Desejo que essa parceria siga por vários anos.

Ao professor Robinson Manfro que esteve presente, dando suporte e ajudando a resolver todos os problemas experimentais que tive, sempre com boa vontade.

Aos colegas do LabTech, em especial à Juliana e Pablo que compartilharam a unidade experimental. À Isabelle, Thamires, Chaline, João, Thiago, Filipe e Raquel pela companhia.

Ao Prof. Diego Estumano, pela amizade, conselhos e ajuda nos Problemas Inversos, sobretudo nos códigos computacionais.

Ao Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, pela amizade, pelos conselhos acadêmicos, pela atenção e por todo incentivo.

Ao meu coordenador, Prof. Claudio Blanco, pelo empenho e responsabilidade em nosso programa.

Aos colegas de Laboratório, Bruno, Ingrid, Jack, Fabio, Elenilson, Leandro e a todos os meus demais familiares que sempre me ajudaram em todos os momentos.

À CAPES pelo incentivo financeiro, que foi primordial na realização deste trabalho.

“Essentially, all models are wrong. But some are useful.”

(George E. P. Box)

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

**ESTIMATIVA DE PARÂMETROS APLICADA A SISTEMAS REATIVOS
USANDO TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E BAYESIANAS**

Josiel Lobato Ferreira

Fevereiro/2019

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

No presente trabalho o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov foi utilizado na estimativa de parâmetros em problemas envolvendo sistemas reativos de gás natural. Na primeira aplicação mostra-se os estudos realizados para a produção de hidrogênio, a partir de gás natural, utilizando um catalisador comercial de níquel suportado em alfa-alumina, em um reator de reforma. O processo envolve a adição de metano, oxigênio e vapor d'água na alimentação, também conhecido como reforma autotérmica. A partir dos resultados obtidos, foi resolvido um modelo cinético de taxas de reação por componentes, no qual foi possível estimar os parâmetros cinéticos previamente selecionados por uma análise de sensibilidade nas temperaturas de 700° e 750°C. Na segunda aplicação mostra-se os estudos realizados a partir de um modelo da literatura que rege os fenômenos envolvidos na remoção de mercúrio gasoso utilizando hidroxiapatitas modificadas com sulfeto de cobre como adsorventes. O modelo utilizado foi baseado em equações de conservação de massa e os parâmetros foram estimados a partir de medidas simuladas de adsorção em leito fixo após uma análise de sensibilidade. Nas duas aplicações os parâmetros estimados foram comparados com resultados disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Reforma Autotérmica, Monte Carlo via Cadeia de Markov, Remoção de Mercúrio.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFGA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

**ESTIMATION OF PARAMETERS APPLIED TO REACTIVE SYSTEMS
USING EXPERIMENTAL AND BAYESIAN TECHNIQUES**

Josiel Lobato Ferreira

February/2019

Advisors: Emanuel Negrão Macêdo

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Research Area: Transformation of Natural Resources

The Markov Chain Monte Carlo method was applied for the estimation of parameters in problems comprising reactive systems of natural gas. The first application presents the performed studies in hydrogen production from natural gas, utilizing a commercial α -Alumina-Supported Nickel Catalysts, in a reforming reactor. The overall process comprises feeding methane, oxygen and water vapor into the reactor. This process is known as Autothermal Reforming. From the obtained results, a kinetic model of reaction rates per component was solved. Therefore, it was possible to estimate all the kinetic parameters, previously selected via sensitivity analysis at temperatures of 700° and 750°C. The second application shows the research conducted from a literature model which governs the phenomena involving gaseous mercury removal employing hydroxyapatites modified with copper sulfide as adsorbents. The employed model was based on conservation of mass equations, and the parameters were estimated from simulated measures of adsorption on a fixed bed after a sensitivity analysis. For both applications, the estimated parameters were compared to results available in the literature.

Keywords: Autothermal Reforming, Markov Chain Monte Carlo, Mercury Removal

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 - GÁS NATURAL E HIDROGÊNIO | 1 |
| 1.1.1 - Motivação e objetivos..... | 4 |
| 1.2 - GÁS NATURAL E MERCÚRIO..... | 5 |
| 1.2.1 - Motivação e objetivos..... | 6 |
| 1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO..... | 7 |
| 1.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 8 |
| | |
| CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO, REMOÇÃO DE MERCÚRIO DO GÁS NATURAL E MÉTODOS BAYESIANOS..... | 12 |
| 2.1 – OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO METANO..... | 12 |
| 2.1.1 - Reforma a vapor do metano..... | 14 |
| 2.1.2 - Reforma do metano com dióxido de carbono..... | 15 |
| 2.1.3 - Oxidação parcial do metano..... | 17 |
| 2.1.4 - Reforma autotérmica do metano..... | 17 |
| 2.1.5 - Decomposição catalítica do metano..... | 19 |
| 2.2 - DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE REFORMA..... | 19 |
| 2.2.1 - Sinterização..... | 20 |
| 2.2.2 - Formação de coque..... | 21 |
| 2.3 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA..... | 22 |
| 2.3.1 - O modelo de Langmuir-Hinshelwood..... | 22 |
| 2.3.2 - Modelos cinéticos para a reforma autotérmica..... | 24 |
| 2.4 - O MERCÚRIO..... | 33 |
| 2.4.1 - Contaminação e ciclo ambiental do mercúrio..... | 33 |
| 2.4.2 - Fontes de emissão..... | 35 |
| 2.5 - TECNOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DE MERCÚRIO DE CORRENTES GASOSAS..... | 35 |

| | |
|---|----|
| 2.5.1 - Adsorção em leito fixo..... | 37 |
| 2.6 - INFERÊNCIA ESTATÍSTICA E MÉTODOS BAYESIANOS..... | 39 |
| 2.6.1 - Inferência estatística..... | 39 |
| 2.6.2 - Teorias da inferência estatística..... | 40 |
| 2.6.3 - Comparação e contraste..... | 42 |
| 2.6.4 - Inferência Bayesiana..... | 42 |
| 2.6.4.1 - Teorema de Bayes..... | 43 |
| 2.6.4.2 - Distribuição de probabilidade a priori..... | 44 |
| 2.6.4.3 - Distribuição de probabilidade a posteriori..... | 44 |
| 2.6.5 - Método de Monte Carlo via cadeias de Markov e inferência Bayesiana..... | 45 |
| 2.7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 46 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 3 - INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM CATALISADOR COMERCIAL DE Ni/α-Al₂O₃..... | 59 |
| 3.1 - INTRODUÇÃO..... | 59 |
| 3.2 - EXPERIMENTAL..... | 61 |
| 3.2.1 - Descrição do catalisador..... | 61 |
| 3.2.2 - Caracterização do catalisador..... | 61 |
| 3.2.2.1 - Fluorescência de raios X (FRX)..... | 62 |
| 3.2.2.2 - Difração de raios X (DRX)..... | 62 |
| 3.2.2.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 63 |
| 3.2.2.4 - Redução à temperatura programada (TPR)..... | 63 |
| 3.2.3 - Unidade catalítica..... | 64 |
| 3.2.3.1 - Cromatografia gasosa..... | 65 |
| 3.2.3.2 - Análises cromatográficas e incertezas das medidas..... | 67 |
| 3.2.4 - Difusão externa..... | 69 |
| 3.2.5 - Difusão interna..... | 70 |
| 3.2.6 - Experimentos realizados..... | 70 |
| 3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 71 |
| 3.3.1 - Caracterização do catalisador..... | 71 |

| | |
|--|----|
| 3.3.1.1 - Fluorescência de raios X..... | 71 |
| 3.3.1.2 - Difração de raios X..... | 71 |
| 3.3.1.3 - Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia..... | 73 |
| 3.3.1.4 - Redução à temperatura programada..... | 80 |
| 3.3.2 - Difusão externa..... | 82 |
| 3.3.3 - Perfis de conversão..... | 82 |
| 3.3.4 - Frações molares..... | 84 |
| 3.4 - CONCLUSÕES..... | 87 |
| 3.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 88 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 4 - ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM MODELO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV..... | 90 |
| 4.1 - INTRODUÇÃO..... | 90 |
| 4.2 - CINÉTICA DAS REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA..... | 93 |
| 4.2.1 - Parâmetros cinéticos, de equilíbrio e adsorção..... | 95 |
| 4.2.2 - Taxas de reação por espécie..... | 97 |
| 4.3 - ANÁLISE DE SENSIBILIDADE..... | 98 |
| 4.4 - PROBLEMA INVERSO..... | 99 |
| 4.4.1 - Estimativa de parâmetros..... | 100 |
| 4.4.2 - Método de Monte Carlo via cadeia de Markov (MCMC)..... | 103 |
| 4.4.3 - MCMC com algoritmo de Metropolis-Hastings..... | 105 |
| 4.5 - CASOS DE ESTUDO..... | 106 |
| 4.6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 107 |
| 4.6.1 - Análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos..... | 107 |
| 4.6.2 - Estimativa dos parâmetros..... | 123 |
| 4.6.2.1 - Caso 1..... | 125 |
| 4.6.2.2 - Caso 2..... | 129 |
| 4.6.2.3 - Caso 3..... | 132 |
| 4.6.2.4 - Caso 4..... | 135 |
| 4.6.2.5 - Caso 5..... | 138 |
| 4.6.2.6 - Caso 6..... | 142 |

| | |
|---|-----|
| 4.6.2.7 - Caso 7..... | 144 |
| 4.6.2.8 - Caso 8..... | 146 |
| 4.6.2.9 - Caso 9..... | 149 |
| 4.6.2.10 - Caso 10..... | 152 |
| 4.6.2.11 – Análise dos erros RMS e comparação entre os casos semelhantes..... | 156 |
| 4.7 - CONCLUSÕES..... | 157 |
| 4.8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 158 |

CAPÍTULO 5 - ESTIMATIVA DE PARÂMETROS PELO MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV APLICADO AO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA A REMOÇÃO DE Hg DE GÁS NATURAL.....

| | |
|--|-----|
| 5.1 - INTRODUÇÃO..... | 162 |
| 5.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROBLEMA..... | 163 |
| 5.2.1 - Balanços materiais e descrição do modelo..... | 160 |
| 5.2.2 - Adimensionalização..... | 168 |
| 5.3 - METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA DIRETO..... | 169 |
| 5.3.1 - Método das Linhas (MOL)..... | 169 |
| 5.3.2 - Casos de estudo..... | 171 |
| 5.4 - GERAÇÃO DAS MEDIDAS SIMULADAS..... | 171 |
| 5.4.1 - Distribuição uniforme..... | 172 |
| 5.4.2 - Distribuição normal..... | 172 |
| 5.5 - ANÁLISE DE SENSIBILIDADE..... | 173 |
| 5.6 - PROBLEMA INVERSO..... | 175 |
| 5.6.1 - Estimativa de parâmetros..... | 175 |
| 5.7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 176 |
| 5.7.1 - Análise de convergência para o modelo direto..... | 176 |
| 5.7.2 - Curvas de ruptura..... | 178 |
| 5.7.3 - Medidas simuladas..... | 180 |
| 5.7.4 - Análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos..... | 183 |
| 5.7.5 - Estimativa dos parâmetros..... | 184 |
| 5.8 - CONCLUSÕES..... | 193 |
| 5.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 194 |

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 196 |
| 6.1 – CONCLUSÕES GERAIS..... | 196 |
| 6.2 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 197 |
| | |
| APÊNDICE I – CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO DO CATALISADOR A PARTIR DOS RESULTADOS DE TPR..... | 198 |
| I.1 – CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE H ₂ EXPERIMENTAIS..... | 198 |
| I.2 – CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE H ₂ TEÓRICOS..... | 199 |
| I.3 – CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO..... | 199 |
| | |
| APÊNDICE II – MÉTODO DE BOX-MULLER..... | 200 |
| | |
| APÊNDICE III – CADEIAS DE MARKOV..... | 202 |
| III.1 - CASO 1..... | 202 |
| III.2 - CASO 2..... | 203 |
| III.3 - CASO 3..... | 204 |
| III.4 - CASO 4..... | 205 |
| III.5 - CASO 5..... | 206 |
| III.6 - CASO 6..... | 207 |
| III.7 - CASO 7..... | 208 |
| III.8 - CASO 8..... | 209 |
| III.9 - CASO 9..... | 210 |
| III.10 - CASO 10..... | 211 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 1.1 | Reservas comprovadas de gás natural no mundo em tcm..... | 2 |
| Figura 1.2 | Esquema de funcionamento de uma célula PEMFC..... | 3 |
| Figura 1.3 | Sistema convencional de uma célula a combustível..... | 3 |
| Figura 1.4 | Distribuição global de emissões antropogênicas de mercúrio para o ar em 2010..... | 5 |
| Figura 2.1 | Fluxograma simplificado da reforma a vapor de hidrocarbonetos em escala industrial..... | 15 |
| Figura 2.2 | Fluxograma simplificado da reforma do metano com CO ₂ . a) produção de gás de síntese rico em CO e H ₂ puro; b) produção de gás de síntese rico em CO..... | 16 |
| Figura 2.3 | Reator para reforma autotérmica..... | 18 |
| Figura 2.4 | Diagrama das reações propostas..... | 31 |
| Figura 2.5 | Ciclo global do mercúrio..... | 34 |
| Figura 2.6 | Tecnologias para a remoção de Hg ⁰ de gases de combustão..... | 37 |
| Figura 2.7 | Paradigmas de inferência..... | 40 |
| Figura 3.1 | Configuração experimental da unidade de reação de reforma autotérmica do metano..... | 64 |
| Figura 3.2 | Reator utilizado na reação a) esquema do leito 1; b) reator de quartzo; c) reator de quartzo acoplado ao termopar..... | 65 |
| Figura 3.3 | Programação de aquecimento da coluna..... | 66 |
| Figura 3.4 | Posição A e B da válvula de 10 vias..... | 66 |
| Figura 3.5 | Exemplo de um cromatograma gerado em um dos experimentos realizados para o detector TCD..... | 68 |
| Figura 3.6 | Difratograma do catalisador calcinado..... | 72 |
| Figura 3.7 | Difratograma do catalisador após a redução..... | 73 |
| Figura 3.8 | Micrografias realizadas no catalisador após o processo de calcinação. a) micrografia 1; b) micrografia 2..... | 74 |
| Figura 3.9 | Mapa de elementos da micrografia 1 após o processo de calcinação..... | 75 |

| | | |
|---------------------|---|-----|
| Figura 3.10 | Mapa de elementos da micrografia 2 após o processo de calcinação..... | 76 |
| Figura 3.11 | Pontos analisados por espectroscopia por dispersão de energia da micrografia 1..... | 77 |
| Figura 3.12 | Espectro 1 de EDS da micrografia 1..... | 77 |
| Figura 3.13 | Espectro 2 de EDS da micrografia 1..... | 78 |
| Figura 3.14 | Pontos analisados por espectroscopia por dispersão de energia da micrografia 2..... | 79 |
| Figura 3.15 | Espectro 1 de EDS da micrografia 2..... | 79 |
| Figura 3.16 | Espectro 2 de EDS da micrografia 2..... | 80 |
| Figura 3.17 | Perfil de redução à temperatura programada da amostra calcinada..... | 81 |
| Figura 3.18 | Perfil de conversão de metano para todas as razões de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O utilizadas..... | 83 |
| Figura 3.19 | Perfil de conversão de oxigênio para todas as razões de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O utilizadas..... | 84 |
| Figura 4.1 | Influência das razões molares O ₂ /CH ₄ e H ₂ O/CH ₄ sobre a fração molar de C(s) no produto..... | 91 |
| Figura 4.2 | Taxas de reação sobre a placa catalítica..... | 92 |
| Figura 4.3 | Coefficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CH ₄ | 110 |
| Figura 4.4 | Análise de dependência linear para o CH ₄ | 111 |
| Figura 4.5 | Coefficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o O ₂ | 111 |
| Figura 4.6 | Análise de dependência linear para o O ₂ | 112 |
| Figura 4.7 | Coefficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o H ₂ | 112 |
| Figura 4.8 | Análise de dependência linear para o H ₂ | 113 |
| Figura 4.9 | Coefficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO..... | 113 |
| Figura 4.10 | Análise de dependência linear para o CO..... | 114 |
| Figura 4.11a | Coefficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO ₂ | 114 |

| | | |
|---------------------|--|-----|
| Figura 4.11b | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO ₂ | 114 |
| Figura 4.12 | Análise de dependência linear para o CO ₂ | 115 |
| Figura 4.13a | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CH ₄ | 117 |
| Figura 4.13b | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CH ₄ | 118 |
| Figura 4.14a | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o O ₂ | 118 |
| Figura 4.14b | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o O ₂ | 119 |
| Figura 4.15a | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o H ₂ | 119 |
| Figura 4.15b | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o H ₂ | 120 |
| Figura 4.16 | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO..... | 120 |
| Figura 4.17a | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO ₂ | 121 |
| Figura 4.17b | Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO ₂ | 122 |
| Figura 4.18 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 1 (T = 700°C) | 127 |
| Figura 4.19 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 2 (T = 750°C) | 130 |
| Figura 4.20 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 3 (T = 700°C) | 133 |
| Figura 4.21 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 4 (T = 750°C) | 136 |
| Figura 4.22 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 5 (T = 700°C) | 139 |
| Figura 4.23 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 5 (T = 750°C) | 140 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Figura 4.24 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 6 ($T = 700^{\circ}\text{C}$) | 143 |
| Figura 4.25 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 7 ($T = 750^{\circ}\text{C}$) | 145 |
| Figura 4.26 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 8 ($T = 700^{\circ}\text{C}$) | 147 |
| Figura 4.27 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 9 ($T = 750^{\circ}\text{C}$) | 150 |
| Figura 4.28 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 10 ($T = 700^{\circ}\text{C}$) | 153 |
| Figura 4.29 | Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 10 ($T = 750^{\circ}\text{C}$) | 154 |
| Figura 5.1 | Adsorção de mercúrio em hidroxiapatitas modificadas com Sulfeto de Cobre..... | 164 |
| Figura 5.2 | Leito fixo poroso mostrando o elemento diferencial de comprimento..... | 165 |
| Figura 5.3 | Esquema de discretização para a variável axial do campo de concentração..... | 170 |
| Figura 5.4 | Análise gráfica de convergência para o Caso 1..... | 177 |
| Figura 5.5 | Curva de ruptura para o Caso 1..... | 179 |
| Figura 5.6 | Curva de ruptura para o Caso 2..... | 180 |
| Figura 5.7 | Histograma de verificação..... | 180 |
| Figura 5.8 | Medidas simuladas com desvio de 1% (Caso 1) | 181 |
| Figura 5.9 | Medidas simuladas com desvio de 10% (Caso 1) | 181 |
| Figura 5.10 | Medidas simuladas com desvio de 1% (Caso 2) | 182 |
| Figura 5.11 | Medidas simuladas com desvio de 10% (Caso 2) | 182 |
| Figura 5.12 | Análise de sensibilidade com $\Delta p = 10^{-4}$ (Caso 1) | 183 |
| Figura 5.13 | Análise de sensibilidade com $\Delta p = 10^{-8}$ (Caso 2) | 184 |
| Figura 5.14 | Análise da dependência linear entre ϖ , κ , R_p e D (Caso 1) ... | 185 |
| Figura 5.15 | Análise da dependência linear entre ϖ , κ , R_p e D (Caso 2) ... | 185 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Figura 5.16 | Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 188 |
| Figura 5.17 | Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 188 |
| Figura 5.18 | Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 189 |
| Figura 5.19 | Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 189 |
| Figura 5.20 | Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 190 |
| Figura 5.21 | Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 190 |
| Figura 5.22 | Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 191 |
| Figura 5.23 | Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 191 |
| Figura 5.24 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 192 |
| Figura 5.25 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 192 |
| Figura 5.26 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 192 |
| Figura 5.27 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 1) | 192 |
| Figura 5.28 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 193 |
| Figura 5.29 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 193 |
| Figura 5.30 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 193 |
| Figura 5.31 | Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 2) | 193 |

| | | |
|----------------------|---|-----|
| Figura I.1 | Perfil de consumo de hidrogênio típico e os valores A e D usados para o cálculo do grau de redução..... | 199 |
| Figura II.1 | Representação polar do par de variáveis normais padronizadas. | 200 |
| Figura III.1 | Cadeias de Markov para o Caso 1 (T = 700°C) | 202 |
| Figura III.2 | Cadeias de Markov para o Caso 2 (T = 750°C) | 203 |
| Figura III.3 | Cadeias de Markov para o Caso 3 (T = 700°C) | 204 |
| Figura III.4 | Cadeias de Markov para o Caso 4 (T = 750°C) | 205 |
| Figura III.5 | Cadeias de Markov para o Caso 5 (T = 700° e 750°C) | 206 |
| Figura III.6 | Cadeias de Markov para o Caso 6 (T = 700°C) | 207 |
| Figura III.7 | Cadeias de Markov para o Caso 7 (T = 750°C) | 208 |
| Figura III.8 | Cadeias de Markov para o Caso 8 (T = 700°C) | 209 |
| Figura III.9 | Cadeias de Markov para o Caso 9 (T = 750°C) | 210 |
| Figura III.10 | Cadeias de Markov para o Caso 10 (T = 700° e 750°C) | 211 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Conjunto de reações para a reforma do metano com CO ₂ | 14 |
| Tabela 2.2 | Reações que ocorrem no processo de reforma autotérmica..... | 18 |
| Tabela 2.3 | Principais modelos cinéticos utilizados no processo de reforma autotérmica..... | 25 |
| Tabela 2.4 | Outros modelos cinéticos utilizados no processo de reforma autotérmica..... | 26 |
| Tabela 2.5 | Parâmetros das constantes cinéticas (HOANG e CHAN, 2004) .. | 27 |
| Tabela 2.6 | Parâmetros das constantes de equilíbrio (HOANG e CHAN, 2004) .. | 27 |
| Tabela 2.7 | Parâmetros das constantes de adsorção (HOANG e CHAN, 2004) .. | 27 |
| Tabela 2.8 | Parâmetros das constantes cinéticas (HALABI <i>et al.</i> , 2008) .. | 28 |
| Tabela 2.9 | Parâmetros das constantes de equilíbrio (HALABI <i>et al.</i> , 2008) .. | 28 |
| Tabela 2.10 | Parâmetros das constantes de adsorção (HALABI <i>et al.</i> , 2008) .. | 29 |
| Tabela 2.11 | Parâmetros das constantes cinéticas (SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> , 2009) .. | 29 |
| Tabela 2.12 | Parâmetros das constantes de equilíbrio (SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> , 2009) .. | 29 |
| Tabela 2.13 | Parâmetros das constantes de adsorção (SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> , 2009) .. | 29 |
| Tabela 2.14 | Reações e modelos cinéticos propostos por SOUZA <i>et al.</i> (2011) .. | 30 |
| Tabela 2.15 | Parâmetros das constantes cinéticas (SOUZA <i>et al.</i> , 2011) .. | 31 |
| Tabela 2.16 | Parâmetros das constantes de adsorção (SOUZA <i>et al.</i> , 2011) | 32 |
| Tabela 3.1 | Principais reações que ocorrem no processo de reforma autotérmica..... | 60 |
| Tabela 3.2 | Tempo de retenção dos compostos envolvidos na reação para o detector TCD..... | 69 |
| Tabela 3.3 | Variáveis do processo..... | 70 |
| Tabela 3.4 | Teores mássicos do catalisador comercial..... | 71 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Tabela 3.5 | Composição química do espectro 1 da micrografia 1..... | 78 |
| Tabela 3.6 | Composição química do espectro 2 da micrografia 1..... | 78 |
| Tabela 3.7 | Composição química do espectro 1 da micrografia 2..... | 80 |
| Tabela 3.8 | Composição química do espectro 2 da micrografia 2..... | 80 |
| Tabela 3.9 | Resultados dos testes difusionais..... | 82 |
| Tabela 3.10 | Resultados de frações molares e razão H ₂ /CO para a reforma a vapor..... | 84 |
| Tabela 3.11 | Resultados de frações molares e razão H ₂ /CO para a reforma autotérmica na razão de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O de 4,5/1/7,85..... | 85 |
| Tabela 3.12 | Resultados de frações molares e razão H ₂ /CO para a reforma autotérmica na razão de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O de 0,5/1/2,14..... | 85 |
| Tabela 3.13 | Resultados de frações molares e razão H ₂ /CO para a reforma autotérmica na razão de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O de 2/1/4,29..... | 86 |
| Tabela 3.14 | Resultados de frações molares e razão H ₂ /CO para a reforma autotérmica na razão de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O de 1,17/1/3,10..... | 86 |
| Tabela 3.15 | Resultados de frações molares e razão H ₂ /CO para a reforma autotérmica na razão de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O de 0,93/1/2,75..... | 86 |
| Tabela 3.16 | Resultados de frações molares e razão H ₂ /CO para a reforma autotérmica na razão de CH ₄ /O ₂ /H ₂ O de 0,75/1/2,5..... | 87 |
| Tabela 4.1 | Casos analisados..... | 107 |
| Tabela 4.2 | Valores dos parâmetros para a primeira etapa de análise de sensibilidade considerando a temperatura de 700°C..... | 108 |
| Tabela 4.3 | Valores dos parâmetros para a segunda etapa de análise de sensibilidade | 109 |
| Tabela 4.4 | Resumo da análise de sensibilidade sem considerar a lei de Arrhenius..... | 116 |
| Tabela 4.5 | Parâmetros com elevada sensibilidade considerando a lei de Arrhenius..... | 122 |
| Tabela 4.6 | Estimativa inicial e limites da distribuição de probabilidade a priori sem considerar a lei de Arrhenius (T = 700°C) | 123 |
| Tabela 4.7 | Estimativa inicial e limites da distribuição de probabilidade a priori sem considerar a lei de Arrhenius (T = 750°C) | 123 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| Tabela 4.8 | Estimativa inicial e limites da distribuição de probabilidade a priori considerando a lei de Arrhenius..... | 124 |
| Tabela 4.9 | Passos de procura..... | 125 |
| Tabela 4.10 | Estimativa das constantes de reação para o Caso 1 (T=700°C).... | 129 |
| Tabela 4.11 | Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 1 (T=700°C) | 129 |
| Tabela 4.12 | Estimativa das constantes de reação para o Caso 2 (T=750°C).... | 131 |
| Tabela 4.13 | Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 2 (T=750°C) | 132 |
| Tabela 4.14 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 3 (T = 700°C) | 134 |
| Tabela 4.15 | Estimativa das energias de ativação para o Caso 3 (T = 700°C) .. | 134 |
| Tabela 4.16 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 3 (T = 700°C) | 135 |
| Tabela 4.17 | Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 3 (T=700°C) | 135 |
| Tabela 4.18 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 4 (T = 750°C) | 137 |
| Tabela 4.19 | Estimativa das energias de ativação para o Caso 4 (T = 750°C) .. | 137 |
| Tabela 4.20 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 4 (T = 750°C) | 138 |
| Tabela 4.21 | Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 4 (T=750°C) | 138 |
| Tabela 4.22 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 5 (T = 700° e 750°C) | 141 |
| Tabela 4.23 | Estimativa das energias de ativação para o Caso 5 (T = 700° e 750°C) | 141 |
| Tabela 4.24 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 5 (T = 700° e 750°C) | 142 |
| Tabela 4.25 | Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 5 (T = 700° e 750°C) | 142 |
| Tabela 4.26 | Estimativa das constantes de reação para o Caso 6 (T=700°C).... | 144 |
| Tabela 4.27 | Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 6 (T=700°C) | 144 |
| Tabela 4.28 | Estimativa das constantes de reação para o Caso 7 (T=750°C).... | 146 |
| Tabela 4.29 | Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 7 (T=750°C) | 146 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Tabela 4.30 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 8 (T = 700°C) | 148 |
| Tabela 4.31 | Estimativa das energias de ativação para o Caso 8 (T = 700°C) .. | 148 |
| Tabela 4.32 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 8 (T = 700°C) | 149 |
| Tabela 4.33 | Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 8 (T=700°C) | 149 |
| Tabela 4.34 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 9 (T = 750°C) | 151 |
| Tabela 4.35 | Estimativa das energias de ativação para o Caso 9 (T = 750°C) .. | 151 |
| Tabela 4.36 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 9 (T = 750°C) | 152 |
| Tabela 4.37 | Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 9 (T=750°C) | 152 |
| Tabela 4.38 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 10 (T = 700° e 750°C) | 155 |
| Tabela 4.39 | Estimativa das energias de ativação para o Caso 10 (T = 700° e 750°C) | 155 |
| Tabela 4.40 | Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 10 (T = 700° e 750°C) | 156 |
| Tabela 4.41 | Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 10 (T = 700° e 750°C) | 156 |
| Tabela 4.42 | Erro quadrático médio (RMS) para todos os Casos..... | 157 |
| Tabela 5.1 | Condições experimentais..... | 171 |
| Tabela 5.2 | Convergência para a concentração adimensional na fase fluida (Caso 1) | 177 |
| Tabela 5.3 | Função objetivo otimizada e parâmetros obtidos pelo método híbrido de otimização..... | 178 |
| Tabela 5.4 | Passos obtidos para cada parâmetro (Caso 1 e 2) | 186 |
| Tabela 5.5 | Valores estimados para cada parâmetro (Caso 1) | 187 |
| Tabela 5.6 | Valores estimados para cada parâmetro (Caso 2) | 187 |

NOMENCLATURA

| | |
|------|---|
| DRX | Difração de raios X |
| EDOs | Equações Diferenciais Ordinárias |
| EDP | Equação Diferencial Parcial |
| EDPs | Equações Diferenciais Parciais |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva |
| FID | Flame ionization detector (detector de ionização de chamas) |
| FRX | Fluorescência de raios X |
| MCMC | Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MOL | Método das Linhas |
| PID | Proporcional-Integral-Derivativo |
| TCD | Thermal conductivity detector (detector de condutividade térmica) |
| tcm | Trilhões de metros cúbicos |
| TPR | Redução à Temperatura Programada |

CAPÍTULOS 2, 3 e 4

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------------|---|
| $\bar{A}_{i,p}$ | Área média medida da espécie i , na mistura padrão |
| A_i | Área medida pelo cromatógrafo da espécie i nos efluentes |
| $C_{i,p}$ | Concentração molar da espécie i , na mistura padrão (mol m^{-3}) |
| C_i | Concentração molar da espécie i , nos efluentes (mol m^{-3}) |
| E_{ai} | Energia de ativação para a reação i (J mol^{-1}) |
| F_i | Fator de calibração para a espécie i (mol m^{-3}) |
| k_{0i} | Fator pré-exponencial cinético para a reação química i |
| k_l | Constante de reação da Equação 2.22 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1.5}$) |

| | |
|------------|---|
| k_{1a} | Constante de reação da Equação 2.35 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-2}$) |
| k_{1b} | Constante de reação da Equação 2.35 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-2}$) |
| k_2 | Constante de reação da Equação 2.23 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{0,5}$) |
| k_3 | Constante de reação da Equação 2.24 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$) |
| k_4 | Constante de reação da Equação 2.25 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{0,5}$) |
| k_5 | Constante de reação da Equação 2.26 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-3}$) |
| k_6 | Constante de reação da Equação 2.27 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-2}$) |
| k_7 | Constante de reação da Equação 2.28 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$) |
| k_8 | Constante de reação da Equação 2.29 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$) |
| k_9 | Constante de reação da Equação 2.32 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-0,5}$) |
| k_{10} | Constante de reação da Equação 2.33 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-0,5}$) |
| k_{11} | Constante de reação da Equação 2.34 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-0,5}$) |
| k_{12} | Constante de reação da Equação 2.36 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) |
| k_{13} | Constante de reação da Equação 2.37 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{0,5}$) |
| k_{14} | Constante de reação da Equação 2.38 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-2}$) |
| k_{15} | Constante de reação da Equação 2.39 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) |
| k_{16} | Constante de reação da Equação 2.40 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-0,5}$) |
| k_{17} | Constante de reação da Equação 2.41 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$) |
| K_{0i} | Fator pré-exponencial para a reação química i |
| K_{0i}^C | Fator pré-exponencial para a reação química de combustão i |
| K_{CH_4} | Constante de equilíbrio de adsorção para o CH_4 (atm^{-1}) |
| K_{CO} | Constante de equilíbrio de adsorção para o CO (atm^{-1}) |
| K_{H_2} | Constante de equilíbrio de adsorção para o H_2 (atm^{-1}) |

| | |
|--------------|---|
| K_{H_2O} | Constante de equilíbrio de adsorção para a H ₂ O (adimensional) |
| $K_{CH_4}^C$ | Constante de equilíbrio de adsorção, na combustão, para o CH ₄ (atm ⁻¹) |
| $K_{O_2}^C$ | Constante de equilíbrio de adsorção, na combustão, para o O ₂ (atm ^{-0,5}) |
| K_{0e^i} | Fator pré-exponencial de equilíbrio para a reação química <i>i</i> |
| K_{e^2} | Constante de equilíbrio da Equação 2.23 (atm ²) |
| K_{e^3} | Constante de equilíbrio da Equação 2.24 (adimensional) |
| K_{e^4} | Constante de equilíbrio da Equação 2.25 (atm ²) |
| K_{e^6} | Constante de equilíbrio da Equação 2.27 (atm ²) |
| K_{e^7} | Constante de equilíbrio da Equação 2.28 (atm) |
| N_m | Número de medidas |
| N_p | Número de parâmetros |
| P | Vetor de parâmetros |
| P_{CH_4} | Pressão parcial do metano (atm) |
| P_{CO} | Pressão parcial do monóxido de carbono (atm) |
| P_{H_2} | Pressão parcial do hidrogênio (atm) |
| P_{H_2O} | Pressão parcial da água (atm) |
| P_{O_2} | Pressão parcial do oxigênio (atm) |
| Q_r | Parâmetro dado pela Equação 2.30 |
| r_{CH_4} | Taxa líquida de reação para o CH ₄ |
| r_{O_2} | Taxa líquida de reação para o O ₂ |
| r_{H_2} | Taxa líquida de reação para o H ₂ |
| r_{CO} | Taxa líquida de reação para o CO |

| | |
|--------------|--|
| r_{CO_2} | Taxa líquida de reação para o CO ₂ |
| r_{H_2O} | Taxa líquida de reação para a H ₂ O |
| R | Constante dos gases ideais (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
| R_1 | Taxa de reação dada pela Equação 2.22 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_1^* | Taxa de reação dada pela Equação 2.35 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_2 | Taxa de reação dada pela Equação 2.23 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_3 | Taxa de reação dada pela Equação 2.24 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_4 | Taxa de reação dada pela Equação 2.25 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_5 | Taxa de reação dada pela Equação 2.26 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_6 | Taxa de reação dada pela Equação 2.27 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_7 | Taxa de reação dada pela Equação 2.28 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_8 | Taxa de reação dada pela Equação 2.29 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_9 | Taxa de reação dada pela Equação 2.32 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{10} | Taxa de reação dada pela Equação 2.33 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{11} | Taxa de reação dada pela Equação 2.34 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{12} | Taxa de reação dada pela Equação 2.36 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{13} | Taxa de reação dada pela Equação 2.37 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{14} | Taxa de reação dada pela Equação 2.38 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{15} | Taxa de reação dada pela Equação 2.39 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{16} | Taxa de reação dada pela Equação 2.40 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| R_{17} | Taxa de reação dada pela Equação 2.41 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹) |
| T | Temperatura de reação (K) |
| \mathbf{T} | Transposta |
| \mathbf{V} | Matriz de covariância dos parâmetros |

| | |
|----------------|---|
| w | Passo de procura |
| \mathbf{W} | Matriz de covariância das medidas |
| $x_{i,p}$ | Fração molar da espécie i , na mistura padrão |
| \mathbf{Y} | Vetor de medidas |
| ΔH_i | Variação de entalpia da reação química i (J mol ⁻¹) |
| ΔH_i^C | Variação de entalpia da reação química i (J mol ⁻¹) |

LETRAS GREGAS

| | |
|----------|--|
| η_i | Fator de efetividade para a reação química i |
| μ | Média |
| σ | Desvio padrão |

CAPÍTULO 5

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------|---|
| A | Área transversal do leito (m ²) |
| C | Concentração de mercúrio no fluido (ng cm ⁻³) |
| C_0 | Concentração de mercúrio na entrada do leito (ng cm ⁻³) |
| C_p | Concentração de mercúrio nas partículas (ng cm ⁻³) |
| \tilde{C}_p | Concentração média de mercúrio nas partículas (ng cm ⁻³) |
| C_s | Concentração de mercúrio na superfície do sólido, $C_{p, r=R_p}$, (ng cm ⁻³) |
| D | Coefficiente de difusão (m ² s ⁻¹) |
| H | Constante de equilíbrio da isoterma de adsorção |
| k | Velocidade específica da reação química (m ³ g ⁻¹ s ⁻¹) |
| L | Comprimento do leito (m) |
| m | Massa de adsorvente (kg) |

| | |
|------------|---|
| N_i | Número de intervalos |
| N_m | Número de medidas |
| N_p | Número de parâmetros |
| P | Vetor de parâmetros |
| q_{\max} | Capacidade máxima de adsorção (mg cm^{-3}) |
| q_{RQ} | Quantidade de mercúrio que reagiu (mg cm^{-3}) |
| r | Coordenada radial (m) |
| R_p | Raio da partícula (m) |
| S | Função objetivo |
| t | Tempo (h) |
| T | Temperatura do leito (K) |
| T | Transposta |
| u_0 | Velocidade linear de entrada (m s^{-1}) |
| v | Velocidade intersticial (m s^{-1}) |
| w | Passo de procura |
| W | Matriz de covariância das medidas |
| Y | Vetor de medidas |
| z | Coordenada axial (m) |

LETRAS GREGAS

| | |
|-------------------------|---|
| ε_l | Porosidade do leito |
| λ | Variável adimensional que relaciona a quantidade de sítios disponíveis para adsorção do Hg no tempo |
| λ_{\max} | Variável adimensional que relaciona a quantidade máxima de sítios disponíveis para adsorção do Hg |
| ϕ | Parâmetro adimensional que relaciona os termos reativo e difusivo |
| κ | Parâmetro adimensional que envolve a constante de adsorção |
| μ | Média |
| ω | Parâmetro adimensional que relaciona os termos convectivo e difusivo |

| | |
|------------|--|
| θ | Concentração adimensional de Hg na fase gasosa |
| ρ_b | Massa específica do leito (kg m^{-3}) |
| ρ_p | Massa específica da partícula (kg m^{-3}) |
| σ | Constante |
| σ_p | Desvio padrão |
| τ | Tempo adimensional |
| ξ | Comprimento adimensional do leito |
| ψ | Concentração adimensional de Hg na fase sólida |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – GÁS NATURAL E HIDROGÊNIO

O crescimento populacional tem requerido cada vez mais uma grande demanda energética e o hidrogênio pode ser considerado como uma das soluções potenciais mais promissoras em relação à energia e ao meio ambiente. Segundo KUME *et al.* (2013) embora o hidrogênio possa ser produzido a partir de energias renováveis, como energia solar e energia eólica, ele é amplamente produzido a partir de combustíveis fósseis, como o gás natural, haja vista que é um método bastante consolidado, sobretudo do ponto de vista econômico. Se comparado aos demais combustíveis fósseis, considera-se que o gás natural é uma opção vantajosa, do ponto de vista ambiental, como um recurso de hidrogênio pois a emissão de CO₂ no processo de produção é mais baixa.

O gás natural é uma mistura gasosa sem cor e odor, que se encontra no subsolo em forma associada ou não associada com o petróleo (U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2016). Além do metano também é constituído de etano, propano, butano, nitrogênio e dióxido de carbono (KARAVALAKIS *et al.*, 2013). A fração molar de cada componente varia para cada sítio geográfico de exploração (KHILYUK *et al.*, 2000).

Com os avanços na tecnologia de exploração e produção houve o crescimento de reservas de gás natural comprovadas na última década. Ou seja, de fontes não convencionais. Em 2014, havia 187,1 tcm (trilhões de metros cúbicos) de reservas comprovadas de gás natural, 19,5% a mais que os níveis de 2004. A maioria dessas reservas estão no Oriente Médio e na Rússia, com 79,8 tcm e 32,6 tcm de reservas comprovadas de gás natural, respectivamente, como pode ser verificado na Figura 1.1 (BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2015).

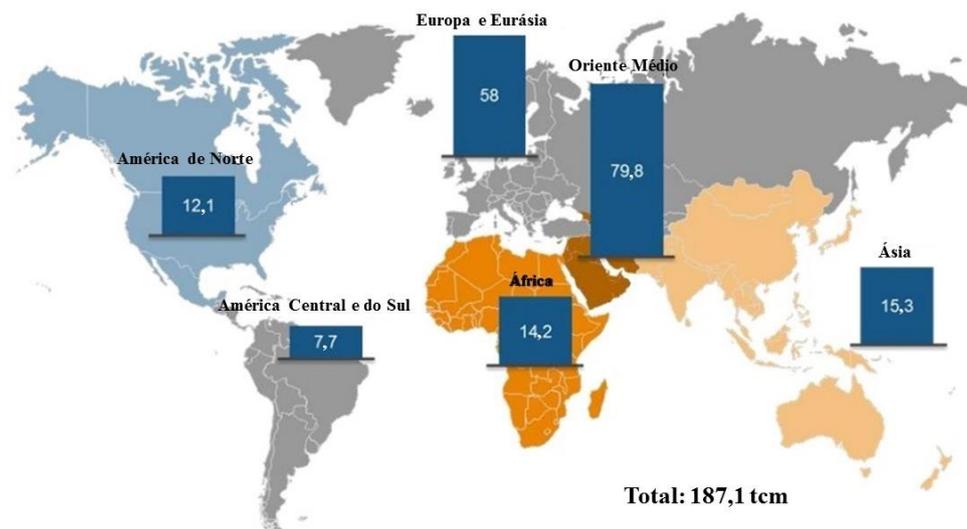


Figura 1.1 - Reservas comprovadas de gás natural no mundo em tcm. Fonte: WORLD ENERGY RESOURCES (2016)

Esta fonte de energia gasosa é utilizada em vários setores, tais como: residencial, comercial, industrial e de transporte. Para os setores residencial e comercial, os usos mais comuns são aquecimento, resfriamento e calefação. No setor industrial, pode-se citar o uso do gás natural como matéria-prima para a geração de gás de síntese, produção de produtos químicos e fertilizantes. Além disso, esta fonte energética é amplamente usada para geração de eletricidade (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2016).

A partir do gás natural também pode ser obtido o hidrogênio, amplamente usado na indústria química para a síntese de amônia, metanol e em processos de hidrotreamento e hidrocrackeamento nas refinarias (SOUZA, 2009). Por sua vez, o hidrogênio também pode ser obtido a partir de fontes renováveis como a água e a biomassa (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2016). A eletricidade pode ser armazenada em forma de hidrogênio, o que faz com que este gás também seja classificado como um portador energético (SOUZA, 2009).

O hidrogênio como portador energético apresenta grandes expectativas no futuro, pelo fato de poder ser usado como combustível em motores apropriados de automóveis (MAZLOOMI e GOMES, 2012), ou para se obter eletricidade (SOUZA, 2009). Com isso, torna possível a mudança da matriz energética mundial atual baseada em fontes energéticas não renováveis para fontes energéticas renováveis, com a chamada economia do hidrogênio (SOUZA, 2009).

A partir do hidrogênio pode ser obtida a eletricidade usando uma célula a combustível. Neste dispositivo a eletricidade é obtida após a reação do hidrogênio com oxigênio, gerando água como subproduto da reação. Outras configurações de célula a combustível empregam como fonte energética hidrocarbonetos (GIDDEY *et al.*, 2012). A Figura 1.2 apresenta um esquema de funcionamento de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC).

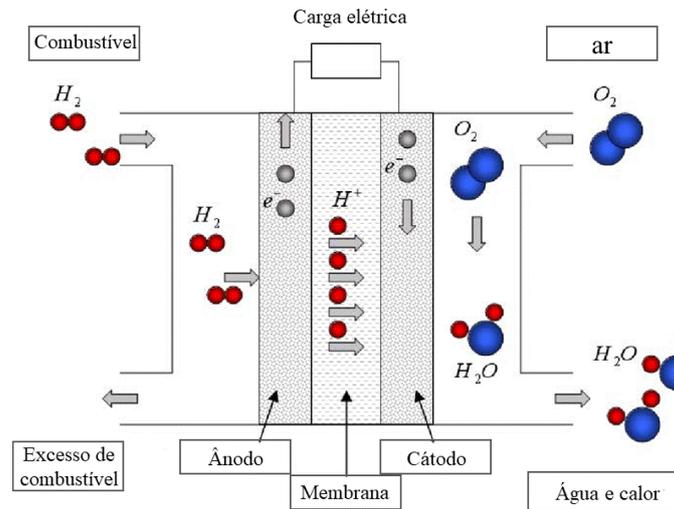


Figura 1.2 - Esquema de funcionamento de uma célula PEMFC. Fonte: Adaptado de LAFFLAY *et al.* (2007).

Para alcançar o desempenho requerido com uma PEMFC, é necessário reduzir a resistência à condutividade de prótons, mantendo a umidade da membrana o mais alto possível para evitar o ressecamento. Em um sistema de célula a combustível convencional, a umidade de saída da célula é recirculada para a entrada da pilha, através de um umidificador, conforme ilustrado na Figura 1.3 (KONNO *et al.*, 2015).

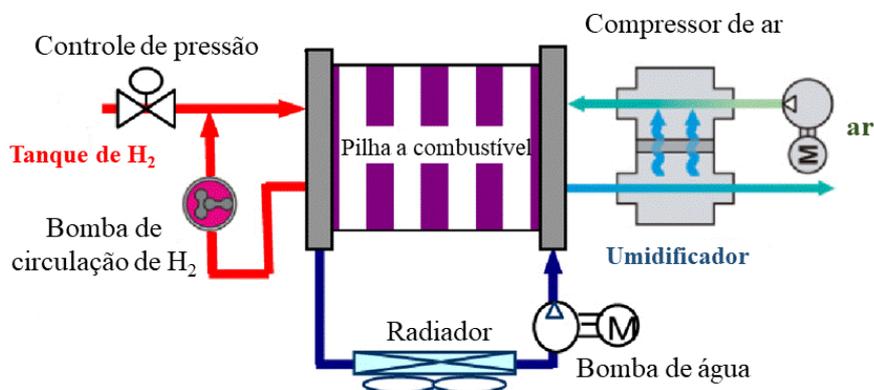


Figura 1.3 – Sistema convencional de uma célula a combustível. Fonte: Adaptado de KONNO *et al.* (2015).

1.1.1 - Motivação e objetivos

A reforma autotérmica é um dos processos utilizados para a obtenção de hidrogênio e que resulta da combinação da reforma a vapor do metano e a oxidação parcial do metano. Durante o processo, o metano é injetado através do leito catalítico junto com vapor e oxigênio ou ar. Segundo HALABI *et al.* (2011), elevadas razões de H_2O/CH_4 são empregadas durante o processo, para aumentar o rendimento em hidrogênio e reduzir a formação de coque sobre o catalisador. Neste processo existem reações que podem favorecer a formação de carbono, o que diminui a eficiência da produção, pois desativa o catalisador, reduz a conversão do metano e a formação de hidrogênio e produz corrosão nos equipamentos. Para reduzir a formação de coque, tem sido empregadas elevadas temperaturas e vapor d'água em excesso.

Neste contexto, o presente trabalho se propõe estudar, do ponto de vista da modelagem cinética, o processo de reforma autotérmica do metano para produção de hidrogênio, utilizando modelos da literatura, que serão apresentados posteriormente, e aplicando como metodologia de solução, a estimativa de parâmetros baseada no Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. Mais especificamente, objetiva-se:

- Caracterizar um catalisador comercial de Ni suportado em α -alumina usado no processo de reforma autotérmica, antes e após a redução, para a investigação de sua utilização neste processo;
- Determinar a temperatura e o grau de redução do catalisador a fim de garantir a máxima disponibilidade de sítios ativos para a reação;
- Avaliar diferentes concentrações de reagentes na alimentação da reforma autotérmica e verificar de que forma essas variações impactam na produção de hidrogênio;
- Utilizar métodos Bayesianos na estimativa de parâmetros para a determinação de constantes de reação, constantes de equilíbrio e adsorção na reforma autotérmica, a fim de estudar a aplicabilidade desses métodos em problemas cinéticos dessa natureza. Estabelecer a lei de Arrhenius e determinar os fatores pré-exponenciais, energias de ativação, entalpias e a comparação com resultados da literatura.

1.2 – GÁS NATURAL E MERCÚRIO

O mercúrio é um metal pesado, prejudicial à saúde humana e ambiental devido suas características específicas, tais como: alta toxicidade, volatilidade e bioacumulação. Está naturalmente presente na maioria dos combustíveis fósseis, como carvão, petróleo bruto e gás natural (ZHENG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2017). Nos últimos anos, a demanda de gás natural como combustível está aumentando continuamente em todo o mundo. Além dos constituintes do gás natural comercial, já mencionados, incluem-se algumas impurezas, como gases ácidos, água e mercúrio (GEORGE *et al.*, 2016; CAMARGO *et al.*, 2014).

Muitas reservas de gás natural contêm mercúrio que foram liberados de minérios, através de processos geotérmicos secundários. Os campos de gás natural normalmente contêm mercúrio, na forma elementar ou combinações de formas elementar e organometálicas, em concentrações na faixa de 0,1 a 5000 $\mu\text{g m}^{-3}$, dependendo da localização geográfica e da geologia (ABAI *et al.*, 2015).

Em regiões onde há alta produção de petróleo e gás, correlacionam-se com regiões de alta emissão de mercúrio para o meio ambiente, conforme pode ser observado na Figura 1.4. A maior proporção de emissões antropogênicas de mercúrio para a atmosfera vem da Ásia, que contribui com cerca de 50% do total de todo o mundo. O maioria das emissões asiáticas vem do Oriente e Sudeste Asiático (UNEP, 2013).

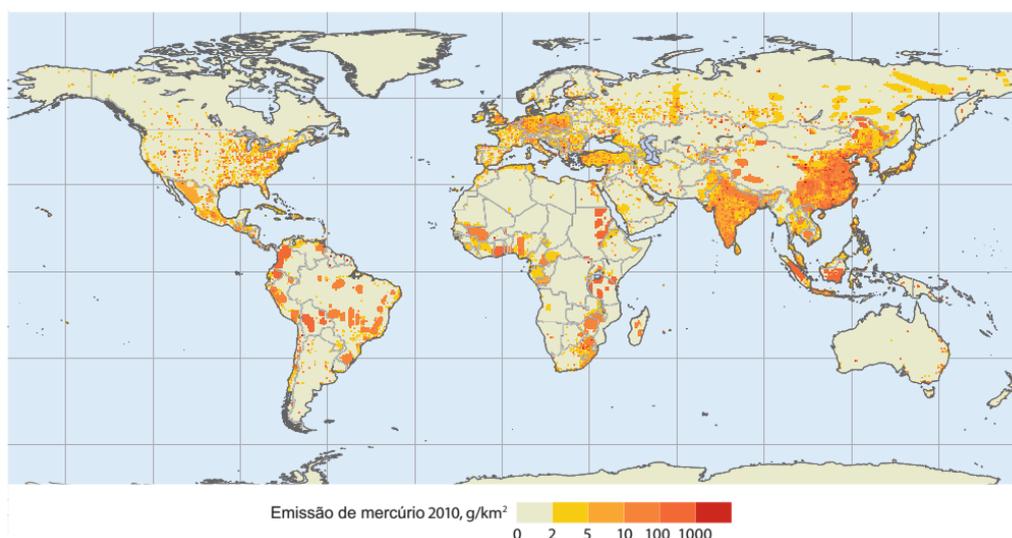


Figura 1.4 - Distribuição global de emissões antropogênicas de mercúrio para o ar em 2010. Fonte: Adaptado de UNEP (2013).

1.2.1 – Motivação e objetivos

A remoção de Hg de correntes de gás natural tem se tornando cada vez mais desafiadora devido ao aumento do rigor de legislações ambientais. Existem diversas tecnologias comercialmente disponíveis para reduzir o teor de Hg das correntes de gás natural, tais como: adsorção em carvão ativado (LEE *et al.*, 2006), carvão ativado impregnado de halogênio ou enxofre (HU *et al.*, 2009; HSI e CHEN, 2012; SASMAZ *et al.*, 2012), sulfetos metálicos suportados em alumina, óxidos de metais de transição (WU *et al.*, 2008; LING *et al.*, 2014) e peneiras moleculares incorporadas com prata (HUAMIN *et al.*, 2018).

No entanto, nem todos esses sistemas são capazes de remover Hg^0 eficientemente, pois as condições de operação de remoção de mercúrio de gás natural têm características de baixa temperatura (30°C), elevada volatilidade, baixa reatividade e baixa solubilidade do mercúrio, o que resulta em maior dificuldade de remoção do que se comparado a um gás de combustão (LIU *et al.*, 2010; HUAMIN *et al.*, 2018).

Outras tecnologias que também podem ser utilizadas são: a oxidação de Hg^0 seguida pela captura do mercúrio oxidado (Hg^{2+}) por lavadores úmidos, diferentes técnicas de oxidação como o TiO_2 irradiado pela luz ultravioleta (UV) (PITONIAK *et al.*, 2005), irradiação UV direta (GRANITE e PENNLIN, 2002) e oxidação catalítica (GAO *et al.*, 2013) também foram testadas com esta finalidade. O Hg^{2+} é muito mais solúvel e mais fácil para remover do que Hg^0 , entretanto, as baixas taxas de transferência de massa e efeito da irradiação UV sobre os hidrocarbonetos no gás natural acabam limitando o uso desses processos de oxidação (JI *et al.*, 2008).

Dessa forma, o presente trabalho também se propõe estudar, do ponto de vista da modelagem matemática, o processo de adsorção de mercúrio gasoso, no qual foram utilizados como adsorventes, hidroxiapatitas modificadas com sulfeto de cobre, utilizando um modelo da literatura, baseado nos principais fenômenos que governam o processo e aplicando como metodologia de solução, a estimativa de parâmetros baseada no Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. Mais especificamente, objetiva-se:

- Empregar o Método das Linhas como metodologia de solução do problema proposto a fim de verificar se a solução do problema direto está em concordância com a referência utilizada;

- Gerar medidas simuladas a partir dos parâmetros de referência e em seguida realizar a análise de sensibilidade para avaliar a magnitude e dependência linear entre os parâmetros;

- Interpretar os dados experimentais pré-existentes e os simulados, para remoção de mercúrio de correntes gasosas com baixas concentrações de mercúrio, que percolam um leito fixo contendo um sólido poroso adsorvente;

- Utilizar métodos Bayesianos na estimativa dos parâmetros a partir das medidas simuladas e comparar os resultados com a referência adotada.

1.3 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levaram ao estudo da reforma autotérmica do metano para produção de hidrogênio do ponto de vista da estimativa dos parâmetros cinéticos, através de métodos bayesianos, dos modelos que regem a reforma de metano. Enfatizou-se também as motivações e objetivos para a aplicação da estimativa de parâmetros em um modelo de remoção de mercúrio de gás natural, por adsorção.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura no que diz respeito à produção de hidrogênio a partir do metano por diferentes processos e as reações envolvidas, bem como tipos de catalisadores e suas características. Neste mesmo capítulo, uma breve discussão a respeito do mercúrio, suas fontes, suas características, seu ciclo e seu transporte no meio ambiente, entre outras, é realizada. Também é apresentada uma abordagem dos métodos Bayesianos para estimativa de parâmetros.

No Capítulo 3 apresenta-se o planejamento experimental de reforma autotérmica do metano utilizando catalisador comercial de Ni suportado em α -alumina, assim como a caracterização do catalisador e os resultados dos experimentos que foram realizados avaliando a influência da variação da concentração de oxigênio no processo.

O Capítulo 4 trata da utilização de um modelo cinético da literatura e da estimativa das constantes de reação, equilíbrio e adsorção pelo método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC). Em se tratando da relação de Arrhenius que também foi estabelecida, os resultados foram em termos de fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias. Neste capítulo também apresentam-se os resultados em termos das estimativas e das taxas de reação para cada componente.

No Capítulo 5 apresenta-se um modelo matemático da literatura, bem como a sua dedução baseada nas hipóteses estabelecidas, análise de sensibilidade e a estimativa de parâmetros pelo método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC). Neste capítulo também apresentam-se os resultados em termos das curvas de ruptura para a concentração adimensional na saída do leito fixo, taxa de aceitação e as cadeia de Markov para cada parâmetro.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as considerações finais, tais como: principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

1.4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAI, M.; ATKINS, M. P.; HASSAN, A.; HOLBREY, J. D.; KUAH, Y.; NOCKEMANN, P.; OLIFERENKO, A. A.; PLECHKOVA, N. V.; RAFEEN, S.; RAHMAN, A. A.; RAMLI, R.; SHARIFF, S. M.; SEDDON, K. R.; SRINIVASAN, G.; ZOU, Y., An ionic liquid process for mercury removal from natural gas. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 8617-8624, 2015.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2015. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>>. Acesso em: 27 de Setembro de 2017.

CAMARGO, C. L. M.; RESENDE, N. S.; OLIVEIRA, A. G.; SALIM, V. M. M.; TAVARES, F. W., Investigation of adsorption-enhanced reaction process of mercury removal from simulated natural gas by mathematical modeling. **Fuel**, v. 129, p. 129-137, 2014.

GAO, Y.; ZHANG, Z.; WU, J.; DUAN, L.; UMAR, A.; SUN, L.; GUO, Z.; WANG, Q., A critical review on the heterogeneous catalytic oxidation of elemental mercury in flue gases. **Environ. Sci. Technol.**, v. 47, p. 10813-10823, 2013.

GEORGE, G.; BHORIA, N.; ALHALLAQ, S.; ABDALA, A.; MITTAL, V., Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. **Separ. Purif. Technol.**, v. 158, p. 333-356, 2016.

GIDDEY, S.; BADWAL, S.; KULKARNI, A.; MUNNINGS, C., A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 360-399, 2012.

GRANITE, E. J.; PENNLIN, H. W., Photochemical removal of mercury from flue gas. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 5470–5476, 2002.

HALABI, M.; DE CROON, M.; VAN DER SCHAAF, J. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part I: Performance study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 872-882, 2011.

HU, C.; ZHOU, J.; HE, S., LUO, Z.; CEN, K., Effect of chemical activation of an activated carbon using zinc chloride on elemental mercury adsorption. **Fuel Process Technol.**, v. 90, p. 812-817, 2009.

HSI, H. C.; CHEN, C. T., Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon. **Fuel**, v. 98, p. 229-235, 2012.

HUAMIN, S.; SHULONG, Z.; YAGUANG, M.; JIAFENG, W.; PENG, L.; DONGJIANG, Y.; HUAWEI, Z., Effective and regenerable Ag/4A zeolite nanocomposite for Hg⁰ removal from natural gas. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 762, p. 520-527, 2018.

JI, L.; THIEL, S. W.; PINTO, N. G., Pyrrolidinium imides: promising ionic liquids for direct capture of elemental mercury from flue gas. **Water Air Soil Pollut. Focus**, v. 8, p. 349-358, 2008.

KARAVALAKIS, G.; HAJBABAEI, M.; DURBIN, T. D.; JOHNSON, K. C.; ZHENG, Z.; MILLER, W. J., The effect of natural gas composition on the regulated emissions, gaseous toxic pollutants, and ultrafine particle number emissions from a refuse hauler vehicle. **Energy**, v. 50, p. 280-291, 2013.

KHILYUK, L. F; CHILINGAR, G. V.; ENDRES, B.; JR ROBERTSON, J. O., 2000, **Gas Migration: Events Preceding Earthquakes**. Gulf Publishing Company. p. 239. Texas.

KONNO, N.; MIZUNO, S.; NAKAJI, H.; ISHIKAWA, Y., Development of compact and high-performance fuel cell stack. **SAE Int. J. Altern. Powertrains**, v. 4, p. 123-129, 2015.

KUME, T.; IKEDA, Y.; ISEKI, T.; YAKABE, H.; TANAKA, H.; HIKOSAKA, H.; TAKAGI, Y.; ITO, M., Performance evaluation of membrane on catalyst module for hydrogen production from natural gas. **Int J Hydrogen Energy**, v. 38, p. 6079-6084, 2013.

LAFFLY, E.; PERA MC.; HISSEL D., **Polymer electrolyte membrane fuel cell modeling and parameters estimation for ageing consideration**. IEEE International Symposium on Industrial Electronics, p. 180-185, 2007.

LEE, S. H.; RHIM, Y. J.; CHO, S. P.; BAEK, J. I., Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury. **Fuel**, v. 85, p. 219-226, 2006.

LING, L.; ZHAO, S.; HAN, P.; WANG, B.; ZHANG, R.; FAN, M., Toward predicting the mercury removal by chlorine on the ZnO surface. **Chem. Eng. J.**, v. 244, p. 364-371, 2014.

LIU, L.; DUAN, Y.; WANG, Y.; WANG, H.; YIN, J., Experimental Study on Mercury Release Behavior and Speciation During Pyrolysis of Two Different Coals. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 2, p. 134–139, 2010.

MAZLOOMI, K.; GOMES, C., Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16. p. 3024-3033, 2012.

PITONIAK, E.; WU, C.-Y.; MAZYCK, D. W.; POWERS, K. W.; SIGMUND, W., Adsorption enhancement mechanisms of silica–titania nanocomposites for elemental mercury vapor removal. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 1269-1274, 2005.

SASMAZ, E.; KIRCHOFER, A.; JEW, A. D.; SAHA, A.; ABRAM, D.; JARAMILLO, T. F.; WILCOX, J., Mercury chemistry on brominated activated carbon. **Fuel**, v. 99, p. 188-196, 2012.

SOUZA, M. M. V. M., 2009, **Tecnologia do Hidrogênio**. Editorial Sinergia, Rio de Janeiro.

UNEP Chemicals Branch. **The global atmospheric mercury assessment: sources, emissions and transport**. UNEP - Chemicals, Geneva, Switzerland; 2013.

U. S., ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2016**. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=natural_gas_home>. Acesso em: 26 de Setembro de 2017.

WORLD ENERGY RESOURCES: Natural gas. **World Energy Council**, 2016.

WU, S.; OZAKI, M.; UDDIN, M. A.; SASAOKA, E., Development of iron-based sorbents for Hg⁰ removal from coal derived fuel gas: effect of hydrogen chloride. **Fuel**, v. 87, p. 467-674, 2008.

ZHANG, H.; SHI, H.; CHEN, J.; ZHAO, K.; WANG, L.; HAO, Y., Elemental mercury removal from syngas at high-temperature using activated char pyrolyzed from biomass and lignite. **Kor. J. Chem. Eng.**, v. 33, p. 3134-3140, 2016.

ZHAO, L.; HUANG, Y.; CHEN, H.; ZHAO, Y.; XIAO, T., Study on the preparation of bimetallic oxide sorbent for mercury removal. **Fuel**, v. 197, p. 20-27, 2017.

ZHENG, Y.; JENSEN, A. D.; WINDELIN, C.; JENSEN, F., Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes. **Prog. Energ. Combust.**, v. 38, p. 599-629, 2012.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO, REMOÇÃO DE MERCÚRIO DO GÁS NATURAL E MÉTODOS BAYESIANOS

2.1 – OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO METANO

Todas as previsões apontam para que o hidrogênio se torne o maior recurso energético no futuro. No final do século XX, cresceu o interesse na produção do mesmo, seja para o uso em células a combustível ou como matéria-prima para indústria química, na produção de amônia, ou associado a monóxido de carbono, como gás de síntese, para obtenção de metanol e combustíveis sintéticos, que possuem um alto valor agregado devido ao elevado número de cetano na fração diesel ou octano na fração nafta, e serem livres de enxofre (ARMOR, 1999; AASBERG-PETERSON *et al.*, 2001).

Nos últimos trinta anos houve uma grande mudança no mercado de hidrogênio. As refinarias, que antes podiam ser consideradas fontes de hidrogênio, viram sua demanda crescer drasticamente com a necessidade de reduzir a poluição causada pela queima de combustíveis fósseis e atender as leis ambientais, no que diz respeito, sobretudo, às descargas automotivas, exigindo menos aromáticos e compostos de enxofre na gasolina. Um exemplo disso é a implantação de processos de hidrotratamento de frações de petróleo para atender essas exigências (ARMOR, 1999; SOUZA, 2009; SOUZA, 2011).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água (CONTE *et al.*, 2001). A energia que é necessária para a eletrólise pode ser fornecida como energia nuclear ou a partir de fontes renováveis, como energia hidroelétrica, solar ou eólica. Atualmente a eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H₂, devido ao alto custo e tecnologia ainda incipiente (ARMOR, 1999).

A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também é altamente promissora, mas ainda se apresenta em estágios iniciais de

desenvolvimento. Quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H₂, o petróleo por 30% e o carvão por 18% (ARMOR, 1999).

É importante lembrar que, quando se utilizam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO₂ é um importante subproduto e quanto maior a cadeia do hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO₂, que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de H₂ devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo e vem crescendo mais rapidamente do que estas, tendência que deve ser mantida no século XXI (LUNSFORD, 2000).

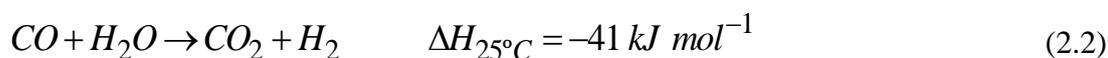
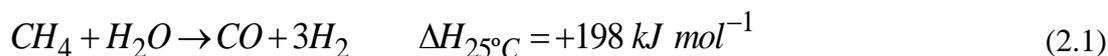
A utilização do gás natural para geração de hidrogênio constitui o primeiro passo para a chamada “Economia do Hidrogênio” devido à ampla infraestrutura de armazenamento e distribuição já existente, além da tecnologia de conversão economicamente e tecnicamente viável. No Brasil, o gás natural tem tido uma participação discreta na matriz energética (TURDERA, 1997).

O Balanço Energético Nacional – BEN 2017 (EPE, 2017) demonstra que no ano base de 2016 o gás natural representava 9,1 % da matriz energética brasileira, sendo que a produção média diária, no mesmo ano, foi da ordem de 103,8 milhões de m³, representando cerca de 7,4% do consumo total de energia. Segundo ARAÚJO (2006) a conversão do gás natural a gás de síntese (misturas de hidrogênio e monóxido de carbono) pode ser feita através de diferentes processos (reforma com vapor, oxidação parcial, reforma com CO₂ ou uma combinação destes processos).

A rota mais empregada industrialmente para a produção de gás de síntese é a reforma do metano, principal constituinte do gás natural, com vapor d’água. Para que o processo de reforma a vapor do metano possa ser realizado é necessária a utilização de um catalisador. Industrialmente o catalisador mais utilizado é o Ni/Al₂O₃, que apesar de apresentar um baixo custo tem como inconveniente a deposição de carbono e a consequente desativação do mesmo (ARAÚJO, 2006).

2.1.1 - Reforma a vapor do metano

A reforma a vapor do metano é a tecnologia mais usada para produção de hidrogênio (ARMOR, 1999). Baseia-se na reação química entre vapor d'água e metano, formando gás de síntese, uma mistura de H₂ e CO, geralmente contendo CO₂. Nesse processo, além da reação de reforma a vapor de metano (Equação 2.1) ocorre também a reação de deslocamento ("shift") gás-água (Equação 2.2).



Apesar de ser um processo bem estabelecido, alguns desafios ainda existem, principalmente em relação à desativação dos catalisadores. Devido às altas temperaturas envolvidas, os catalisadores a base de níquel podem sofrer severa sinterização, além de deposição de resíduos de carbono (ALVARADO, 2016). Excesso de vapor é usado para reduzir a formação de carbono, que é a principal causa de desativação dos catalisadores. Muitos metais de transição como Pd, Pt, Ru, Rh e Ir podem ser usados como catalisador no processo de reforma a vapor, mas geralmente catalisadores de Ni suportados em alumina, com ou sem promotores, são empregados. Os catalisadores de Ni/Al₂O₃ possuem uma alta atividade, estabilidade térmica e baixo custo, entretanto desativam com relativa facilidade devido à formação de coque na superfície do catalisador (MACHADO, 2007; CHRISTENSEN *et al.*, 2006). Segundo MARK *et al.* (1997) a reforma do metano consiste de uma complexa rede de reações, mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Conjunto de reações para a reforma do metano com CO₂.

| Reação | Descrição |
|---|------------------------------------|
| $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ | Reação reversa de gás-água (shift) |
| $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ | Metanação |
| $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ | Reforma a vapor do metano |
| $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ | Reação de Boudouard |
| $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ | Decomposição do metano |
| $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ | Gaseificação do carbono |

Fonte: MARK *et al.* (1997).

A deposição de carbono na superfície do catalisador tem origem nas reações de Boudouard e de decomposição do metano. Em contrapartida, há indícios de que em determinadas condições, a reação reversa de Boudouard pode ser importante na remoção de depósitos carbonáceos da superfície catalítica (SOUTO, 2005). Um esquema simplificado da reforma a vapor é apresentado na Figura 2.1.

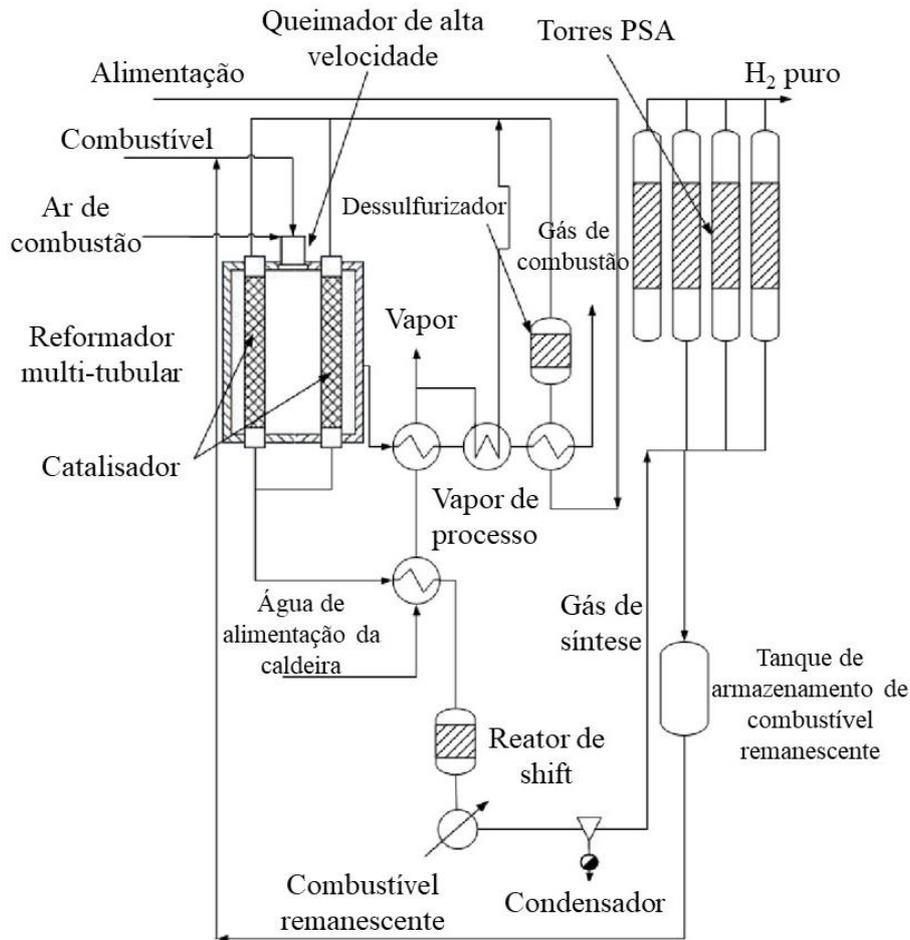
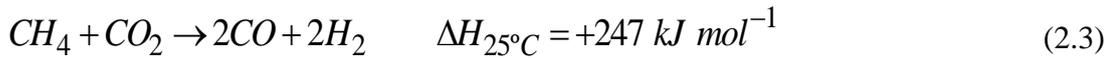


Figura 2.1 – Fluxograma simplificado da reforma a vapor de hidrocarbonetos em escala industrial. Fonte: Adaptado de STOLL e LIND (2000)

2.1.2 – Reforma do metano com dióxido de carbono

A reforma do metano com CO₂, também conhecida como reforma seca é representada pela Equação 2.3.



A produção de gás de síntese pela reação anterior traz a vantagem de permitir uma relação teórica CO/H₂=1, sendo esta razão importante na produção de oxo-álcoois. Claramente percebe-se que este processo é altamente endotérmico, requerendo grandes quantidades de energia (SOUTO, 2005). SOUZA *et al.* (2001) também citam a importância dessa reforma na produção de ácido acético e éter dimetílico e como uma grande vantagem ambiental, a redução nas emissões de CO₂ e CH₄, ambos gases de efeito estufa. Porém a maior desvantagem desse processo é o maior risco de desativação do catalisador por formação de coque devido ao maior conteúdo carbonáceo da carga.

ROSTRUP-NIELSEN (1993) em suas pesquisas confirmou que a substituição do vapor por dióxido de carbono na reação de reforma não tem efeito drástico sobre o mecanismo. Além disso, estabeleceu que a tendência da atividade catalítica de vários metais, ativos para a reação de reforma a vapor, como o Ru e o Rh, é de menor magnitude para este tipo de reforma. Um fluxograma simplificado, baseado na Figura 2.1, é apresentado na Figura 2.2 para a reforma do metano com dióxido de carbono.

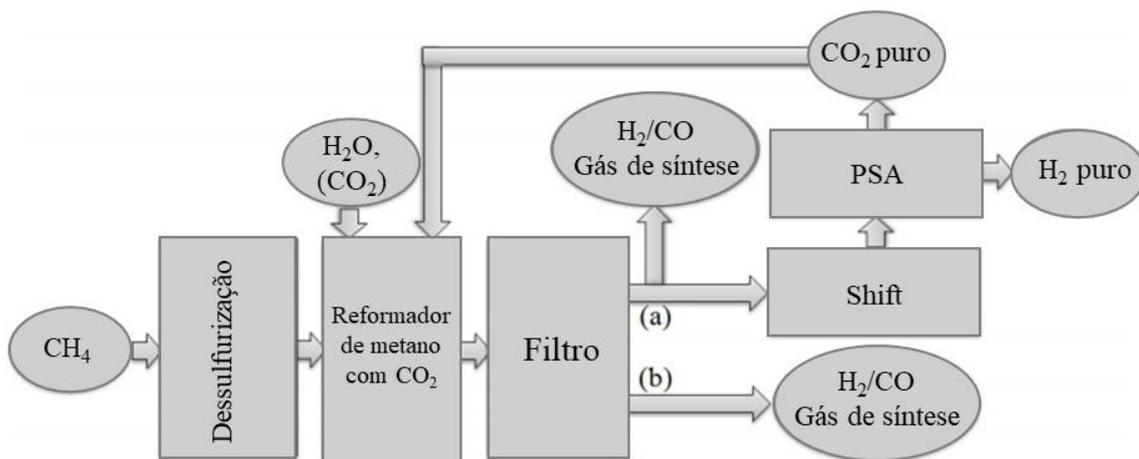
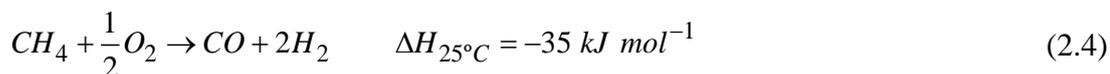


Figura 2.2 – Fluxograma simplificado da reforma do metano com CO₂. (a) produção de gás de síntese rico em CO e H₂ puro; (b) produção de gás de síntese rico em CO. Fonte: ROUSSIÈRE (2013)

2.1.3 - Oxidação parcial do metano

O processo de oxidação parcial do metano consiste na reação do metano com oxigênio (ou ar) em quantidades subestequiométricas, para a produção de gás de síntese. A exotermicidade deste processo é aparentemente uma vantagem sobre os outros, no entanto traz as dificuldades em se trabalhar com misturas CH₄/O₂ em altas temperaturas. Por outro lado, é uma rota de produção de gás de síntese que mitiga o carbono depositado sobre a superfície do catalisador. Este processo traz uma vantagem adicional sobre a reforma a vapor pelo fato de produzir gás de síntese com uma relação teórica de H₂/CO = 2, sendo esta a ideal para a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de Fischer-Tropsch. Pode ser representado pela Equação 2.4.



2.1.4 - Reforma autotérmica do metano

A reforma autotérmica é uma alternativa para produção de hidrogênio que combina a reforma e a oxidação parcial do metano. Utiliza um catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e O₂. A energia para a reação de reforma é produzida pela oxidação parcial. Gás natural e vapor são misturados com O₂ dentro do reator onde as reações parciais da oxidação ocorrem e fornecem calor para as reações endotérmicas de reforma (ARMOR, 1999).

A reforma autotérmica usa menos O₂ que a oxidação parcial. Devido às condições mais brandas de operação e ao uso do vapor, o gás de síntese é livre de fuligem (ARMOR, 1999).

Segundo NEZHAD *et al.* (2009) existem basicamente dois sistemas no processo de reforma autotérmica. No primeiro sistema ocorre a reação de oxidação simultaneamente com a de reforma a vapor sobre o leito do catalisador. No segundo sistema, existem duas seções separadas: uma câmara de combustão, na qual ocorre a reação de oxidação parcial não catalítica e a seção em que se encontra o leito do

catalisador na qual ocorre a reação de reforma a vapor. Este sistema é exemplificado na Figura 2.3.

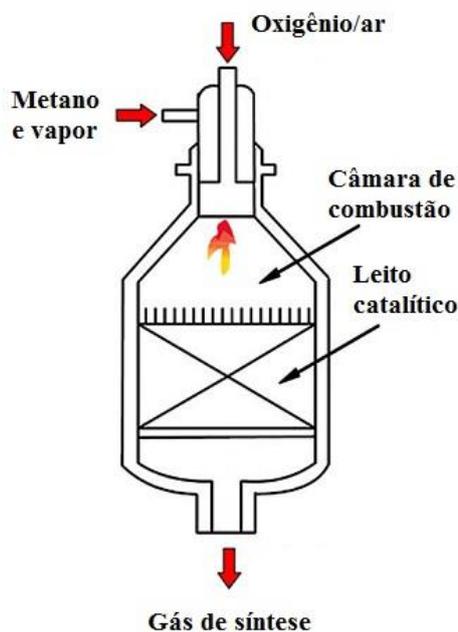


Figura 2.3 – Reator para reforma autotérmica. Fonte: NEZHAD *et al.* (2009)

HALABI *et al.* (2011) apresentam prováveis reações que podem estar envolvidas no processo de reforma autotérmica, como pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Reações que ocorrem no processo de reforma autotérmica.

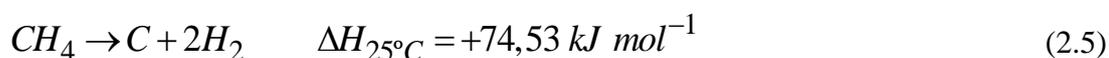
| Reação | Descrição |
|--|---------------------------|
| $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ | Reforma a vapor do metano |
| $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ | Metanação reversa |
| $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | Shift |
| $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ | Combustão total |
| $CH_4 + (1/2)O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$ | Oxidação parcial |
| $CH_4 + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$ | Combustão parcial |
| $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ | Reforma seca |
| $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ | Boudouard |
| $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ | Decomposição do metano |

Fonte: HALABI *et al.* (2011).

2.1.5 - Decomposição catalítica do metano

A decomposição catalítica do metano em hidrogênio e carbono é uma alternativa interessante, pois o hidrogênio produzido é de alta pureza, isento de CO, podendo ser utilizado diretamente como combustível nas células a combustível (TAKENAKA *et al.*, 2004).

A reação é endotérmica (Equação 2.5), produzindo hidrogênio e carbono sólido e, desse modo, eliminando a necessidade de separação do hidrogênio de outros produtos gasosos.



O catalisador é facilmente desativado pela deposição de carbono. TAKENAKA *et al.* (2004) propõem a gaseificação do carbono para resolver o problema. Primeiramente, hidrogênio é gerado pela decomposição catalítica do metano e depois o carbono depositado no catalisador é eliminado com oxigênio ou vapor. Em algumas situações, o carbono se deposita no catalisador na forma de nanotubos, como observado por LI *et al.* (1997), ERMAKOVA *et al.* (2002) e PEREZ-LOPEZ *et al.* (2005). Este é um material de excelentes propriedades e grande potencial de utilização. Nanotubos de carbono já são comercializados em compósitos e materiais para baterias. Outras aplicações, como sensores, armazenamento de hidrogênio, suporte catalítico e adsorventes, estão em fase de pesquisa e desenvolvimento. Em compósitos, tem aplicação nas áreas automobilísticas, aeroespaciais, telecomunicações, eletrônica, têxtil, etc (MACHADO, 2007).

2.2 – DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE REFORMA

Tanto os catalisadores de Ni como os de metais nobres são bastante estudados na reforma do metano (NURUNNABI *et al.*, 2005; RUCKENSTEIN e HU, 1998; SIMEONE *et al.*, 2008). Os catalisadores à base de metais nobres são mais ativos e têm maior resistência à deposição de carbono se comparados a catalisadores de níquel.

Entretanto, devido ao limitado recurso de metais nobres, catalisadores de níquel suportados são amplamente utilizados nesse tipo de reação, que são facilmente desativados devido à sinterização e à deposição de coque (CHOUDHARY *et al.*, 2002; ARBAG *et al.*, 2010). Para superar as desvantagens, pode-se utilizar, por exemplo, promotores alcalinos que são introduzidos em catalisadores a base de Ni. Esses promotores tem a finalidade de melhorar a dispersão do níquel, reduzir a acidez do suporte e promover a adsorção e ativação de CO₂ na superfície do catalisador. Observa-se que a adição de K e Li a catalisadores de Ni/Al₂O₃ pode reduzir a deposição de coque, mas também produzir uma redução de atividade catalítica devido ao bloqueio de sítios ativos de Ni pelos metais alcalinos (LUNA e IRIARTE, 2008).

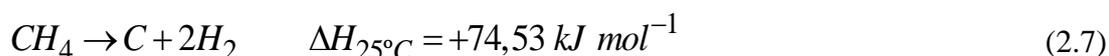
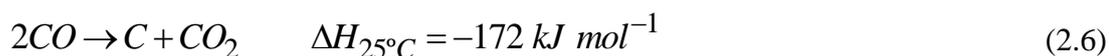
2.2.1 – Sinterização

A sinterização corresponde ao crescimento das partículas ativas dos catalisadores provocado por processos dependentes de temperatura que, com isso, diminuem a área específica do catalisador. É claro que há outros fatores que contribuem para a sinterização, tais como: tipo de atmosfera, a existência de promotores ou impurezas, a textura, a porosidade e área superficial disponível no catalisador. A sinterização pode acontecer por diferentes mecanismos, dentre os mais conhecidos: a migração de átomos dos cristalitos menores para os maiores; a migração de cristalitos inteiros e a coalescência; o transporte através da fase gasosa, por sublimação-condensação; a difusão através do suporte (SOUZA, 2009).

Uma estratégia para evitar a sinterização é utilizar suportes com elevada estabilidade térmica, que também ajudam na remoção de coque. Os suportes básicos são os mais indicados, pois promovem a reação entre vapor e carbono (MACEDO NETO, 2009). Vários autores estabelecem que a formação de coque é a principal responsável pela desativação dos catalisadores, que apresentam suportes com características ácidas, já a sinterização é predominante quando se utilizam suportes com características básicas (SUN *et al.*, 2005; FATSIKOSTAS *et al.*, 2002; FRENI *et al.*, 2002; FRUSTERI *et al.*, 2004a; FRUSTERI *et al.*, 2004b).

2.2.2 - Formação de coque

A formação de coque é devido ao desenvolvimento de reações secundárias indesejáveis que formam resíduos carbonáceos, o que desativa o catalisador (FORZATTI e LIETTI, 1999). Já a perda de atividade é devido a deposição física de coque sobre a superfície catalítica, impedindo o contato das moléculas de reagente com os sítios ativos do catalisador. No caso de materiais porosos, a desativação é produzida pelo preenchimento da entrada do poro com o resíduo carbonáceo, impossibilitando o transporte dos reagentes até o interior do poro, no qual se encontram presentes os sítios catalíticos (SOUZA, 2009). As principais reações envolvidas nesse processo são as de Boudouard e a decomposição direta do metano, como mostrado nas Equações 2.6 e 2.7, respectivamente (FORZATTI e LIETTI, 1999 e SOUZA, 2009):



Segundo MACEDO NETO (2009) existem algumas formas de minimizar a formação de coque, tais como:

- Controlar o tamanho de partícula, já que a formação de coque é favorecida em partículas maiores do que aquelas requeridas para a reforma;
- Acelerar a gaseificação das espécies carbonáceas;
- Utilizar óxidos metálicos que possuam basicidade de Lewis, como os óxidos de terras raras que diminuem significativamente a formação de coque por meio do favorecimento da gaseificação do coque;
- Trabalhar com excesso de vapor de modo a favorecer a reação de gaseificação do carbono, a qual é favorecida em temperaturas acima de 700°C.

2.3 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA

Tendo em vista a grande importância do processo de reforma autotérmica para a produção de hidrogênio e/ou gás de síntese, faz-se necessário um estudo profundo do fenômeno, sobretudo no que diz respeito à complexidade das reações envolvidas. Dessa forma, a modelagem cinética é uma grande ferramenta que tem o objetivo de prever a composição dos produtos e também o perfil de temperatura que se desenvolve no leito catalítico e que é função das diversas reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem.

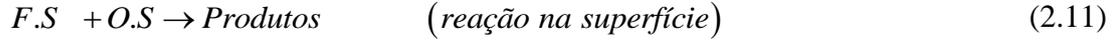
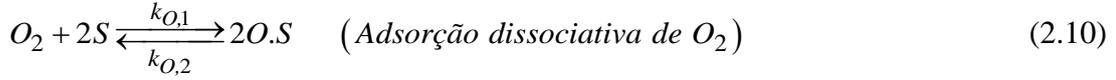
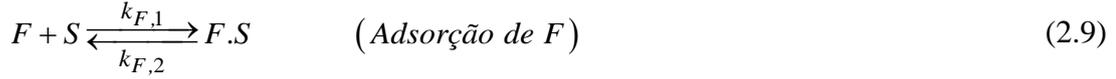
2.3.1 - O modelo de Langmuir-Hinshelwood

Expressões de taxas cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood são comumente usadas para descrever taxas de reação. Essas expressões são desenvolvidas fazendo-se suposições a priori sobre a etapa limitante da reação, o equilíbrio parcial de algumas reações, o estado quase estacionário de algumas espécies, e/ou o intermediário reativo mais abundante sobre a superfície (DESHMUKH e VLACHOS, 2007).

A abordagem de Langmuir-Hinshelwood consiste em primeiro supor uma sequência de etapas na reação. Escrevendo essa sequência, deve-se escolher entre mecanismos tais como adsorção molecular ou atômica e reação em sítio único ou em sítio duplo. Em seguida, leis de velocidade são escritas para as etapas individuais, considerando, a princípio que todas as etapas são reversíveis. Finalmente, é postulada uma etapa limitante de velocidade, e as etapas que não são limitantes são usadas para eliminar todos os termos dependentes da fração de cobertura (FOGLER, 2009). Considerando a seguinte reação:



Supondo de maneira genérica, um combustível (F) (Equação 2.8) e a adsorção dissociativa de oxigênio seguida pela reação de oxidação entre as espécies adsorvidas, tem-se o seguinte mecanismo:



Em que S é um sítio ativo, sozinho representa um sítio vazio e a combinação de S com a espécie F ou O significa a adsorção dessa espécie no sítio S . Dividindo a Equação 2.10 por 2 e escrevendo as taxas individuais de cada reação, respectivamente, em termos das pressões parciais de cada componente, concentração das espécies adsorvidas e da concentração de vazios (C_v):

$$R_{1ad} = k_{F,1} \left(p_F C_v - \frac{C_{F.S}}{K_F^C} \right); \quad K_F^C = k_{F,1}/k_{F,2} \quad (2.12.a,b)$$

$$R_{2ad} = k_{O,1} \left(p_{O_2}^{1/2} C_v - \frac{C_{O.S}}{K_{O_2}^C} \right); \quad K_{O_2}^C = k_{O,1}/k_{O,2} \quad (2.13.a,b)$$

$$R_{reação}^{sup} = k_{3r} C_{F.S} C_{O.S} \quad (2.14)$$

Admitindo que a reação na superfície é a etapa limitante da reação e sabendo-se que no equilíbrio $R_{1ad} \approx 0$ e $R_{2ad} \approx 0$, tem-se:

$$C_{F.S} = K_F^C p_F C_v \quad (2.15)$$

$$C_{O.S} = K_{O_2}^C p_{O_2}^{1/2} C_v \quad (2.16)$$

Substituindo as Equações 2.15 e 2.16 na Equação 2.14:

$$R_{reação}^{sup} = k_{3r} K_F^C K_{O_2}^C p_F p_{O_2}^{1/2} C_v^2 \quad (2.17)$$

Para o sistema em questão, a concentração total de sítios é dada por:

$$C_t = C_v + C_{F.S} + C_{O.S} \quad (2.18)$$

Substituindo as Equações 2.15 e 2.16 na Equação 2.18 e isolando C_v :

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_F^C p_F + K_{O_2}^C p_{O_2}^{1/2}} \quad (2.19)$$

Substituindo a Equação 2.19 na Equação 2.17 e agrupando o produto de todas as constantes resultantes em uma única constante, tem-se o modelo cinético final da reação apresentada na Equação 2.8:

$$R_{reação}^{sup} = R_{reação} = \frac{k' p_F p_{O_2}^{1/2}}{\left(1 + K_F^C p_F + K_{O_2}^C p_{O_2}^{1/2}\right)^2} \quad (2.20)$$

Se no mecanismo proposto a adsorção de oxigênio fosse considerada como do tipo associativa o modelo resultante seria:

$$R_{reação}^{sup} = R_{reação} = \frac{k' p_F p_{O_2}}{\left(1 + K_F^C p_F + K_{O_2}^C p_{O_2}\right)^2} \quad (2.21)$$

2.3.2 – Modelos cinéticos para a reforma autotérmica

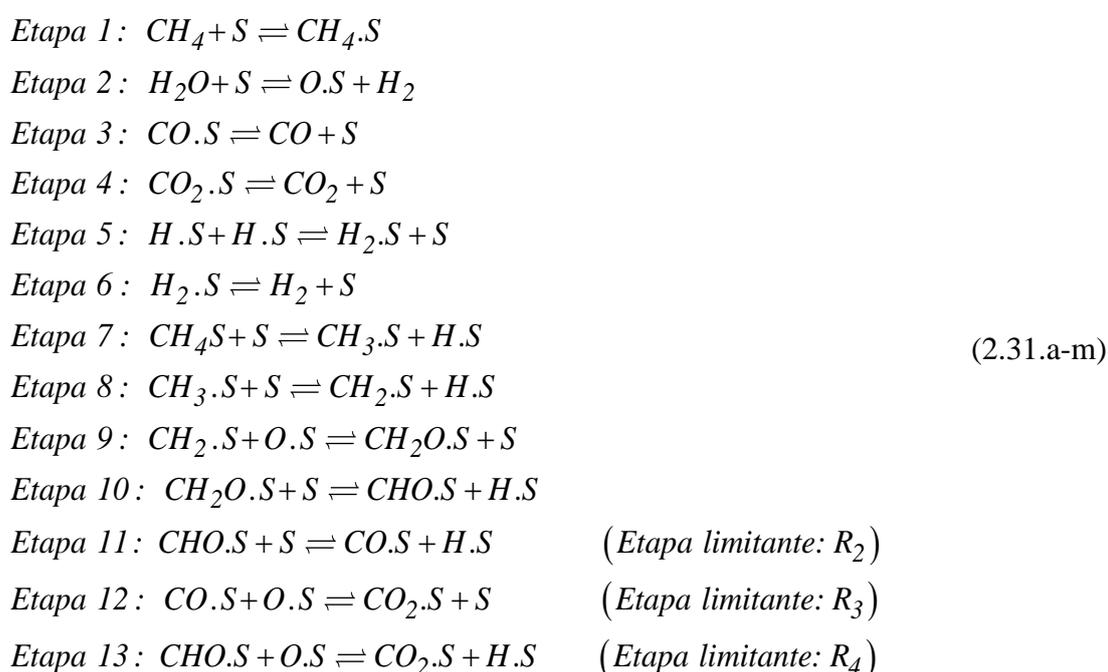
Se comparados aos diversos trabalhos experimentais que têm sido desenvolvidos nessa investigação, são poucos os artigos que estudam a modelagem e simulação da reforma autotérmica (HOANG e CHAN, 2004; CHAN *et al.*, 2005; HALABI *et al.*, 2008; SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2009; DOKMAINGAM *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2011; SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2012). Esses modelos, por sua vez são validados por dados experimentais de temperatura e concentração na saída do reator ou somente por dados de concentração, dependendo das hipóteses simplificadoras. Grande parte dos trabalhos na literatura, que envolvem a modelagem cinética, foram realizados a partir de dados experimentais de reatores industriais, portanto não apenas um modelo cinético foi utilizado, mas também equações de balanços de massa diferenciais, balanços térmicos e em alguns casos também foi considerado a perda de carga.

A Tabela 2.3 apresenta alguns modelos cinéticos utilizados na literatura. A Equação 2.22 é proveniente do modelo de Langmuir-Hinshelwood, com adsorção dissociativa do oxigênio (MA *et al.*, 1996; HOANG e CHAN, 2004). As correspondentes taxas de reação dadas pelas Equações 2.23 a 2.25 foram adotadas por XU e FROMENT (1989a). As Equações 2.26 e 2.27 foram utilizadas no trabalho de JIN *et al.* (2000). A Equação 2.28 vem de GROOTE e FROMENT (1996) e a Equação 2.29 de TOTTRUP (1976). Nas Equações 2.23 a 2.25 aparece o termo Q_r , que é dado pela Equação 2.30 e representa a adsorção de todos os componentes na superfície do catalisador.

Tabela 2.3 – Principais modelos cinéticos utilizados no processo de reforma autotérmica.

| Reação | Modelo cinético | Eq. |
|---|---|--------|
| $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ | $R_1 = \frac{k_1 p_{CH_4} (p_{O_2})^{1/2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C (p_{O_2})^{1/2}\right)^2}$ | (2.22) |
| $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ | $R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_e^2} \right) \frac{1}{Q_r^2}$ | (2.23) |
| $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | $R_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_e^3} \right) \frac{1}{Q_r^2}$ | (2.24) |
| $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ | $R_4 = \frac{k_4}{p_{H_2}^{3,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_e^4} \right) \frac{1}{Q_r^2}$ | (2.25) |
| $CH_4 + (1/2)O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ | $R_5 = \frac{k_5 p_{CH_4} (p_{O_2})^2}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C (p_{O_2})^2\right)^2}$ | (2.26) |
| $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ | $R_6 = k_6 \left(p_{CH_4} p_{CO_2} - \frac{p_{CO}^2 p_{H_2}^2}{K_e^6} \right)$ | (2.27) |
| $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ | $R_7 = k_7 \left(p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^2}{K_e^7} \right) \frac{1}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2}$ | (2.28) |
| $2CO \rightarrow C + CO_2$ | $R_8 = \frac{k_8 p_{CO}}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^2}$ | (2.29) |
| | $Q_r = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ | (2.30) |

Sendo as constantes k_i , constantes de reação, K_i constantes de adsorção, K_{e_i} as constantes de equilíbrio e o índice “i” representa o número da reação ou o componente envolvido na reação. As constantes cinéticas e suas respectivas unidades serão melhor detalhadas no Capítulo 4. Os modelos mais complexos da Tabela 2.3 e que serão utilizados neste trabalho, são dados pelas Equações 2.23 a 2.25. Esses modelos foram obtidos a partir do mecanismo proposto por XU e FROMENT (1989a), que estudaram detalhadamente a cinética da reforma a vapor em um catalisador de Ni/MgAl₂O₄, como apresentado nas Equações 2.31.a-m:



Na Tabela 2.4 tem-se outros modelos cinéticos de reações que também podem ocorrer na reforma autotérmica e foram apresentadas por CHEN *et al.* (2000). A Equação 2.32 (formação de CO a partir de C), Equação 2.33 (combustão parcial do carbono) e a Equação 2.34 (reação reversa de Boudouard).

Tabela 2.4 – Outros modelos cinéticos utilizados no processo de reforma autotérmica.

| Reação | Modelo cinético | Eq. |
|---------------------------------|----------------------------------|--------|
| $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | $R_9 = k_9 P_{H_2O}^{0,5}$ | (2.32) |
| $C + (1/2)O_2 \rightarrow CO$ | $R_{10} = k_{10} P_{O_2}^{0,5}$ | (2.33) |
| $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ | $R_{11} = k_{11} P_{CO_2}^{0,5}$ | (2.34) |

Citando apenas alguns trabalhos realizados, HOANG e CHAN (2004) utilizaram um modelo de reforma bidimensional transiente que foi desenvolvido para simular a dinâmica da conversão do reformador. O modelo abrange a cinética química baseada nas reações principais (Equações 2.22 a 2.25) e fenômenos de transferência de calor e massa no reformador preenchido por um catalisador de Ni. Todos os parâmetros cinéticos utilizados estão apresentados nas Tabelas 2.5 a 2.7 e foram obtidos por MA *et al.* (1996) e XU e FROMENT (1989a).

Tabela 2.5 – Parâmetros das constantes cinéticas (HOANG e CHAN, 2004).

| Reação | k_{oi} (kmol kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | E_{ai} (kJ kmol ⁻¹) |
|----------------|--|-----------------------------------|
| Equação (2.22) | $5,852 \times 10^{17} \text{bar}^{-1,5}$ | 204000 |
| Equação (2.23) | $4,225 \times 10^{15} \text{bar}^{0,5}$ | 240100 |
| Equação (2.24) | $1,955 \times 10^6 \text{bar}^{-1}$ | 67130 |
| Equação (2.25) | $1,020 \times 10^{15} \text{bar}^{0,5}$ | 243900 |

$$k_i = k_{oi} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)$$

Tabela 2.6 – Parâmetros das constantes de equilíbrio (HOANG e CHAN, 2004).

| Reação | K_e^i |
|----------------|---|
| Equação (2.23) | $5,75 \times 10^{12} \exp(-11476/T) (\text{bar}^2)$ |
| Equação (2.24) | $1,26 \times 10^{-2} \exp(4639/T)$ |
| Equação (2.25) | $7,24 \times 10^{10} \exp(-21646/T) (\text{bar}^2)$ |

Tabela 2.7 – Parâmetros das constantes de adsorção (HOANG e CHAN, 2004).

| Espécies | K_{oi} (bar ⁻¹) | ΔH_i (kJ kmol ⁻¹) | K_{oi}^C (bar ⁻¹) | ΔH_i^C (kJ kmol ⁻¹) |
|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|
| CH ₄ | $6,65 \times 10^{-4}$ | -38280 | | |
| CO | $8,23 \times 10^{-5}$ | -70650 | | |
| H ₂ | $6,12 \times 10^{-9}$ | -82900 | | |
| H ₂ O | $1,77 \times 10^5 \text{ bar}$ | 88680 | | |
| CH ₄ (combustão) | | | $4,02 \times 10^5$ | 103500 |
| O ₂ (combustão) | | | $5,08 \times 10^4 \text{ bar}^{0,5}$ | 66200 |

$$K_i = K_{oi} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right)$$

$$K_i^C = K_{oi}^C \exp\left(\frac{-\Delta H_i^C}{RT}\right)$$

HALABI *et al.* (2008) utilizaram um modelo unidimensional transiente considerando balanços de massa e energia tanto para a fase fluida quanto para a fase sólida e ainda a distribuição de pressão axial. Para o cálculo das taxas de reação foram utilizadas as reações compostas pelas Equações 2.23 a 2.25. Ainda utilizou-se a reação de combustão total do metano, porém com o modelo cinético dado pela Equação 2.35 em substituição à Equação 2.22. Esta equação foi obtida do ajuste de resultados experimentais em altas temperaturas, com vários modelos de Langmuir-Hinshelwood, utilizados por TRIMM e LAM (1980) no estudo da oxidação do metano em catalisadores de platina suportados em fibra de alumina porosa e não porosa.

$$R_I^* = \frac{k_{1a} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2}\right)^2} + \frac{k_{1b} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2}\right)} \quad (2.35)$$

Segundo TRIMM e LAM (1980) o primeiro termo desta equação se refere a interação entre o metano adsorvido e o oxigênio adsorvido, enquanto que o segundo diz respeito à interação entre metano adsorvido e oxigênio gasoso. Todos os parâmetros cinéticos utilizados estão apresentados nas Tabelas 2.8 a 2.10.

Tabela 2.8 – Parâmetros das constantes cinéticas (HALABI *et al.*, 2008).

| Reação | k_{oi} (kmol kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | E_{ai} (kJ kmol ⁻¹) |
|----------------|--|-----------------------------------|
| Equação (2.23) | 4,212x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 240100 |
| Equação (2.24) | 1,955x10 ⁶ bar ⁻¹ | 67130 |
| Equação (2.25) | 1,019x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 243900 |
| Equação (2.35) | 2,920x10 ⁶ bar ⁻² | 86000 |
| | 2,455x10 ⁶ bar ⁻² | 86000 |

Tabela 2.9 – Parâmetros das constantes de equilíbrio (HALABI *et al.*, 2008).

| Reação | K_e^i |
|----------------|--|
| Equação (2.23) | 1,20x10 ¹³ exp(-26830/T)(bar ²) |
| Equação (2.24) | 1,77x10 ⁻² exp(4400/T) |
| Equação (2.25) | 2,12x10 ¹¹ exp(-22430/T)(bar ²) |

Tabela 2.10 – Parâmetros das constantes de adsorção (HALABI *et al.*, 2008).

| Espécies | K_{oi} (bar ⁻¹) | ΔH_i (kJ kmol ⁻¹) | K_{oi}^C (bar ⁻¹) | ΔH_i^C (kJ kmol ⁻¹) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---|
| CH ₄ | 6,65x10 ⁻⁴ | -38280 | | |
| CO | 8,23x10 ⁻⁵ | -70650 | | |
| H ₂ | 6,12x10 ⁻⁹ | -82900 | | |
| H ₂ O | 1,77x10 ⁵ bar | 88680 | | |
| CH ₄ (combustão) | | | 1,26x10 ⁻¹ | -27300 |
| O ₂ (combustão) | | | 7,78x10 ⁻⁷ | -92800 |

SCOGNAMIGLIO *et al.* (2009) também utilizaram um modelo unidimensional transiente, com balanços de massa e entalpias. A modelagem foi para um catalisador de Ni/Al₂O₃, sendo que neste modelo foi incorporado um fator de redução que retarda a reação de reforma e shift, em relação às reações de oxidação. Para o cálculo das taxas de reação foram utilizadas as reações compostas pelas Equações 2.22 a 2.25 e todos os parâmetros cinéticos utilizados estão apresentados nas Tabelas 2.11 a 2.13.

Tabela 2.11 – Parâmetros das constantes cinéticas (SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2009).

| Reação | k_{oi} (kmol kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | E_{ai} (kJ kmol ⁻¹) |
|----------------|--|-----------------------------------|
| Equação (2.22) | 1,183x10 ³ bar ^{-1,5} | 30800 |
| Equação (2.23) | 3,257x10 ¹² bar ^{0,5} | 209500 |
| Equação (2.24) | 1,955x10 ⁶ bar ⁻¹ | 70200 |
| Equação (2.25) | 7,704x10 ⁹ bar ^{0,5} | 211500 |

Tabela 2.12 – Parâmetros das constantes de equilíbrio (SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2009).

| Reação | K_e^i |
|----------------|---|
| Equação (2.23) | $5,75 \times 10^{12} \exp(-11476/T) (\text{bar}^2)$ |
| Equação (2.24) | $1,26 \times 10^{-2} \exp(4639/T)$ |
| Equação (2.25) | $7,24 \times 10^{10} \exp(-21646/T) (\text{bar}^2)$ |

Tabela 2.13 – Parâmetros das constantes de adsorção (SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2009).

| Espécies | K_{oi} (bar ⁻¹) | ΔH_i (kJ kmol ⁻¹) | K_{oi}^C (bar ⁻¹) | ΔH_i^C (kJ kmol ⁻¹) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| CH ₄ | 1,995x10 ⁻³ | -36650 | | |
| CO | 8,11x10 ⁻⁵ | -70230 | | |
| H ₂ | 7,05x10 ⁻⁹ | -82550 | | |
| H ₂ O | 1,68x10 ⁴ bar | 85770 | | |
| CH ₄ (combustão) | | | 2,02x10 ⁻³ | -36330 |
| O ₂ (combustão) | | | 7,4x10 ⁻⁵ bar ^{0,5} | -57970 |

SOUZA *et al.* (2011) abordaram uma avaliação cinético-operacional do processo de reforma autotérmica em catalisadores de níquel suportados em γ -alumina. Utilizaram um modelo permanente e independente das coordenadas espaciais. A sequência das reações é apresentada na Tabela 2.14, juntamente com seus respectivos modelos cinéticos, e um diagrama das reações sugeridas é observado na Figura 2.4. Na maioria das reações utilizadas considerou-se apenas um sentido da reação, com exceção da reação de craqueamento do metano. Os modelos cinéticos apresentados são ligeiramente mais simples, porém foi considerado um número maior de reações.

Tabela 2.14 – Reações e modelos cinéticos propostos por SOUZA *et al.* (2011).

| Reação | Modelo cinético | Eq. |
|---|--|--------|
| $CH_4 + (1/2)O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ | $R_{12} = \frac{k_{12}K_{CH_4}^C p_{CH_4} (K_{O_2}^C p_{O_2})^2}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + (K_{O_2}^C p_{O_2})^2\right)^2}$ | (2.36) |
| $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ | $R_{13} = \frac{k_{13}}{p_{H_2}^{3,5}} \frac{(p_{CH_4} p_{H_2O}^2)}{\left(1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2}$ | (2.37) |
| $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ | $R_{14} = k_{14} p_{H_2} p_{CO_2}$ | (2.38) |
| $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ | $R_{15} = \frac{k_{15} K_{CH_4} p_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} p_{CH_4}}$ | (2.39) |
| $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ | $R_{16} = k_{16} p_{CO_2}^{0,5}$ | (2.40) |
| $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | $R_{17} = k_{17} p_{O_2}$ | (2.41) |

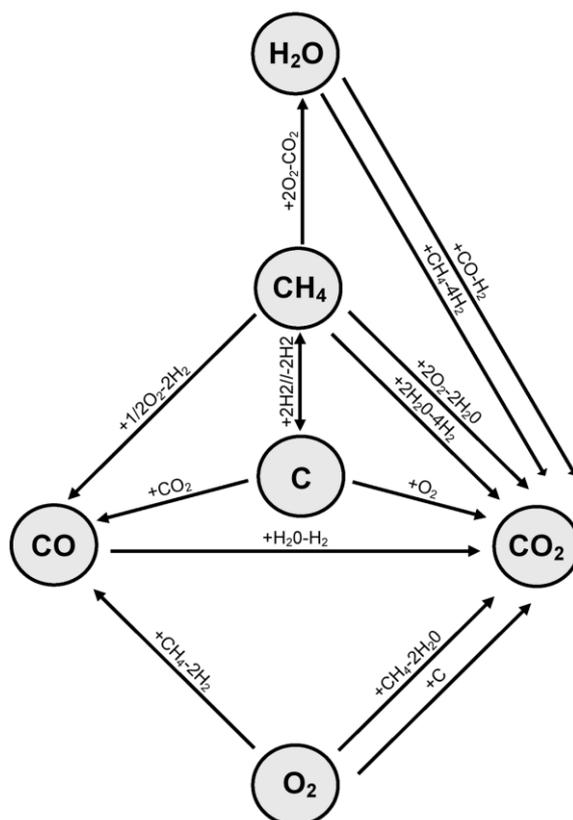


Figura 2.4 – Diagrama das reações propostas. Fonte: SOUZA *et al.* (2011)

Os parâmetros cinéticos utilizados por SOUZA *et al.* (2011) estão apresentados nas Tabelas 2.15 e 2.16, ressaltando que neste caso não há constantes de equilíbrio envolvidas nas reações, pois como os autores consideraram um número maior de reações no mecanismo, a complexidade do modelo seria muito maior caso fosse considerada a reversibilidade, sobretudo na quantidade de parâmetros a serem estimados.

Tabela 2.15 – Parâmetros das constantes cinéticas (SOUZA *et al.*, 2011).

| Reação | k_{oi} (kmol kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | E_{ai} (kJ kmol ⁻¹) |
|----------------|--|-----------------------------------|
| Equação (2.36) | $1,778 \times 10^7$ | 167970 |
| Equação (2.37) | $8,496 \times 10^{11} \text{bar}^{0,5}$ | 243900 |
| Equação (2.38) | $3,852 \times 10^{-1} \text{bar}^{-2}$ | 67130 |
| Equação (2.39) | $4,608 \times 10^4$ | 88250 |
| Equação (2.40) | $14,688 \times 10^{-1} \text{bar}^{-0,5}$ | 149260 |
| Equação (2.41) | $17,064 \times 10^{-2} \text{bar}^{-1}$ | 66220 |

Tabela 2.16 – Parâmetros das constantes de adsorção (SOUZA *et al.*, 2011).

| Espécies | K_{oi} (bar ⁻¹) | ΔH_i (kJ kmol ⁻¹) | K_{oi}^C (bar ⁻¹) | ΔH_i^C (kJ kmol ⁻¹) |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| CH ₄ | 6,65x10 ⁻⁴ | -38280 | | |
| H ₂ O | 1,77x10 ⁵ bar | 88680 | | |
| CH ₄ (combustão) | | | 4,02x10 ⁵ | 103500 |
| O ₂ (combustão) | | | 5,08x10 ⁴ bar ^{0,5} | 66200 |

No que diz respeito à estimativa de parâmetros, grande parte dos trabalhos citados utiliza a minimização da soma dos quadrados residuais, dos resultados experimentais e dos previstos nos modelos cinéticos. Embora muito popular e útil em muitas situações, a minimização da norma de mínimos quadrados não é uma estimativa Bayesiana (ORLANDE *et al.*, 2008a). Segundo FEELEY *et al.* (2006) o método dos mínimos quadrados não fornece uma descrição significativa da incerteza dos parâmetros ou de possíveis modelos concorrentes, o que pode ser superado quando se utiliza a inferência Bayesiana.

A inferência Bayesiana supera as limitações de uma abordagem de ajuste por mínimos quadrados, fornecendo um método eficiente para unir dados experimentais disponíveis com conhecimento a priori, para produzir uma descrição mais completa das incertezas do modelo e do parâmetro. A aplicação da inferência Bayesiana em um modelo cinético, no entanto, apresenta um desafio computacional significativo. A diferença é que um modelo na análise Bayesiana é baseado em um modelo de probabilidades condicionadas aos dados disponíveis, ou seja, um modelo de densidade de probabilidades a posteriori (GALAGALI e MARZOUK, 2015). Os métodos Bayesianos tem sido pouco utilizados para, efetivamente, estimar parâmetros cinéticos quando se trata do processo de reforma do metano, mas especificamente da reforma autotérmica. Porém já possuem algumas aplicações em cinética, quando se trata de modelos de combustão, sistemas biológicos, reforma a vapor e reforma a seco do metano (GALAGALI e MARZOUK, 2015; BRAMAN *et al.*, 2013; VYSHEMIRSKY e GIROLAMI, 2008; VYSHEMIRSKY *et al.*, 2006; WILLKINSON, 2011; XU *et al.*, 2010; ZECHNER *et al.*, 2014).

2.4 – O MERCÚRIO

O mercúrio era chamado pelos gregos de *Hidragiro*, palavra composta significando água (*hydro*) mais prata (*árgiros*) e é conhecido desde a Idade Média (AZEVEDO, 2003). É um metal que possui uma estreita relação com a humanidade. Durante muito tempo, foi altamente recomendado para o tratamento de várias doenças. No entanto, a descoberta dos seus efeitos tóxicos, o tornaram uma preocupação mundial. Vários casos de contaminação foram relatados e o mais conhecido é o da cidade de Minamata (Japão). Os habitantes de Minamata apresentaram sintomas da contaminação por metilmercúrio (metil-Hg), tais como disfunção neuronal e danos nos sistemas nervoso central (SOUZA e SANTANA, 2013).

O mercúrio ocorre naturalmente na crosta terrestre (LEE *et al.*, 2009) e pode ser encontrado nas formas inorgânica, orgânica, no estado sólido, dissolvido e na fase gasosa. Por conta disso, seu ciclo biogeoquímico, envolve processos que ocorrem tanto no solo, na água quanto na atmosfera (TINÔCO *et al.*, 2010). O mercúrio na forma metálica é volatilizado lentamente quando submetido à temperatura ambiente (LEE *et al.*, 2009) e seu vapor é estável na atmosfera, podendo ser transportado em escala global, afetando áreas remotas naturais longe de fontes pontuais de contaminação (LACERDA e MALM, 2008). Nas últimas décadas o mercúrio tem sido bastante usado em diversos processos e inseridos em produtos em constante contato com o ser humano, expondo-o a contaminação em baixo ou alto níveis de concentração (SYVERSEN e KAUR, 2012).

2.4.1 – Contaminação e ciclo ambiental do mercúrio

Devido à sua alta volatilidade, toxicidade, bioacumulação no meio ambiente e impacto na saúde neurológica, o mercúrio é uma das principais preocupações entre os metais tóxicos presentes no ar (CAMARGO *et al.*, 2014). Além disso, o Hg associado ao petróleo e gás natural tem um impacto negativo direto nos processos, incluindo degradação de equipamentos, geração de resíduos tóxicos, aumento do risco à saúde e segurança dos trabalhadores e envenenamento de catalisadores (ABBAS *et al.*, 2016).

O mercúrio pode ser extremamente corrosivo, causando danos destrutivos a equipamentos industriais, particularmente trocadores de calor de alumínio (WILHELM, 2009). Um exemplo, foi uma explosão em 1973 na planta de gás natural liquefeito Skikda, na Argélia, que gerou 27 mortes e prejuízos financeiros de 1 bilhão de dólares, devido à uma falha catastrófica de um trocador de calor de alumínio, através da reação com contaminantes de mercúrio (KINNEY, 1975).

O mercúrio é liberado para o meio ambiente a partir de fontes e processos naturais e também como resultado de atividades humanas. Uma vez emitido para o meio ambiente, o mercúrio circula entre o ar, a terra e a água até que seja eventualmente removido do sistema por meio do enterramento em sedimentos oceânicos profundos ou sedimentos de lagos e por aprisionamento em compostos minerais estáveis. Especialmente na sua forma gasosa, o mercúrio pode ser transportado por longas distâncias da sua fonte de origem, sendo então considerado um poluente global. O metilmercúrio, a forma mais tóxica e bioacumulativa de mercúrio, que apresenta o maior risco para a saúde humana e animal, é formado principalmente em ambientes aquáticos através de processos microbianos (UNEP, 2013). A Figura 2.5 apresenta o ciclo global de emissão e reemissão de mercúrio no meio ambiente, bem como as quantidades, em toneladas, calculadas com auxílio de modelos de transporte.

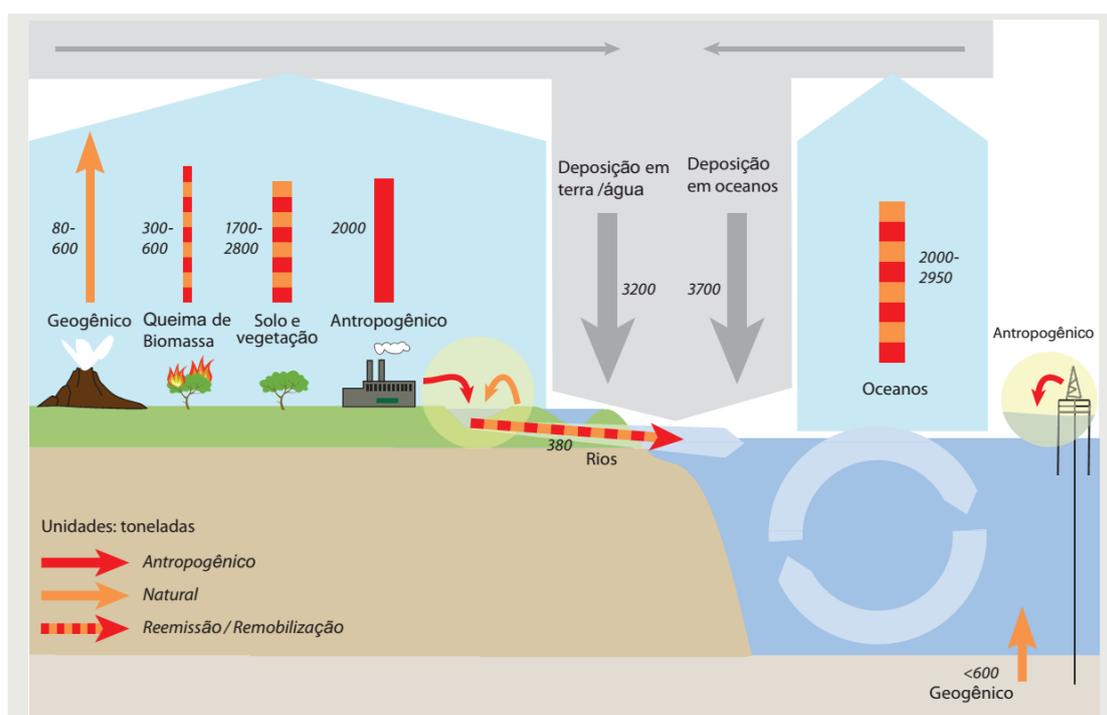


Figura 2.5 – Ciclo global do mercúrio. Fonte: Adaptado de UNEP (2013).

2.4.2 – Fontes de emissão

Apesar do mercúrio ser um elemento que ocorre naturalmente no meio ambiente, muitos processos industriais, como combustão de carvão, incineração de resíduos hospitalares, combustão de lixo urbano, mineração de ouro e certas operações de fabricação de produtos químicos, aumentaram a quantidade de mercúrio liberada na atmosfera. O que acontece com o mercúrio depois de ser emitido depende de vários fatores, tais como: a forma que o mercúrio é emitido, a localização das fontes de emissão, o terreno circundante e o clima. Dependendo desses fatores, o mercúrio atmosférico pode ser transportado por uma série de distâncias antes de ser depositado, resultando potencialmente em deposição em escala local, regional, continental ou global (SEIGNEUR *et al.*, 2004).

Além das fontes de emissão atmosféricas existem outras atividades humanas que também emitem mercúrio para água: mineração e plantas de tratamento de efluentes líquidos de processos produtivos que ainda utilizam o mercúrio, a despeito dos riscos, tais como indústrias de cloro-álcalis e de amálgamas dentários. Há também a emissão e contaminação da terra: atividades de mineração/purificação de metais (ouro e zinco). A utilização do mercúrio em produtos odontológicos, produtos agrícolas, lâmpadas, baterias e tintas também são uma fonte considerável de mercúrio para o meio ambiente (U.S. EPA, 2006).

2.5 – TECNOLOGIAS PARA A REMOÇÃO DE MERCÚRIO DE CORRENTES GASOSAS

O Hg^0 é a principal forma emitida para a atmosfera, e neste caso o processo mais comum na literatura para a sua remoção é através da adsorção. LEE *et al.* (2006) desenvolveram um adsorvente à base de carbono, usando coque de petróleo, para a remoção de mercúrio em fase gasosa, como uma alternativa ao carvão ativado comercial. Neste estudo foi utilizado o enxofre da superfície do coque de petróleo para remoção do mercúrio, obtendo-se excelentes resultados na remoção.

LING *et al.* (2014) utilizaram o ZnO como adsorvente, no qual o Cl₂ foi a espécie química responsável por oxidar o Hg⁰, formando então o HgCl₂. Foi estudado o mecanismo de adsorção e observou-se que o HgCl₂ é facilmente formado através dos mecanismos Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood, enquanto que o mecanismo de Marte-Maessen é desfavorável, pois é necessária uma alta energia de ativação.

CAMARGO *et al.* (2014) investigaram o uso de hidroxiapatitas modificadas com sulfetos metálicos como adsorventes de Hg⁰, obtendo resultados promissores em relação à eficiência destes adsorventes tanto para remoção quanto para estabilização deste poluente.

Com o intuito de melhorar o processo de adsorção, outras técnicas foram desenvolvidas como a de oxidação, a exemplo do TiO₂ irradiado pela luz ultravioleta. PITONIAK *et al.* (2005) desenvolveram um novo nanocompósito que combina a elevada área superficial da sílica, com as propriedades fotocatalíticas do titânio, para melhorar a capacidade de adsorção do mercúrio.

ABBAS *et al.* (2016), utilizaram um técnica úmida, na qual o carvão ativado foi usado como substituto à sílica, por ser mais econômico, como um suporte sólido para quatro líquidos iônicos e testados na remoção gasosa de Hg⁰. Uma investigação das interações moleculares também foi realizada, através de simulações para analisar os efeitos das variações estruturais nos líquidos iônicos nesse processo de adsorção.

Um esquema de outras tecnologias que também podem ser empregadas nesse processo, assim como, materiais utilizados e especificidades, pode ser observado na Figura 2.6.

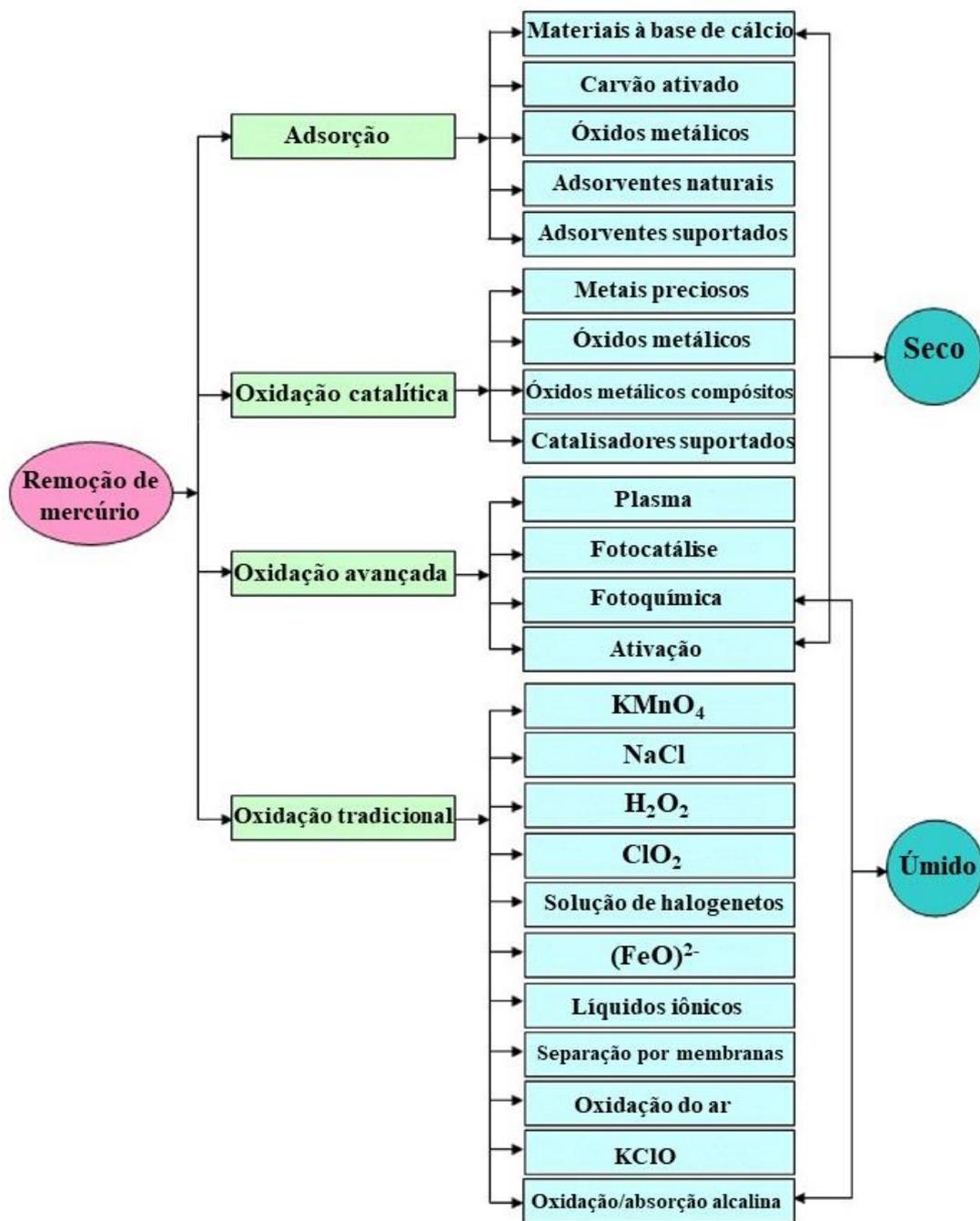


Figura 2.6 – Tecnologias para remoção de Hg^0 de gases de combustão. Fonte: Adaptado de LIU e ADEWUYI (2016).

2.5.1 – Adsorção em leito fixo

Grande parte dos métodos atuais para a remoção de mercúrio do gás natural e hidrocarbonetos líquidos usam leitos fixos preenchidos por materiais adsorventes. O gás ou líquido flui através do leito e o mercúrio reage na superfície da matriz sólida por

afinidade com o material adsorvente e fica retido no leito, enquanto que o gás efluente ou hidrocarboneto líquido é livre de mercúrio. Em uma adsorção em coluna de leito fixo, os efeitos da altura do leito, vazão e concentração inicial de mercúrio podem ser investigados através de modelos matemáticos que representem a dinâmica do processo. Nesses modelos é possível acompanhar a concentração de mercúrio na saída do leito, em função do tempo, e compará-la com a concentração de entrada, com a chamada curva de ruptura (*breakthrough*).

Segundo CAMARGO (2017), as informações sobre o comportamento dinâmico de remoção de mercúrio pelos adsorventes em diferentes condições operacionais são importantes na elucidação dos mecanismos de remoção. Além disso, podem ser utilizadas na comparação entre adsorventes.

Através da curva de ruptura pode-se calcular a capacidade máxima de adsorção de mercúrio, dada pela seguinte equação:

$$q_{\max} = F.C_0 \left[\int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \right] \quad (2.42)$$

em que: a área acima da curva de ruptura representa a massa total de mercúrio adsorvida (q_{\max}), F é a vazão de entrada do gás, t_s é o tempo de saturação do leito, C_0 é a concentração de entrada de mercúrio e C a concentração de mercúrio na saída do leito.

No que diz respeito às diferenças existentes nos sistemas de adsorção e na sua modelagem, RUTHVEN (1984) comenta que essas diferenças estão relacionadas basicamente às variações nos fenômenos interfaciais, ou seja, na forma da relação de equilíbrio e na complexidade do sistema. As relações de equilíbrio são descritas pelas isotermas de adsorção e por modelos cinéticos, que governam a transferência de massa. A complexidade do sistema, pode ser analisada em termos de qual o tipo de processo dinâmico que está sendo estudado, bem como suas características intrínsecas, por exemplo, se o processo pode ser considerado isotérmico e qual a concentração de adsorbato na corrente.

2.6 – INFERÊNCIA ESTATÍSTICA E MÉTODOS BAYESIANOS

Um modelo é uma representação teórica de um fenômeno real, e determinar se esse modelo consegue descrever satisfatoriamente tal fenômeno é um problema básico da engenharia e da ciência de maneira geral. Para se conceber um modelo, várias hipóteses são propostas, porém deve-se verificar diversos cenários, como por exemplo, se o modelo condiz com a física do problema, se ele precisar ser alterado e de que forma isso se dará, se novos parâmetros precisam ser inseridos e caso se tenha disponível mais de um modelo, deve-se observar qual a melhor alternativa.

Neste cenário, os métodos Bayesianos podem se apresentar como uma alternativa na estimativa de parâmetros cinéticos, estimativa de variáveis de estado (concentração, taxas, temperaturas, etc), seleção de modelos que melhor representem determinado fenômeno, além de também ser aplicado em modelos diferenciais de transporte de massa em sistemas reativos, em geral. Portanto, deve-se conhecer os fundamentos estatísticos que regem estes métodos.

2.6.1 - Inferência estatística

Inferência estatística é a teoria, o uso de métodos e a prática de se obter respostas sobre parâmetros analisados e a significância de relações estatísticas. De forma mais concisa, é definida como o processo de usar informações em uma amostra para se obter conclusões a respeito da população da qual a amostra faz parte (BARTOLUCCI e SCRUCICA, 2010).

YOUNG e SMITH (2005) assim identificam três principais tipos de inferência: estimativa pontual, estimativa de intervalo de confiança e teste de hipóteses. Na estimativa pontual, um único valor dos dados é computado e utilizado como estimativa de um parâmetro. Em uma estimativa do intervalo de confiança, um conjunto de valores é dado, o qual apresenta uma probabilidade de incluir o verdadeiro, porém desconhecido, valor do parâmetro desejado. Por fim, o teste de hipóteses busca avaliar dentre hipóteses específicas, se alguma destas é suportada pelo conjunto de dados.

2.6.2 – Teorias da inferência estatística

Há em tese duas principais teorias, ou paradigmas, na inferência estatística: Frequentista e Bayesiana (EFRON e HASTIE, 2016). Além destas, YOUNG e SMITH (2005) também escreveram a respeito da abordagem Fisheriana. Tais teorias diferem entre si quanto à abordagem à probabilidade. JIANG *et al.* (2013) frisam uma diferença notável entre os métodos clássico e Bayesiano, sobretudo no que diz respeito ao teste de hipóteses. O teste de hipóteses clássico é um método estatístico bem desenvolvido para rejeitar um modelo baseado em erros estatísticos. Já a abordagem Bayesiana foca na aceitação do modelo. A Figura 2.7, de EFRON (1998), apresenta uma breve relação entre os paradigmas da inferência estatística e tópicos de interesse.

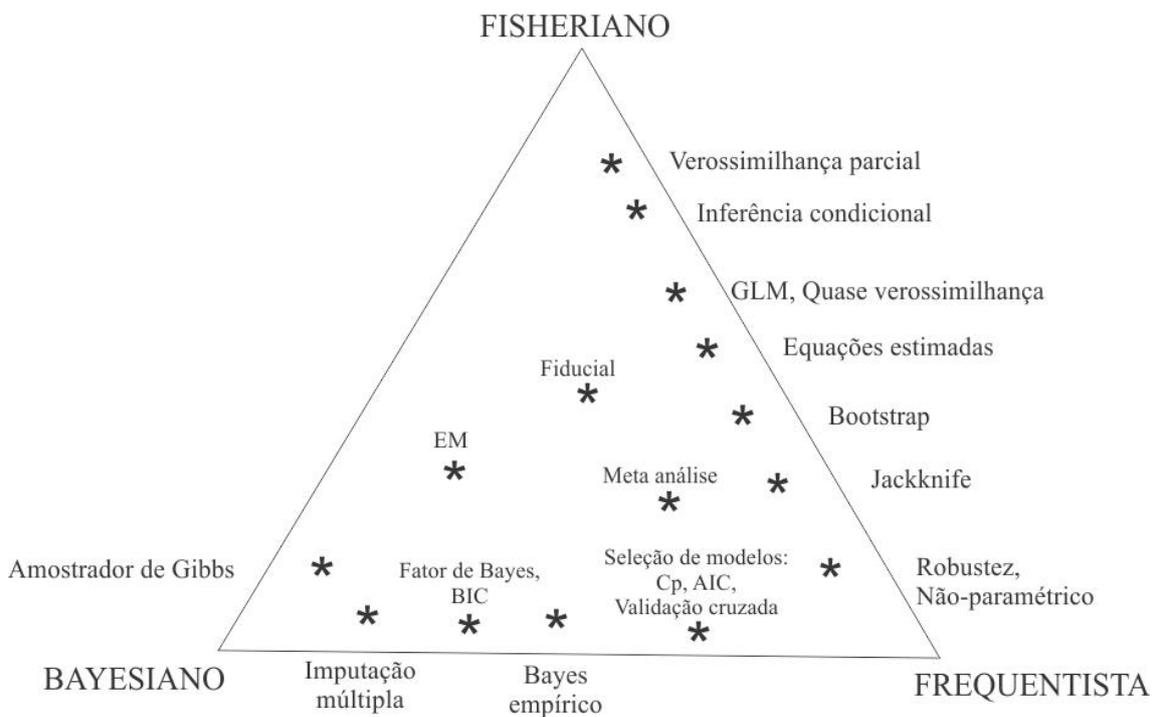


Figura 2.7 – Paradigmas de inferência. Fonte: EFRON (1998).

Na teoria Fisheriana o foco está no conceito de verossimilhança e, de forma associada, o princípio de verossimilhança máxima. Em essência, a verossimilhança mede a probabilidade assumida por diferentes valores de um parâmetro P , sob uma reprodução hipotética de um experimento, para uma nova observação do conjunto de

dados verdadeiro. De maneira mais formal, a verossimilhança em dois valores diferentes do parâmetro P , compara a legitimidade de se observar os dados sob os modelos definidos pelos dois valores de P . Outro elemento fundamental na teoria de Fisher é que a inferência, para apresentar o máximo de relevância possível, deve ser feita de maneira condicional a tudo que é conhecido e não-informativo a respeito do parâmetro P (YOUNG e SMITH, 2005). Os trabalhos de Fisher revolucionaram o pensamento estatístico com a introdução também de conceitos como suficiência, eficiência e parâmetros estatísticos (FIENBERG, 2006).

Em uma análise estatística frequentista, ou clássica, o parâmetro de um modelo de probabilidade é considerado uma quantidade desconhecida, porém não aleatória, e apenas a informação contida nos dados observados é relevante para qualquer inferência (SINHARAY, 2010). Frequentistas, de acordo com SAMANIEGO (2010), quando confrontados com o problema de estimar um parâmetro, comumente selecionam entre duas abordagens: otimização relativa a um critério, baseado em risco, para uma amostra de tamanho fixo; ou uma otimização relativa a alguma medida assintótica de performance.

A estatística Bayesiana oferece a base teórica para se combinar informações experimentais e extra-experimentais sobre o fenômeno estudado. Consequentemente, procedimentos Bayesianos para inferência de um parâmetro desconhecido consideram informações na chamada distribuição de probabilidade a priori e dados experimentais (verossimilhança) (GUTTI *et al.*, 2014). Métodos Bayesianos quantificam a informação a priori em termos de uma distribuição. Após a obtenção de dados, essa distribuição é atualizada de maneira condicional aos dados observados. Esta é então chamada de distribuição de probabilidade a posteriori e é usada então para realizar inferências. Uma vantagem dos métodos Bayesianos é a incorporação das informações a priori de maneira natural (SHAW *et al.*, 2012).

KHALID e GLAS (2016) descrevem pelo menos três formas de confirmar um modelo na estatística Bayesiana. O primeiro método é examinando a sensibilidade das inferências para mudanças razoáveis na distribuição de probabilidade a priori e na verossimilhança. A segunda forma é verificar se as inferências posteriores são admissíveis, dado o contexto do modelo. Por fim, verificar se o modelo se ajusta aos dados.

2.6.3 – Comparação e contraste

Os métodos Bayesianos e clássicos (frequentistas) geralmente levam ao mesmo resultado quando nenhuma informação externa, além dos dados e do modelo, é introduzida na análise (BABU, 2002). GUTTI *et al.* (2014) e KOKOLAKIS (2010) frisam que essa discrepância entre resultados obtidos pelos métodos tende a desaparecer conforme a amostragem é aprimorada. EBERLY e LOUIS (2004) complementam com a afirmação de que a vantagem do método Bayesiano existe quando a distribuição de probabilidade a priori assumida possui um baixo nível de incerteza, caso contrário, a inferência frequentista pode se sobrepor em eficiência. Porém isso nem sempre ocorre, pois caso as medidas experimentais possuam um baixo nível de incerteza a verossimilhança pode compensar uma distribuição de probabilidade a priori com elevado nível de incerteza. Essa discrepância de resultados também é objeto de estudo de FRASER e REID (2002).

Ambos os métodos utilizam funções de verossimilhança em suas abordagens. A abordagem clássica trata um determinado parâmetro P como fixo, porém desconhecido, e estimativas baseadas em amostragem de P , designadas \hat{P} , são tratados como aleatórias. A função de verossimilhança é então usada para comparar a amostragem estimada observada com outros possíveis resultados. De forma diferente, a inferência Bayesiana tem o parâmetro \hat{P} como fixo, condicionado aos dados observados e P tratado como aleatório. O interesse é realizar afirmações de probabilidade a posteriori, uma vez que os dados já foram observados, a respeito de P (WITHERS, 2002).

A vantagem da abordagem Bayesiana, particularmente quando realizada pelo método de Monte Carlo via Cadeias de Markov é a facilidade de cálculo da distribuição de probabilidade a posteriori (KHALID e GLAS, 2016).

2.6.4 – Inferência Bayesiana

Destaca-se então, entre os paradigmas da inferência estatística, o método Bayesiano. Com o avanço da computação, esta abordagem se torna cada vez mais utilizada em meios científicos. Além disso, BERGER (1985) traz uma série de argumentos para dar suporte à análise Bayesiana, dentre estes: importantes informações

podem estar disponíveis a priori; incertezas devem ser tratadas de maneira probabilística; o ponto de vista condicional; vantagens operacionais da abordagem Bayesiana.

2.6.4.1 – Teorema de Bayes

Dado um conjunto de medidas \mathbf{Y} e um vetor de parâmetros desconhecidos \mathbf{P} , comumente em sua forma de distribuição de probabilidade, $\pi(\mathbf{Y}/\mathbf{P})$, admite-se que tanto o conjunto \mathbf{Y} quanto o conjunto \mathbf{P} são aleatórios, sendo então a distribuição a priori $\pi(\mathbf{P}/h)$, em que h é um vetor de hiperparâmetros, ou seja, são os parâmetros indexadores da família de distribuições de probabilidade a priori e são chamados assim para distingui-los dos parâmetros de interesse. O Teorema de Bayes então, inferindo em relação a \mathbf{P} , tem a distribuição a posteriori matematicamente descrita por (BAYES, 1763; BOX e TIÃO, 1973; CARLIN e LOUIS, 2000):

$$\pi(\mathbf{P}/\mathbf{Y}, h) = \frac{\pi(\mathbf{Y}, \mathbf{P}/h)\pi(\mathbf{P}/h)}{\pi(\mathbf{Y}/h)} = \frac{\pi(\mathbf{Y}, \mathbf{P}/h)\pi(\mathbf{P}/h)}{\int \pi(\mathbf{Y}, \mathbf{u}/h) du} = \frac{\pi(\mathbf{Y}, \mathbf{P}/h)\pi(\mathbf{P}/h)}{\int \pi(\mathbf{Y}/\mathbf{u})\pi(\mathbf{u}/h) du} \quad (2.43)$$

Há dois elementos na Equação 2.43: a função de verossimilhança, $\pi(\mathbf{Y}/\mathbf{P}, h)$, e a distribuição de probabilidade a priori $\pi(\mathbf{P}/h)$. A verossimilhança representa a probabilidade de um parâmetro \mathbf{P} inferido antes da observação dos dados \mathbf{Y} . Ambas são dependentes de h . O denominador, $\pi(\mathbf{Y}/h)$, é uma constante de normalização que certifica que o lado direito da equação seja integrado sobre o espaço do parâmetro (WAKEFIELD, 2013). O termo $\pi(\mathbf{Y}/h)$ também pode ser chamado de densidade de probabilidade marginal das medidas.

À esta equação é dado o nome de Teorema de Bayes e embora haja uma importância crucial, por conveniência de notação, pode-se suprimir a dependência de h e portanto, a Equação 2.43 pode ser reescrita como:

$$\pi(\mathbf{P} / \mathbf{Y}) = \frac{\pi(\mathbf{Y} / \mathbf{P})\pi(\mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (2.44)$$

Matematicamente, o Teorema de Bayes é apenas uma afirmação da probabilidade condicional. As dificuldades dizem respeito ao significado de probabilidade e a escolha e necessidades da distribuição de probabilidade a priori (BOX e TIAO, 1973).

2.6.4.2 – Distribuição de probabilidade a priori

Elemento crucial para a eficiência da análise Bayesiana, a distribuição de probabilidade a priori deve ser robusta e sua seleção rigorosa, visto que influencia diretamente os resultados da distribuição a posteriori de onde a inferência será tomada. Há diversos tipos de distribuição a priori a serem pensadas e avaliadas quanto ao estudo em andamento. Hierárquicas, Não Informativas, Informativas, Subjetivas, Conjugadas são algumas das formas discutidas na literatura. De acordo com GELMAN *et al.* (2009), é geralmente prático se iniciar com uma distribuição a priori simples, relativamente não informativa, do parâmetro \mathbf{P} e procurar adicionar mais informações caso a variação na distribuição a posteriori ainda permaneça elevada. Em respeito à escolha da distribuição de probabilidade a priori, uma observação importante é que para todo parâmetro \mathbf{P} , para o qual $\pi(\mathbf{P}) = 0$, necessariamente $\pi(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = 0$, independente de qualquer realização dos dados observados, o que pode ser facilmente notado na Equação 2.44. Isso claramente ilustra que um grande cuidado deve ser tomado, quando se precisa excluir partes do espaço dos parâmetros da distribuição de probabilidade a priori (WAKEFIELD, 2013).

2.6.4.3 – Distribuição de probabilidade a posteriori

Uma análise Bayesiana se faz combinando as informações a priori e os dados disponíveis no que é conhecido como distribuição de probabilidade a posteriori de um parâmetro \mathbf{P} em um conjunto de dados, o qual é utilizado para todas as inferências (BERGER, 1985; YOUNG e SMITH, 2005).

Uma maneira comum de se expressar e se entender a distribuição de probabilidade a posteriori é, com base no Teorema de Bayes:

$$\pi(\mathbf{P}/\mathbf{Y}) \propto \pi(\mathbf{Y}/\mathbf{P}) \times \pi(\mathbf{P}) \quad (2.45)$$

O que o Teorema de Bayes nos diz é que a distribuição de probabilidade a posteriori de \mathbf{P} ao conjunto de dados, \mathbf{Y} , é proporcional ao produto da distribuição de probabilidade a priori de \mathbf{P} ao conjunto \mathbf{Y} , e a verossimilhança de \mathbf{P} dado o conjunto \mathbf{Y} (BOX e TIAO, 1973). Ou, como descreve THIJSEN (2014) de forma mais clara, a abordagem para obtenção da distribuição de probabilidade a posteriori se dá em três passos:

- i) A formulação da distribuição para um parâmetro desconhecido (a priori);
- ii) A formulação da distribuição da amostra, de forma condicional ao parâmetro (verossimilhança);
- iii) O uso do Teorema de Bayes para combinar a distribuição a priori e a verossimilhança em uma nova distribuição, para o parâmetro desconhecido, condicional aos dados (a posteriori).

2.6.5 – Método de Monte Carlo via cadeias de Markov e inferência Bayesiana

A determinação da distribuição de probabilidade a posteriori foi durante muito tempo um impedimento no uso da estatística Bayesiana. O avanço dos métodos computacionais permitiu que a inferência Bayesiana expandisse suas aplicabilidades. Dentre os métodos se destaca o Monte Carlo via Cadeias de Markov, conhecido simplesmente por MCMC.

CARLIN e LOUIS (2000) destacam o uso do método Monte Carlo para integração como consequência do mesmo resultar em informações mais completas e a facilidade de se programar mesmo para modelos de maiores dimensões. WAKEFIELD (2013), GELMAN *et al.* (2009) e CARLIN e LOUIS (2000) descrevem alguns dos

algoritmos mais utilizados para a definição das cadeias de Markov e que são adequados para inferência Bayesiana como por exemplo o Metropolis, o Metropolis–Hastings, o Gibbs-Sampler e os híbridos.

A ideia fundamental do método MCMC consiste na construção de uma cadeia de Markov sobre o espaço paramétrico, com uma distribuição invariante da distribuição a posteriori de interesse. A ideia chave é que, na presença de uma distribuição invariante, há a possibilidade de se avaliar, em longo prazo, médias de realizações da cadeia. Isso é crucial para a inferência Bayesiana pois permite o cálculo de quantidades e valores de interesse como médias e medianas a posteriori (WAKEFIELD, 2013). O MCMC é essencialmente a integração do método de Monte Carlo (método não iterativo) usando cadeias de Markov, transformando então em um método iterativo, onde uma cadeia de amostras é gerada e analisada no tempo. As ideias teóricas mais relevantes do MCMC, bem como o seu algoritmo de implementação serão melhor detalhados no Capítulo 4.

2.7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; BAK HANSEN, J. H.; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; SEIER CHRISTENSEN, P.; STUP NIELSEN, C.; WINTER MADSEN, S. E. L.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R., Technologies for Large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 379-387, 2001.

ABBAS, T.; GONFA, G.; LETHESH, K. C.; MUTALIB, M. I. A.; ABAI, M.; CHEUN, K. Y.; KHAN, E., Mercury capture from natural gas by carbon supported ionic liquids: Synthesis, evaluation and molecular mechanism. **Fuel**, v. 177, p. 296-303, 2016.

ALVARADO, P. V. T., 2016, **Catalisadores a base de perovskitas duplas de níquel para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ARAÚJO, A. S., 2006, **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil.

ARBAG, H.; YASYERLI, S.; YASYERLI, N.; DOGU G., Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. **Int J Hydrogen Energy**, v. 35, p. 2296-2304, 2010.

ARMOR, J. N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, p. 159-176, 1999.

AZEVEDO, F. A., **Toxicologia do Mercúrio**. São Paulo, RiMa Editora e Intertox, 2003.

BABU, G. J. Bayesian and frequentist approaches. In: ASTRONOMICAL DATA ANALYSIS, 2002, Cargèse, Corsica. Online Proceedings. Disponível em <<http://ada7.cosmostat.org/proceedings.php>>. Acesso em: 05 de Dezembro de 2017.

BARTOLUCCI, F.; SCRUCCA, L., Point Estimation Methods with Applications to Item Response Theory Models. In: PETERSON, P; BAKER, E; MCGAW, B. **INTERNATIONAL ENCYCLOPEDIA OF EDUCATION**. 3 ed. Elsevier Science, 2010.

BERGER, J. O., **Statistical Decision Theory and Bayesian Analysis**. 2ed. New York: Springer-Verlag, 1985. (Springer Series in Statistics).

BAYES, T., An essay towards solving a problem in the doctrine of chances. **Philos. Trans. Roy. Soc. London**, v. 53, p. 370-418, 1763.

BOX, G. E. P.; TIAO, G. C., **Bayesian Inference in Statistical Analysis**. Reading, MA: Addison-Wesley, 1973.

BRAMAN, K.; OLIVER, T. A.; RAMAN, V., Bayesian analysis of syngas chemistry models. **Combust. Theory Model**, v. 17, n 5, p. 858–887, 2013.

CAMARGO, C. L. M., 2017, **Estudo em múltiplas escalas da adsorção de mercúrio elementar gasoso em adsorventes com base em hidroxiapatita**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAMARGO, C. L. M.; RESENDE, N. S.; OLIVEIRA, A. G.; SALIM, V. M. M.; TAVARES, F. W., Investigation of adsorption-enhanced reaction process of mercury removal from simulated natural gas by mathematical modeling. **Fuel**, v. 129, p. 129-137, 2014.

CARLIN, B. P.; LOUIS, THOMAS, A. L., **Bayes and Empirical Bayes Methods for Data Analysis**. 2 ed. New York: Chapman & Hall, 2000. (Texts in Statistical Science Series).

CHAN, S. H.; HOANG, D. L.; DING, O. L., Transient performance of an autothermal reformer-A 2D modeling approach. **Int. J. Heat Mass Tran.**, v. 48, p. 4205-4214, 2005.

CHEN, C.; HORIO, M.; KOJIMA, T., Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. Part I: modeling of coal gasification in an entrained flow gasifier. **Chem. Eng. Sci.**, v. 55, p. 3861–3874, 2000.

CHOUDHARY, V. R.; BANERJEE, S.; RAJPUT, A. M., Hydrogen from stepwise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst. **Appl Catal A: General**, v. 234, p. 259-270, 2002.

CHRISTENSEN, K. O.; CHEN, D.; LØDENG, R.; HOLMEN, A., Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming. **Appl. Catal. A: General**, v. 314, p. 9-22, 2006.

CONTE, M.; IACOBAZZI, A.; ROCHETTI, M.; VELLONE, R., Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives. **Journal Power Sources**, v. 100, p. 171, 2001.

DESHMUKH, S. R.; VLACHOS, D. G., A reduced mechanism for methane and one-step rate expressions for fuel-lean catalytic combustion of small alkanes on noble metals. **Combustion and Flame**, v. 149, p. 366-383, 2007.

DOKMAINGAM, P.; IRVINE, J. T. S.; ASSABUMRUNGRAT, S.; CHAROJROCHKUL, S.; LAOSIRIPOJANA, N., Modeling of IT-SOFC with indirect internal reforming operation fueled by methane: Effect of oxygen adding as autothermal reforming. **Int J Hydrogen Energy**, v. 35, p. 13271-13279, 2010.

EBERLY, L. E; LOUIS, T. A., Bayes/frequentist compromise decision rules for Gaussian sampling. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 121, p. 191-207, 2004.

EFRON, B., R. A. Fisher in the 21st Century. **Statistical Science**, v. 13, n. 2, p. 95-122, 1998.

EFRON, B.; HASTIE, T., **Computer Age Statistical Inference: Algorithms, Evidence, and Data Science**. Cambridge University Press, 2016.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **BEN - Balanço Energético Nacional 2017**. EPE, 2017. Disponível em <<https://ben.epe.gov.br/>>. Acesso em: 18 Janeiro de 2018.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y., Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. **Catalysis Today**, v. 77, p. 225-235, 2002.

FEELEY, R.; FRENKLACH, M.; ONSUM, M.; RUSSI, T.; ARKIN, A.; PACKARD, A., Model discrimination using data collaboration. **J. Phys. Chem. A**, v. 110, p. 6803–6813, 2006.

FIENBERG, S. E., When did Bayesian inference become “Bayesian”? **Bayesian Analysis**. v. 1, n. 1, p. 1-40. 2006.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONNDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E., Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 145-155, 2002.

FOGLER, H. S., **Elementos de engenharia das reações químicas**. LTC, 2009.

FORZATTI, P.; LIETTI, L., Catalyst Deactivation. **Catalysis Today**. v. 52. p. 165-181, 1999.

FRASER, D. A. S.; REID, N., Strong matching of frequentist and Bayesian parametric inference. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 103, p. 263-285, 2002.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F., Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 53-57, 2002.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; BONURA, G.; CAVALLARO, S., Hydrogen production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni, and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 611- 615, 2004a.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; SPADARO, L., Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming the production of hydrogen for MCFC. **Journal of Power Sources**, v. 132, p. 139-144, 2004b.

GALAGALI, N.; MARZOUK, Y. M., Bayesian inference of chemical kinetic models from proposed reactions. **Chem. Eng. Sci.**, v. 123, p. 170-190, 2015.

GELMAN, A.; CARLIN, J. B.; STERN, H. S.; RUBIN, D. B., **Bayesian Data Analysis**. 2 ed. New York: Chapman & Hall, 2009. (Texts in Statistical Science Series).

GROOTE, A. M.; FROMENT, G. F., **Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas**. **Appl. Catal. A: General**, v. 138, p. 245–264, 1996.

GUTTI, P.; SANTIS, F. D.; GUBIOTTI, S., Predictive measures of the conflict between frequentist and Bayesian estimators. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 148, p. 111-122, 2014.

HALABI, M.; DE CROON, M.; VAN DER SCHAAF, J. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part I: Performance study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 168. p. 872-882, 2011.

HALABI, M. H.; DE CROON, M. H. J. M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN P. D.; SCHOUTEN, J. C., Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. **Chem. Eng. J.**, v. 137, p. 568-578, 2008.

HOANG, D. L.; CHAN, S. H., Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. **App. Cat. A: Gen.**, v. 268, p. 207-216, 2004.

JIANG, X.; YUAN, Y.; MAHADEVAN, S.; LIU, X., An investigation of Bayesian inference approach to model validation with non-normal data. **Journal of Statistical Computation and Simulation**, v. 83, n. 10, p. 1829-1851, 2013.

JIN, W.; GU, X.; LI, S.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J., Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas. **Chem. Eng. Sci.**, v. 55, p. 2617-2625, 2000.

KHALID, M. N.; GLAS, C. A. W., Assessing Item Fit: A Comparative Study of Frequentist and Bayesian Frameworks. **Measurement**, v. 90, p. 549–559, 2016.

KINNEY, G. T., Skikda LNG Plant Solving Troubles. **Oil & Gas Journal**, v. 73, p. 192-193, 1975.

KOKOLAKIS, G., Bayesian Statistical Analysis. In: PETERSON, P; BAKER, E; MCGAW, B. **INTERNATIONAL ENCYCLOPEDIA OF EDUCATION**. 3 ed. Elsevier Science, 2010.

LACERDA, L. D.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas, **Estudos Avançados**, v. 22, p. 173-190, 2008.

LEE, R.; MIDDLETON, D.; CALDWELL, K.; DEARWENT, S.; JONES, S.; LEWIS, B.; MONTEILH, C.; MORTENSEN, M. E.; NICKLE, R.; ORLOFF, K.; REGER, M.; RISHER, J.; ROGERS, H. S.; WATTERS, M., A review of events that expose children to elemental mercury in the United States, **Environmental Health Perspectives**, v. 17, p. 871-878, 2009.

LEE, S. H.; RHIM, Y. J.; CHO, S. P.; BAEK, J. I., Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury. **Fuel**, v. 85, p. 219-226, 2006.

LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L., Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from Feitknecht compound precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 163, p. 45-57, 1997.

LING, L.; ZHAO, S.; HAN, P.; WANG, B.; ZHANG, R.; FAN, M., Toward predicting the mercury removal by chlorine on the ZnO surface. **Chem. Eng. J.**, v. 244, p. 364-371, 2014.

LIU, Y., ADEWUYI, Y. G., A review on removal of elemental mercury from flue gas using advanced oxidation process: Chemistry and Process, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 199-250, 2016.

LUNA, A. E. C., IRIARTE, M. E., Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst. **Appl. Catal. A: General**, v. 343, p. 10-15, 2008.

LUNSFORD, J. H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v. 63, p. 165-174, 2000.

MA, L.; TRIMM, D. L.; JIANG, C., The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons. **Appl. Catal. A: General**, v. 138, p. 275-283, 1996.

MACEDO NETO, O. R., 2009, **Catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcita contendo cério para a reforma do metano**; Dissertação de Mestrado; UFRJ; Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MACHADO, T. E., 2007, **Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e regeneração do catalisador**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

MARK, M. F.; MARK F.; MAIER W. F., Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. **Chem. Eng. Technology**, v. 20, p. 361-370, 1997.

NEZHAD, M. Z.; ROWSHANZAMI, S.; EIKANI, M.H. Autothermal reforming of methane to synthesis gas: modeling and simulation, **International journal of hydrogen energy**, v. 34, p. 1292-1300, 2009.

NURUNNABI, M.; LI, B. T.; KUNIMORI, K.; SUZUKI, K.; FUJIMOTO, K.; TOMISHIGE, K., Performance of NiO e MgO solid solution supported Pt catalysts in oxidative steam reforming of methane. **Appl. Catal. A: General**, v. 292, p. 272-280, 2005.

ORLANDE, H. R. B.; COLAÇO, M. J.; DULIKRAVICH, G. S., Approximation of the likelihood function in the Bayesian technique for the solution of inverse problems. **Inverse Probl. Sci. Eng.**, v. 16, n 6, p. 677,692, 2008a.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; FAGGION, P.; LANSARIN, M. A., **Influence of the catalyst activation on the production of carbon nanotubes by methane decomposition**. In: III Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro, 2005. Anais.

PITONIAK, E.; WU, C.-Y.; MAZYCK, D. W.; POWERS, K. W.; SIGMUND, W., Adsorption enhancement mechanisms of silica–titania nanocomposites for elemental mercury vapor removal. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 1269-1274, 2005.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., Production of Synthesis Gas. **Catal. Today**, v. 18, n. 4, p. 305–324, 1993.

ROUSSIÈRE, T. L., 2013. **Catalytic Reforming of Methane in the Presence of CO₂ and H₂O at High Pressure**. Dissertation, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Nantes, France.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H., Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37(5), p. 1744-1747, 1998.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. United States of America, Ed. New York John Wiley & Sons Inc, 1984.

SAMANIEGO, F. J., **A Comparison of the Bayesian and Frequentist Approaches to Estimation**. New York: Springer, 2010. (Springer Series in Statistics).

SEIGNEUR, C.; JAYARAGHAVAN, K.; LOHMAN, K.; KARAMCHANDANI, P.; SCOTT, C., Global source attribution for mercury deposition in the United States. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, p 555-569, 2004.

SHAW, P. A; JOHNSON, L. L; PROSCHAN, M. A., Intermediate Topics in Biostatistics. In: GALLIN, J; OGNIBENE, F. **Principles and Practice of Clinical Research**. 3 ed. Academic Press, 2012.

SINHARAY, S. An Overview of Statistics in Education. In: PETERSON, P; BAKER, E; MCGAW, B. **INTERNATIONAL ENCYCLOPEDIA OF EDUCATION**. 3 ed. Elsevier Science, 2010.

SIMEONE, M.; SALEMME, L.; ALLOUIS, C., Reactor temperature profile during autothermal methane reforming on Rh/Al₂O₃ catalyst by IR imaging. **Int J Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4798-4808, 2008.

SOUTO R, T., 2005, **Modelagem e validação experimental do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

SOUZA, M. M. V. M., 2009, **Tecnologia do Hidrogênio**. Editorial Sinergia, Rio de Janeiro.

SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M., Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts. **J. Catal.**, v. 204, n. 2, p. 498– 511, 2001.

SOUZA, V. P., 2011, **Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ α -Al₂O₃: Efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxidação, estruturais e catalíticas**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTE-FILHO, V. O.; FILHO, N. M. L.; ABREU, C. A. M. Kinetic-Operational Mechanism to Autothermal Reforming of Methane. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 2585-2599, 2011.

SOUZA, W. B.; SANTANA, G. P., O caso do mercúrio: Toxicidade dos organomercuriais. **Scientia Amazonia**, v. 2, n.2, p. 20-28, 2013.

SCOGNAMIGLIO, D.; RUSSO, L.; MAFFETTONE, P. L.; SALEMME, L.; SIMEONE, M.; CRESCITELLI, S., Modelling and simulation of a catalytic autothermal methane reformer with Rh catalyst. **Int. J. Hydrogen. Energy**, v. 37, p. 263-275, 2012.

SCOGNAMIGLIO, D.; RUSSO, L.; MAFFETTONE, P. L.; SALEMME, L.; SIMEONE, M.; CRESCITELLI, S., Modeling temperature profiles of a catalytic autothermal methane reformer with Ni catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 1804-1815, 2009.

STOLL, R.; LINDE, F., Hydrogen - what are the costs?. **Hydrocarbon Processing**, v. 79, p. 42- 46, 2000.

SUN, J., QIU, X., WU, F. e ZHU, W., H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 437-445, 2005.

SYVERSEN, T., KAUR, P., The toxicology of mercury and its compounds. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 26, n. 4, p. 215–226, 2012.

TAKENAKA, S.; TOMIKUBO, Y.; KATO, E.; OTSUKA, K., Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts. **Fuel**, v. 83, p. 47–57, 2004.

THIJSEN, J., **A Concise Introduction to Statistical Inference**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014.

TINÔCO, A. A. P.; AZEVEDO, I. C. A. D.; MARQUES, E. A. G.; MOUNTEER, A. H.; MARTINS, C. P.; NASCENTES, R.; REIS, E. L.; NATALINO R., Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto, MG. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 305-314, 2010.

TOTTRUP, P. B., Kinetics of decomposition of carbon monoxide on a supported nickel catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 42, p. 29–36, 1976.

TRIMM, D. L.; LAM, C. The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts-I: kinetics and mechanism. **Chem. Eng. Sci.**, v. 35, p. 1405-1413, 1980.

TURDERA, E. M. V.; GUERRA, S. M.; ALMEIDA, R. A., Alocação da renda gasífera: Uma análise do gasoduto Brasil-Bolívia, **Revista Brasileira de Energia**, v. 6, p. 1-12, 1997.

UNEP Chemicals Branch. **The global atmospheric mercury assessment: sources, emissions and transport**. UNEP - Chemicals, Geneva, Switzerland; 2013.

U. S. EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006, EPA's Roadmap for Mercury. Disponível em <<https://archive.epa.gov/mercury/archive/web/pdf/final-mercury-roadmap-6-29.pdf>>. Acesso em: 09/01/2019.

VYSHEMIRSKY, V.; GIROLAMI, M. A., Bayesian ranking of biochemical system models. **Bioinformatics**, v. 24, n 6, p. 833–839, 2008.

VYSHEMIRSKY, V.; GIROLAMI, M.; GORMAND, A.; KOLCH, W.; HOUSLAY, M. D., **A Bayesian Analysis of the ERK Signalling Pathway**, 2006.

WAKEFIELD, J., **Bayesian and Frequentist Regression Methods**. New York: Springer, 2013. (Springer Series in Statistics).

WILHELM, S. M., Risk analysis for operation of aluminum heat exchangers contaminated by mercury. **Process Saf. Prog.**, v. 28, p. 259–266, 2009.

WILLKINSON, D. J., **Stochastic Modelling for Systems Biology**. Chapman and Hall, CRC, Boca Raton, FL, 2011.

WITHERS, S. D., Quantitative Methods: Bayesian Inference, Bayesian Thinking. **Progress in Human Geography**, v. 26, n. 4, p. 553-566, 2002.

XU, J.; FROMENT, G. F., Methane steam limitations and reforming: II. Diffusional Reactor Simulation. **AIChE Journal**, v. 35, p. 88–96, 1989a.

XU, T.-R.; VYSHEMIRSKY, V.; GORMAND, A.; VON KRIGSHHEIM, A.; GIROLAMI, M.; BAILLIE, G. S.; KETLEY, D.; DUNLOP, A. J.; MILLIGAN, G.; HOUSLAY, M. D.; KOLCH, W., Inferring signaling pathway topologies from multiple perturbation measurements of specific biochemical species. **Sci. Signal.**, v. 3, n 113, ra20, 2010.

YOUNG, G. A; SMITH, L. R., **Essentials of Statistical Inference**. New York: Cambridge University Press, 2005. (Cambridge Series in Statistical and Probabilistic Mathematics).

ZECHNER, C.; UNGER, M.; PELET, S.; PETER, M.; KOEPPL, H., Scalable inference of heterogeneous reaction kinetics from pooled single-cell recordings. **Nat. Methods**, v. 11, n. 2, p. 197-202, 2014.

CAPÍTULO 3

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM CATALISADOR COMERCIAL DE Ni/ α -Al₂O₃

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais de reforma autotérmica do metano com catalisador comercial de Ni suportado em α -alumina, com a finalidade de avaliar a influência da concentração de oxigênio na produção de hidrogênio e/ou gás de síntese. Para tanto, realizou-se 6 experimentos com as seguintes razões molares de entrada de CH₄/O₂/H₂O: 4,5/1/7,85; 2/1/4,29; 1,17/1/3,1; 0,93/1/2,75; 0,75/1/2,5; 0,5/1/2,14. Um experimento adicional foi realizado sem a presença de oxigênio (reforma a vapor), com o intuito de comparar com os resultados. Em todos os casos manteve-se constante a razão H₂O/(CH₄+O₂) em aproximadamente 1,4. As temperaturas de operação foram de 500°, 600°, 700°, 750°, 800°, 850° e 900°C. A caracterização do catalisador foi feita através da fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e redução à temperatura programada (TPR). As maiores conversões de metano e oxigênio obtidas foram para a razão molar CH₄/O₂/H₂O de 4,5/1/7,85. Para este caso, a conversão de metano foi maior do que comparado à reforma à vapor, porém com frações molares de H₂ e razões de H₂/CO levemente inferiores.

3.1 - INTRODUÇÃO

O gás natural é uma fonte de energia fóssil bastante atrativa, devido às grandes reservas mundiais e suas menores emissões de carbono se comparado com o carvão e o petróleo. Além disso, espera-se que o Brasil aumente a produção de gás natural devido às reservas associadas às bacias de pré-sal, que oferecem grandes oportunidades para atender às futuras necessidades energéticas do país. A partir do gás natural, hidrogênio pode ser obtido por reação de reforma a vapor, reforma com dióxido de carbono,

oxidação parcial, reforma autotérmica ou pela decomposição catalítica do metano. O hidrogênio é uma importante commodity para a indústria química e de refino de petróleo e pode ser considerado como uma fonte de energia para armazenar e produzir eletricidade a partir de sistemas de células a combustível (U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK, 2013; U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK, 2014; TUZA e SOUZA, 2015).

A reforma autotérmica é um processo combinado da reforma a vapor e da oxidação parcial do metano. Durante este processo, o metano é injetado em um leito, contendo material catalítico, junto com vapor e oxigênio ou ar.

Devido à sua natureza catalítica e exotérmica, a oxidação parcial permite o projeto de um reator compacto e, por essa razão, é um processo adequado para aplicações em pequena escala onde a produção de gás de síntese é o primeiro passo para geração descentralizada de hidrogênio (SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2012).

A Tabela 3.1 apresenta uma sequência das principais reações que ocorrem na reforma autotérmica, observando a importância de cada uma delas.

Tabela 3.1 – Principais reações que ocorrem no processo de reforma autotérmica.

| | Reações | Eq. |
|--------------------------------------|---|------------|
| Oxidação total | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ | (3.1) |
| Oxidação parcial | $CH_4 + (1/2)O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ | (3.2) |
| Reforma a vapor | $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ | (3.3) |
| Metanação reversa | $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ | (3.4) |
| Shift | $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | (3.5) |
| Reforma com CO ₂ | $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ | (3.6) |
| Craqueamento do metano | $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ | (3.7) |
| Deposição de C a partir de CO | $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ | (3.8) |
| | $CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$ | (3.9) |
| Gaseificação de C por O ₂ | $C + (1/2)O_2 \rightarrow CO$ | (3.10) |
| | $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | (3.11) |
| | $CO + (1/2)O_2 \rightarrow CO_2$ | (3.12) |

Do ponto de vista cinético, segundo a literatura, algumas reações podem ser desprezíveis, como a reforma com CO₂ (GOSIEWSKI *et al.*, 1999). As reações de craqueamento do metano, deposição de carbono a partir de CO e gaseificação somente ocorrem em condições que favorecem a formação de coque (HOANG e CHAN, 2004).

O objetivo do presente capítulo foi avaliar diferentes concentrações de alimentação na reforma autotérmica do metano utilizando catalisador comercial de Ni/Al₂O₃, visando uma posterior modelagem cinética desse sistema.

3.2 - EXPERIMENTAL

3.2.1 – Descrição do catalisador

No presente trabalho o catalisador utilizado não foi sintetizado. O catalisador comercial foi doado pela Petrobras e encontrava-se na forma de pellets, com dimensão de 1 cm x 1,5 cm. Em seguida os pellets foram macerados e separados por peneiramento, utilizando cinco peneiras ASTM, marca Granutest, de 35, 60, 80, 115 e 150 mesh, tendo o material utilizado nos testes catalíticos um diâmetro médio de aproximadamente 0,16 mm. Após esse procedimento o catalisador foi calcinado à temperatura de 650°C, por 3h com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob um fluxo de ar de 60 mL min⁻¹. Detalhes mais específicos do catalisador, por questão de sigilo entre o fabricante e a empresa, não foram repassados.

3.2.2 – Caracterização do catalisador

Todas as análises de caracterização, com exceção do MEV/EDS, foram realizadas no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio, pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB) da Escola de Química/UFRJ.

3.2.2.1 – Fluorescência de raios X (FRX)

Com o objetivo de quantificar, em termos mássicos, cada elemento presente no material calcinado, foi realizada a análise de fluorescência de raios X. A análise foi realizada em equipamento marca Rigaku modelo Primini (*Rigaku Industrial Corporation; Tóquio, Japão*) com o software ZSX, capaz de analisar do Na ao U. Este instrumento opera com uma potência de 50 W e possui um tubo de raios X de paládio, com mecanismo de contagem de pulsos por meio de um detector proporcional de fluxo. No seu interior há uma câmara de amostra com um compartimento para seis amostras. O tamanho máximo da amostra é de aproximadamente 44 mm de diâmetro por 33 mm de altura. Esta câmara é equipada para operar com a rotação da amostra e vácuo opcional. A geometria da câmara é projetada de tal forma que, durante a análise, a amostra fique acima da fonte de raios X e dos detectores. Nesta análise foi utilizada uma massa de aproximadamente 300 mg de amostra, que foram prensadas na forma de pastilha.

3.2.2.2 – Difração de raios X (DRX)

Com a finalidade de determinar a estrutura cristalina das amostras calcinadas, antes e após a redução, foi usada a técnica de difração de raios X. A análise foi feita em equipamento marca Rigaku modelo Miniflex II (*Rigaku Industrial Corporation; Tóquio, Japão*), com monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15 mA), que possui um comprimento de onda de 1,55 Å. O equipamento possui como método de geração de alta voltagem o Método de alta frequência Cockcroft-Walton e apresenta uma estabilidade dentro de $\pm 0,05\%$ tanto para a tensão quanto para a corrente do tubo, com referência a $\pm 10\%$ da variação da potência de entrada. O intervalo de análise foi de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com um passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo. As amostras trituradas, peneiradas e calcinadas com o diâmetro médio de 0,16 mm foram depositadas em um suporte de quartzo de 2 mm de profundidade. A massa das amostras utilizadas foi de aproximadamente 100 mg. A identificação das fases foi realizada com auxílio do software *X'Pert HighScore Plus* versão 2.2a, com base nos dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

3.2.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para se observar de maneira mais detalhada a superfície do sólido. As análises foram realizadas em duplicatas, no Laboratório do Instituto de Ciência Exatas e Naturais da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV-TESCAN modelo VEGA3 pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPA (Laboratório de Nanomanipulação). Foi realizada uma análise de elétrons secundários sob as seguintes condições de operação: corrente do feixe de elétrons = 85-90 μA , voltagem de aceleração constante = 20 kV e distância de trabalho de 15 mm. Uma quantidade do pó foi depositada sobre um porta-amostra com o auxílio de fita adesiva de carbono. Com o objetivo de evitar o carregamento da amostra (desequilíbrio entre a quantidade de elétrons que chegam e saem da amostra), uma vez que a mesma não é condutora, as amostras foram metalizadas com Au/Pd para permitir condutividade elétrica necessária no processo de formação das imagens. A metalizadora utilizada foi a QUORUM TECHNOLOGIES, SC7620. Essa operação foi realizada com uma corrente de 5 mA com o tempo de 120 segundos.

Conjuntamente com a análise de MEV foi realizada a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com o objetivo de se realizar a análise semi-quantitativa do catalisador. O equipamento utilizado foi da marca OXFORD INSTRUMENTS modelo X-MAX-80, com área de detecção de 80 mm^2 de área ativa, taxa de contagem de 500000 cps, resolução de 127 eV, resolução garantida segundo a norma ISO15632:2012, tensão de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 15 mm.

3.2.2.4 – Redução à temperatura programada (TPR)

Com o objetivo de determinar a temperatura e o grau de redução do catalisador foi realizada a caracterização por meio da redução a temperatura programada (TPR). O aparato para análise consiste de um reator de quartzo em forma de U (diâmetro interno de 5 mm e altura de 150 mm) acoplado a uma unidade dotada de forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle da vazão do gás redutor, i.e., 1,5% H_2/Ar e um espectrômetro de massas. Inicialmente foi feita uma etapa de pré-tratamento, onde uma massa de aproximadamente 70 mg da amostra foi seca pela

passagem de fluxo de Ar a 150° C por 30 minutos. Depois, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e o fluxo trocado para uma mistura de 1,5% de H₂/Ar, onde os precursores óxidos começaram a ser reduzidos por aquecimento até 1000°C e a quantidade de hidrogênio consumida foi monitorada pelo espectrômetro de massas. Os cálculos realizados para o grau de redução do catalisador são reportados no Apêndice I. Nesta etapa ocorre a redução do óxido de níquel, conforme a Equação 3.13:



3.2.3 – Unidade catalítica

A unidade de reação catalítica, apresentada na Figura 3.1, é composta por um controlador de vazão de 4 canais, saturador, forno, termopar, cromatógrafo e um sistema de aquisição de dados. O controlador de vazão fornece a vazão volumétrica de cada gás usado na reação. O saturador umidifica a vazão de metano e oxigênio na proporção H₂O/(CH₄+O₂) desejada.

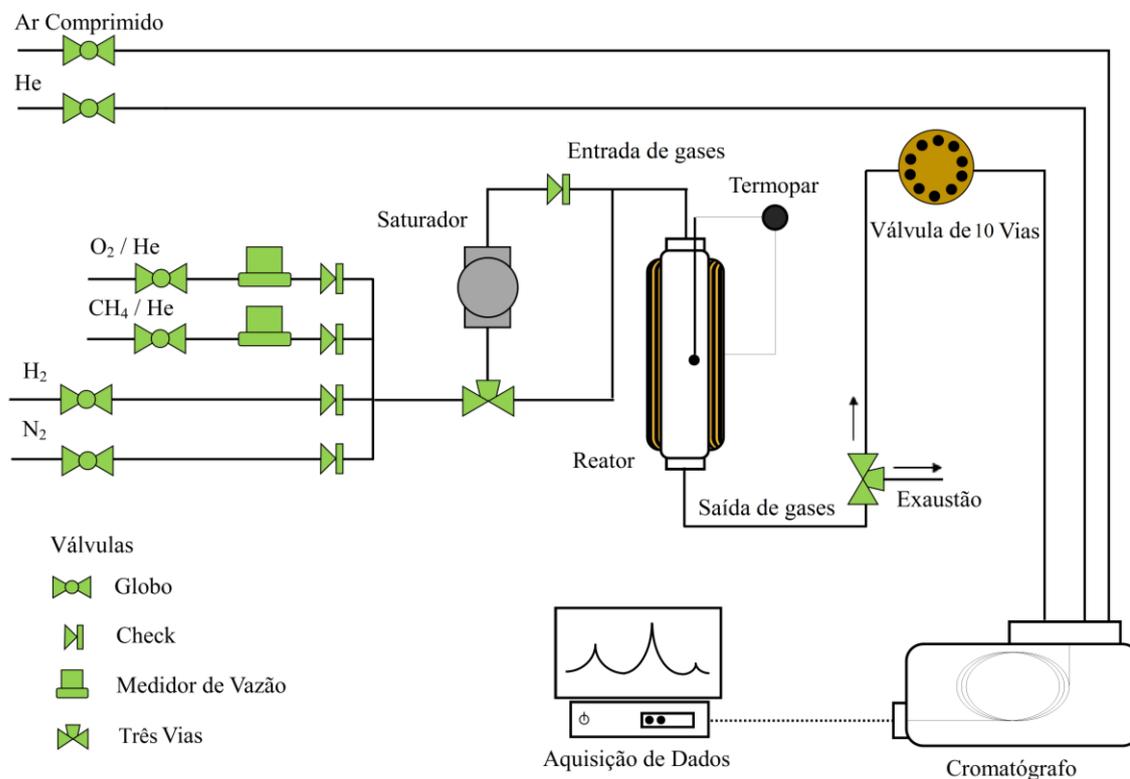


Figura 3.1 - Configuração experimental da unidade de reação de reforma autotérmica do metano.

O forno construído no laboratório é utilizado para aumentar a temperatura do reator por meio de uma resistência aquecida com corrente elétrica e controlado por um sistema PID (Proporcional-Integral-Derivativo) de controle de temperatura através de um termopar. As linhas de gás da unidade de reação possuem seu próprio sistema PID de controle de temperatura, sendo usada a temperatura de 125°C como a temperatura das linhas do gás para o desenvolvimento da reação. O reator é de quartzo em forma de U, de aproximadamente 20 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro, conforme apresentado na Figura 3.2.

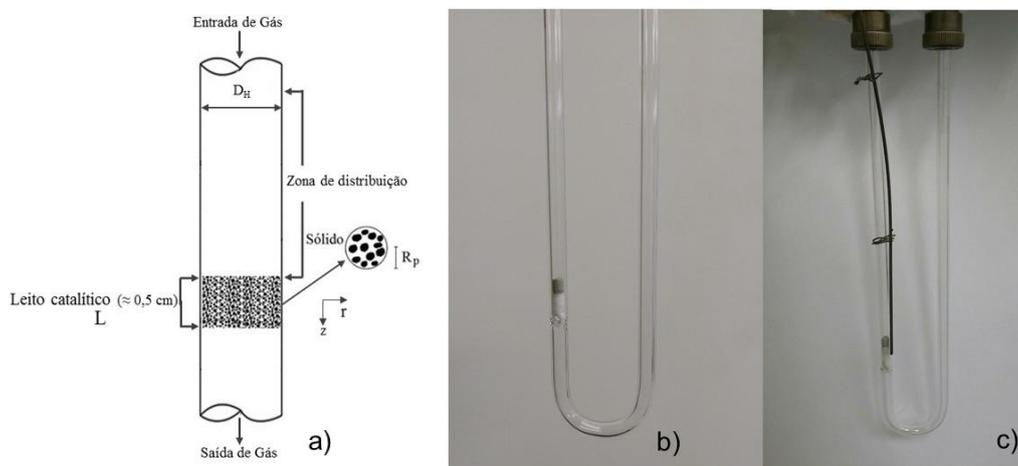


Figura 3.2 – Reator utilizado na reação a) esquema do leito 1; b) reator de quartzo; c) reator de quartzo acoplado ao termopar.

3.2.3.1 – Cromatografia gasosa

A conversão e a formação dos produtos da reação foram determinadas usando um cromatógrafo a gás GC-2014 da Shimadzu, com coluna Carboxen 1010 Plot de 30 m x 0,53 mm. A coluna opera com uma temperatura de 30 °C por 8 min durante a análise, seguido de dois aquecimentos, em 80 °C, com taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹, na qual permanece por 8 min e o segundo em 120°C, com taxa de aquecimento 40 °C min⁻¹, por 8 min para tirar o vapor de água do seu interior, conforme mostrado na Figura 3.3, e um tempo adicional em torno de 10 min para o correspondente resfriamento desde 120°C até 30°C, completando um período próximo de 35 min para cada análise cromatográfica. Foi usado como gás de arraste uma vazão de 3,15 mL min⁻¹ de He, com detector de condutividade térmica (TCD - “thermal conductivity

detector”) e detector de ionização em chama (FID - “flame ionization detector”), que possuem uma temperatura de operação de 250 °C.

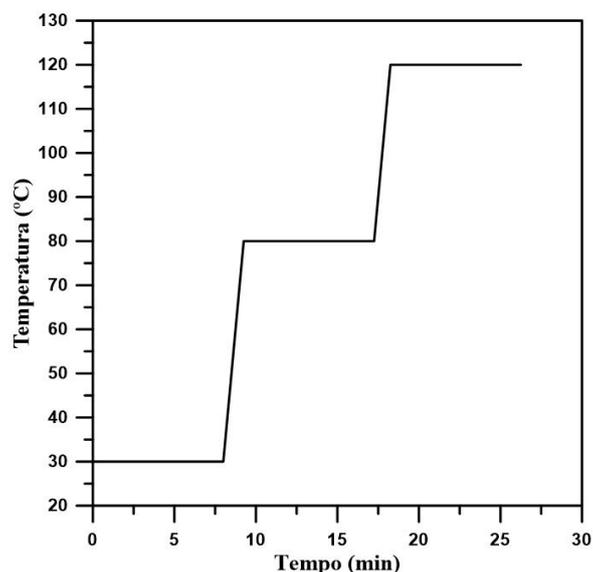


Figura 3.3 – Programação de aquecimento da coluna.

O detector de ionização em chama trabalha junto com um metanador; o mesmo tem a capacidade de transformar o CO e o CO₂ em CH₄, após estes compostos serem separados na coluna do cromatógrafo, possuindo portanto tempos de retenção característicos que são identificados no detector. Este dispositivo possui um catalisador de Ni/Al₂O₃ e opera em uma temperatura de 400 °C em presença de hidrogênio. Para a entrada da amostra na coluna do cromatógrafo, foi utilizada uma válvula de 10 vias da Valco Instruments, sendo que o mecanismo de operação é apresentado na Figura 3.4. Para facilitar a descrição do funcionamento, são estabelecidas duas posições da válvula (A e B), e as vias são numeradas desde 1 até 10 em sentido horário, começando na via superior.

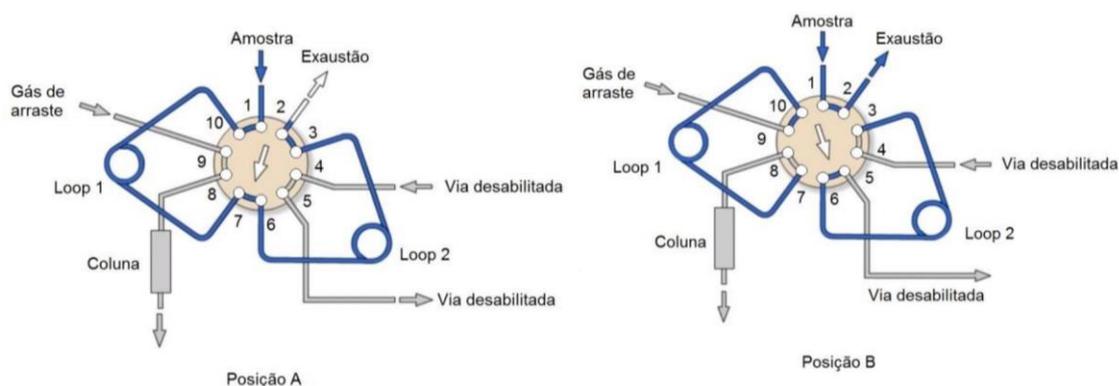


Figura 3.4 – Posição A e B da válvula de 10 vias. Fonte: ALAVARDO (2016).

Como pode ser observado na Figura 3.4, na posição A e B, as vias 4 e 5 estão desabilitadas, uma vez que foi utilizada só uma coluna. Em relação à posição A, as vias se encontram unidas em pares: 1-10, 2-3, 4-5, 6-7 e 8-9. A amostra é carregada nos loops 1 e 2, que percorre o sentido formado pela união dos pares 1-10, 6-7 e 2-3, se dirigindo até a exaustão. Já o gás de arraste fica circulando pelo sentido que atravessa o par 8-9 indo até a via 6. Para a mudança da posição A até a posição B, ocorre um movimento anti-horário, indicado pela seta no meio da válvula, sendo formados pares de vias diferentes do que na posição A: 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 e 9-10. Isto permite que a amostra carregada no loop 1 seja enviada até a coluna pelo gás de arraste seguindo o caminho contendo os pares 9-10 e 7-8. Já a amostra que percorre o par 1-2 é continuamente enviada até a exaustão pelo sentido formado pela união das vias 1 e 2, enquanto que a amostra que se encontra no loop 2 é mantida, devido ao fato de serem desabilitadas as vias 4 e 5, como explicado anteriormente. Logo depois de transcorrido um tempo, a válvula volta à posição A 6 (ALVARADO, 2016).

3.2.3.2 – Análises cromatográficas e incertezas das medidas

Para as análises dos produtos de reação, inicialmente foi utilizada uma mistura padrão contendo os gases reacionais e prováveis produtos (3,6% CH₄; 2% O₂; 20,25% CO₂; 11,7% CO; 9,45% H₂; e balanço molar de Hélio).

A mistura foi injetada na linha e registrada as suas respectivas áreas. Com as áreas e concentrações conhecidas calculou-se um fator de calibração (fator de resposta) para cada um desses componente, à temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. O fator de calibração e a concentração dos componentes da mistura padrão foram calculados, respectivamente, pelas Equações 3.14 e 3.15.

$$F_i = \frac{x_{i,p}}{A_{i,p}} \frac{P}{RT_a} \quad (3.14)$$

$$C_{i,p} = x_{i,p} \frac{P}{RT_a} \quad (3.15)$$

em que:

F_i : fator de calibração para a espécie i (mol m^{-3});

$x_{i,p}$: fração molar da espécie i , na mistura padrão;

$C_{i,p}$: concentração molar da espécie i , na mistura padrão (mol m^{-3});

$\bar{A}_{i,p}$: área média medida da espécie i , na mistura padrão;

P : pressão (atm);

R : constante universal dos gases ($0,000082 \text{ atm.m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T_a : temperatura ambiente (K) de padronização.

Em seguida, foram gerados cromatogramas, como exemplificado na Figura 3.5, cujos picos foram identificados pelo seu tempo de retenção, como mostra a Tabela 3.2, e medidos com o intuito de quantificar os gases envolvidos: CH_4 , O_2 , H_2 , CO e CO_2 . De posse desses resultados, foi possível calcular a conversão do metano, oxigênio e razão H_2/CO no gás de síntese produzido e suas respectivas frações molares.

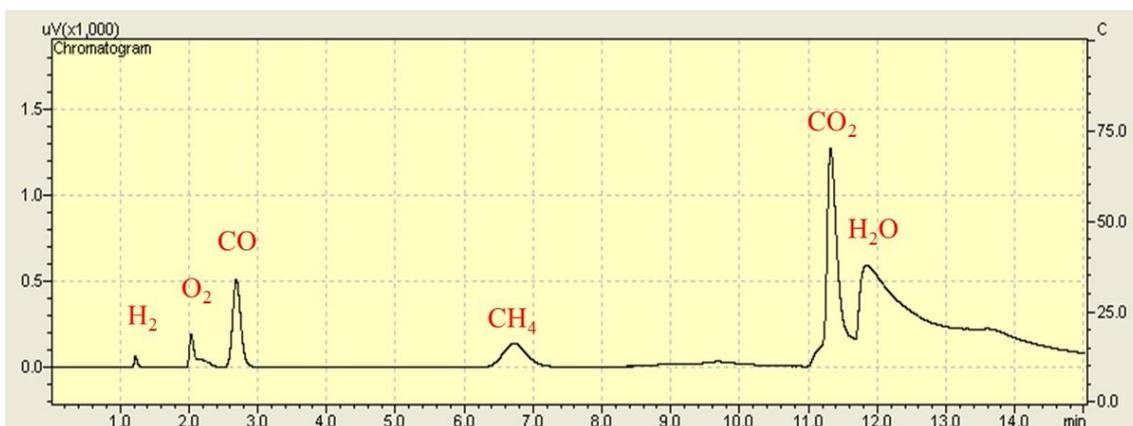


Figura 3.5 – Exemplo de um cromatograma gerado em um dos experimentos realizados para o detector TCD.

Tabela 3.2 – Tempo de retenção dos compostos envolvidos na reação para o detector TCD.

| Composto | Tempo de retenção (min) |
|------------------|--------------------------------|
| H ₂ | 1,20 |
| O ₂ | 1,95 |
| CO | 2,57 |
| CH ₄ | 6,50 |
| CO ₂ | 11,40 |
| H ₂ O | 11,80 |

Como nos cromatogramas gerados a área de resposta da água não era perfeitamente definida, em quase todos os casos, no cálculo das frações molares foi feita uma aproximação por um balanço material (em base mássica), considerando que a massa que entra seja igual a massa que sai, logo como se conseguiu quantificar a concentração dos demais componentes, considerou-se que o restante era água.

A concentração dos gases efluentes foi calculada através da Equação 3.16:

$$C_i = F_i A_i \quad (3.16)$$

sendo:

A_i : área medida pelo cromatógrafo da espécie i nos efluentes.

Com a injeção direta no cromatógrafo, da mistura de gases com concentração conhecida, além de se determinar o tempo de retenção, foi possível também comparar as concentrações medidas pelo equipamento com as concentrações da mistura padrão. A injeção foi feita em triplicata e as incertezas das medidas, com exceção da H₂O, foram de aproximadamente: 10% para o CH₄, 5% para O₂, 5% para H₂, 4% para o CO e 3% para o CO₂.

3.2.4 – Difusão externa

A fim de garantir a correta avaliação do catalisador, desprezando os efeitos difusionais externos, realizaram-se testes com o catalisador, mantendo-se o tempo

espacial constante e variando-se as massas e vazões concomitantemente em cerca de 1/4 vezes para mais e para menos, valor adotado por conta de limitações do medidor de vazão dos gases reagentes. Para essa análise foi adotada a maior temperatura de estudo (900°C), na qual os efeitos difusionais são mais acentuados.

3.2.5 – Difusão interna

A difusão interna foi desprezada considerando que o catalisador utilizado já estava na forma de pó com diâmetro médio de partícula em torno de 0,16 mm.

3.2.6 – Experimentos realizados

A Tabela 3.3 apresenta as razões molares dos experimentos que foram realizados nas temperaturas de 500°, 600°, 700°, 750°, 800°, 850° e 900°C e a temperatura do saturador para cada caso, com a finalidade de fornecer a quantidade de vapor d'água necessária. A massa de catalisador foi de 50 mg e a vazão total de alimentação de 100 mL min⁻¹. Antes de cada experimento o catalisador foi reduzido *in situ* a 1000°C, por 120 min, sendo usada uma mesma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, com mistura 20% H₂/N₂ na vazão de 75 mL min⁻¹.

Tabela 3.3 - Variáveis do processo.

| Exp. | CH₄/O₂/H₂O | Razão H₂O/(CH₄+O₂) | Temp. do Saturador (°C) |
|-------------|--|--|------------------------------------|
| 1 | 1/0/1,4 (reforma a vapor) | 1,4 | 50,50 |
| 2 | 4,5/1/7,85 | 1,4 | 52,07 |
| 3 | 2/1/4,29 | 1,4 | 53,63 |
| 4 | 1,17/1/3,1 | 1,4 | 55,13 |
| 5 | 0,93/1/2,75 | 1,4 | 55,75 |
| 6 | 0,75/1/2,5 | 1,4 | 56,35 |
| 7 | 0,5/1/2,14 | 1,4 | 57,54 |

3.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 – Caracterização do catalisador

3.3.1.1 – Fluorescência de raios X

Os teores mássicos reais de alumina, óxido de níquel e dos demais componentes do catalisador, provenientes do FRX encontram-se na Tabela 3.4. De maneira geral o catalisador apresentou uma elevada quantidade de alumina e teores próximos de óxido de níquel e óxido de cálcio. O CaO é responsável por diminuir a acidez do catalisador, e consequentemente minimizar a formação de coque. Como o catalisador não foi sintetizado neste trabalho e nem foram obtidas informações de como foram preparados não é possível comparar as composições reais com os valores teóricos.

Tabela 3.4 - Teores mássicos do catalisador comercial.

| Componente | Teor mássico (%) |
|--------------------------------|-------------------------|
| MgO | 1,4 |
| Al ₂ O ₃ | 67,9 |
| K ₂ O | 2,1 |
| CaO | 13,7 |
| NiO | 14,6 |

3.3.1.2 – Difração de raios X

O DRX ilustrado na Figura 3.6 apresenta a identificação das fases cristalinas do catalisador. Observa-se que o material obtido pode possuir uma cristalinidade relativamente baixa do suporte. Isso é notado devido seus picos não serem bem definidos, alargados e de baixa intensidade (MOKHNACHUK *et al.*, 2007). A má cristalização pode ter ocorrido devido ao método de tratamento térmico empregado para essa amostra. Com a utilização do programa *X'Pert HighScore Plus* foi possível analisar os resultados de difração de raios X e identificar as fases cristalinas presentes no catalisador. Nota-se no padrão cristalográfico da Figura 3.6, a ocorrência da alfa-alumina (ICDD - 00-043-1484), sobretudo nos valores de maior intensidade de $2\theta = 25,58^\circ$ e $43,34^\circ$.

Constatou-se a presença de óxido de níquel cristalino (ICDD - 00-047-1049), devido a presença dos principais picos característicos ($2\theta = 37,25^\circ$; $43,28^\circ$, $62,88^\circ$ e

75,49°). O pico principal em $2\theta = 37,01^\circ$ (com intensidade de 100%) sugere a formação de um espinélio, o aluminato de níquel na forma de $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou NiAl_2O_4 (ICDD - 00-010-0339). A presença de mais de uma fase cristalina do óxido de níquel também foi confirmada com a TPR. BRAVO e ASSAF (2000) analisaram resultados experimentais da γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), na qual também constataram a possível presença dos compostos óxido de níquel (NiO) e aluminato de níquel (NiAl_2O_4) devido os picos principais desses três compostos apresentarem-se em posições angulares muito próximas, como também foi observado no presente trabalho. Isso pode também causar o deslocamento na posição desses picos em função da interação entre fases. Como parte do níquel pode estar na forma de NiAl_2O_4 e outra parte na forma de NiO, isso pode tornar cada espécie com uma quantidade de níquel inferior a 10 %, já que a quantidade total de óxido de níquel foi de 14,6% obtida no FRX, o que dificulta a sua identificação devido o limite de detecção do equipamento. O cálcio identificado no FRX pode estar associado a um óxido misto de cálcio e alumínio (ICDD - 00-041-0358) com picos principais em $2\theta = 7,85^\circ$; $15,78^\circ$, $33,49^\circ$ e $66,95^\circ$. Por fim, como observado na Figura 3.7, após a redução pode-se identificar a presença de níquel metálico (ICDD - 01-087-0712), sobretudo no registro dos picos em $2\theta = 44,51^\circ$, $51,78^\circ$ e $76,38^\circ$ o que comprova a ativação do catalisador.

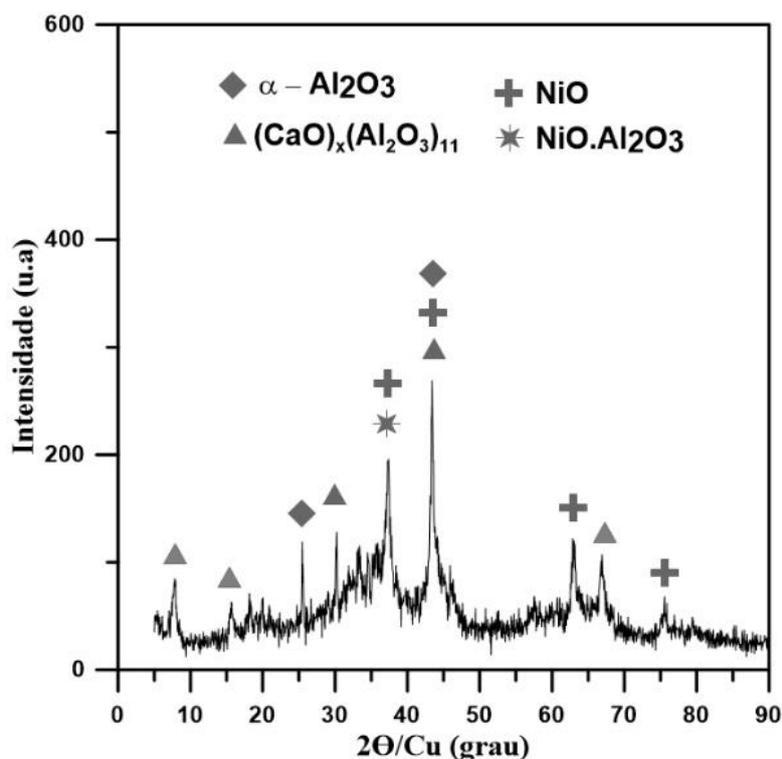


Figura 3.6 - Difratograma do catalisador calcinado.

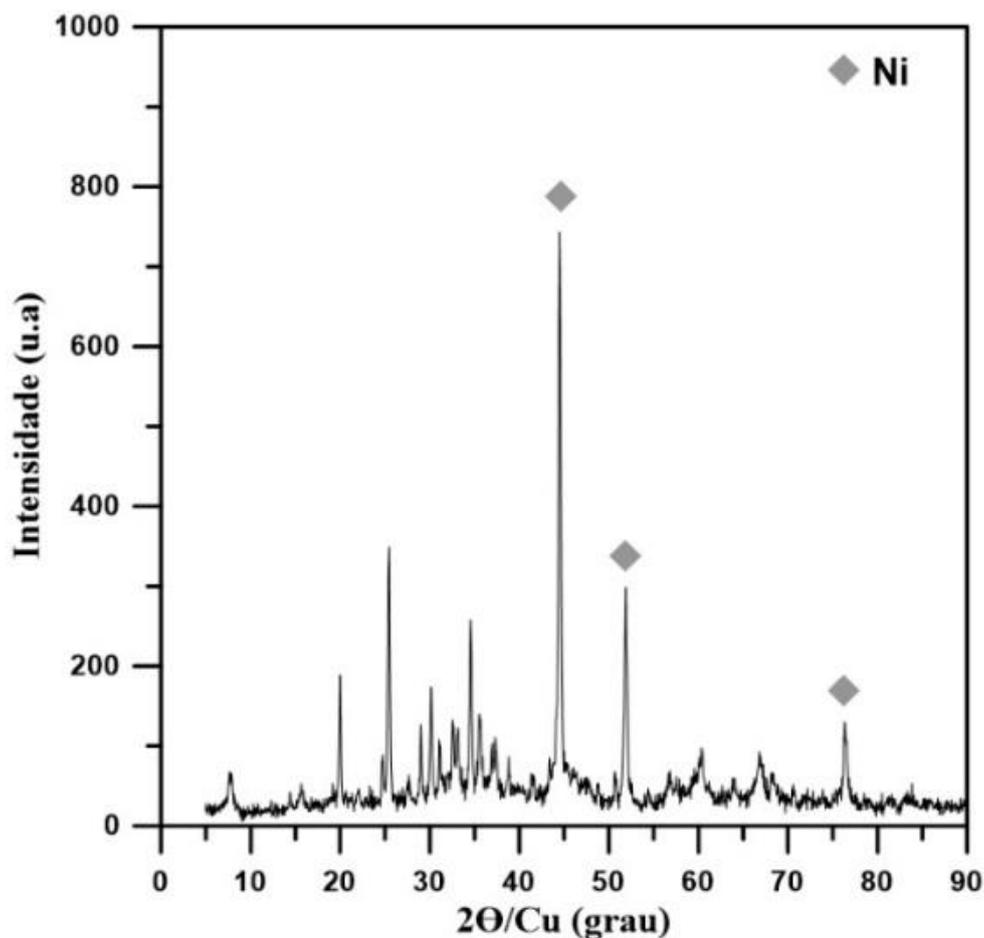


Figura 3.7 - Difratoograma do catalisador após a redução.

3.3.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia

Após o processo de calcinação a 650°C, pode-se observar as micrografias apresentadas nas Figuras 3.8a e 3.8b. Segundo SANTOS *et al.* (2000), a α -Al₂O₃ não é uma fase de transição da alumina, mas sim o último material cristalino formado pelo efeito do aumento da temperatura nas aluminas de transição. A estrutura final é formada acima de 1000 °C quando κ e θ -Al₂O₃ são aquecidas acima de 1000 °C ou são formados a 500 °C quando o diásporo é desidroxilado; estas formas pulverizadas produzem alfa-Al₂O₃ também como um pó fino. A forma das partículas de α -Al₂O₃ varia com a natureza dos precursores, por exemplo, gibbsita, boehmita e diásporo. Como não há informações sobre os precursores e de como os catalisadores foram preparados não é possível, através das imagens, indicar o tipo de tratamento térmico que a amostra foi

submetida. Porém, é possível notar nas imagens a formação de alguns cristais e uma estrutura porosa.

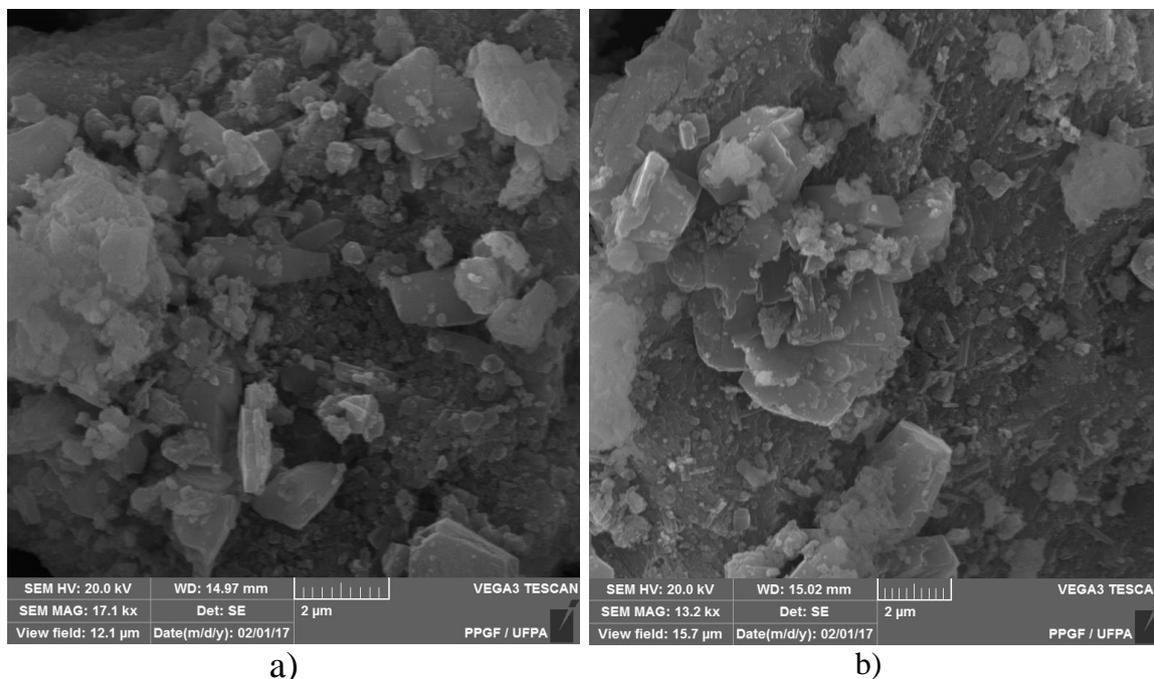


Figura 3.8 – Micrografias realizadas no catalisador após o processo de calcinação. a) micrografia 1; b) micrografia 2

A análise de espectroscopia por dispersão de energia foi realizada com o objetivo de se confirmar a presença dos elementos principais (Al, Ca, Ni e O), bem como analisar sua composição de forma semi-quantitativa.

A Figura 3.9 apresenta o mapa de elementos gerado pelo MEV/EDS referente à micrografia 1, apresentada na Figura 3.8a.

O mapa de elementos da Figura 3.9 apresenta, em toda a região da micrografia 1, a distribuição dos principais elementos constituintes do catalisador comercial. Pode-se verificar que há uma grande concentração de alumínio e oxigênio em uma mesma região, a qual pode ser caracterizada como a α -alumina, conforme apresentado anteriormente na análise de DRX. Nota-se também que o suporte do catalisador está recoberto pelos óxidos de níquel e cálcio, apresentando uma distribuição bastante homogênea.

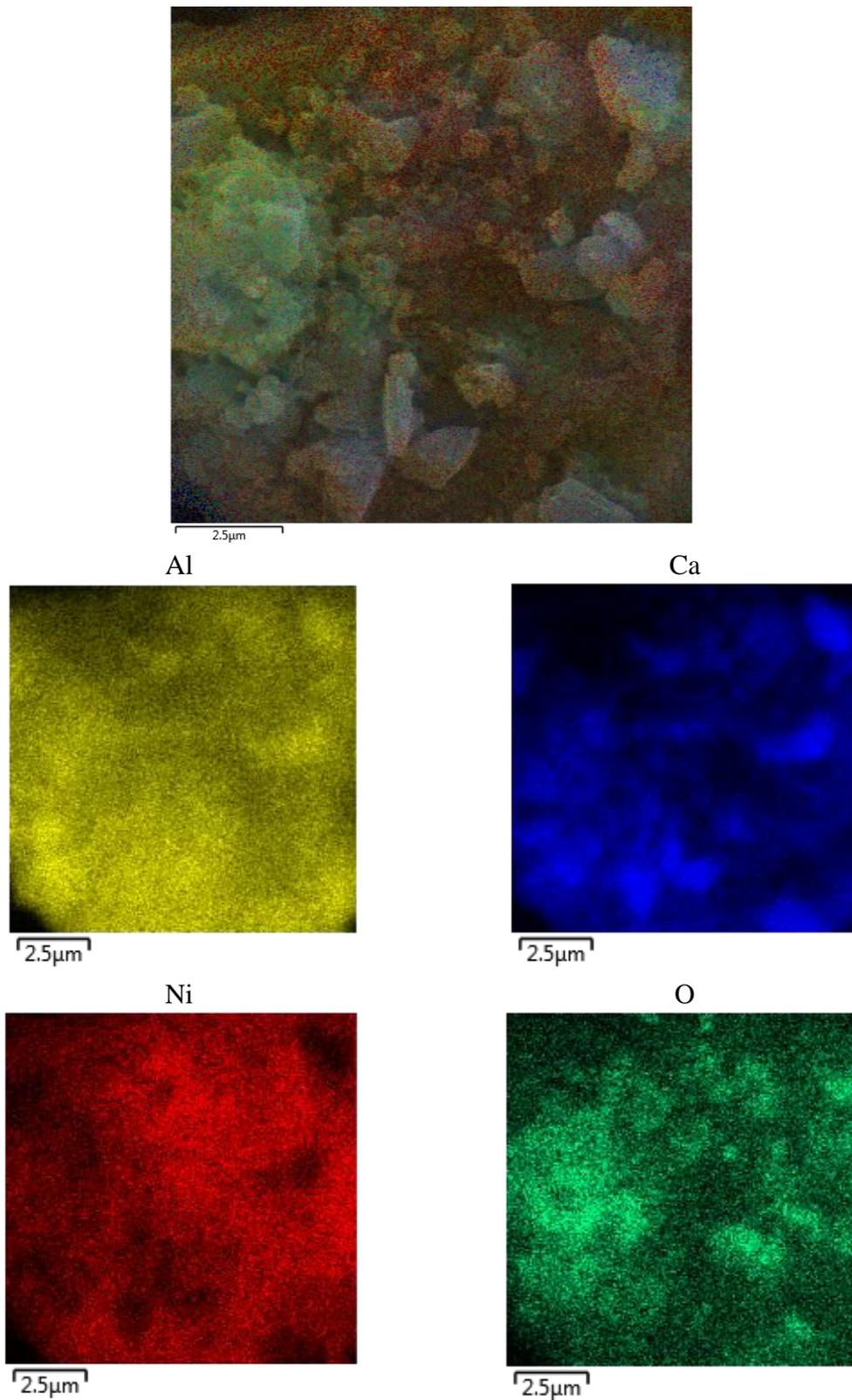


Figura 3.9 – Mapa de elementos da micrografia 1 após o processo de calcinação.

A Figura 3.10 apresenta o mapa de elementos gerado pelo MEV/EDS referente à micrografia 2, apresentada na Figura 3.8b.

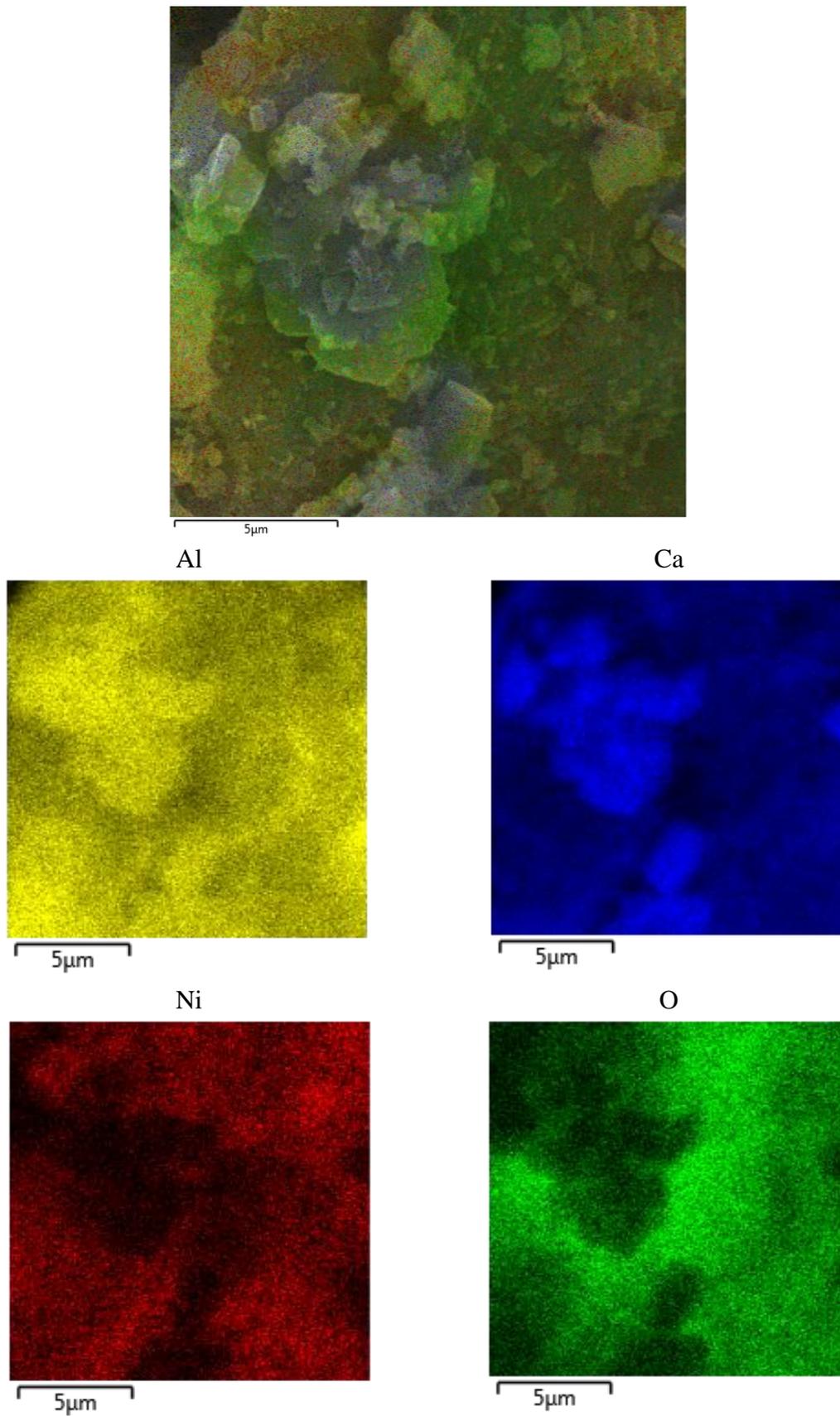


Figura 3.10 – Mapa de elementos da micrografia 2 após o processo de calcinação.

Na Figura 3.10 nota-se novamente a presença da alumina recoberta pelos óxidos de níquel e cálcio apresentando uma distribuição homogênea, conforme também foi observado na Figura 3.9.

A Figura 3.11 apresenta as análises pontuais realizadas no catalisador calcinado na temperatura de 650°C. E a seguir são apresentadas os respectivos espectros e tabelas referentes à composição de cada ponto analisado para a micrografia 1.

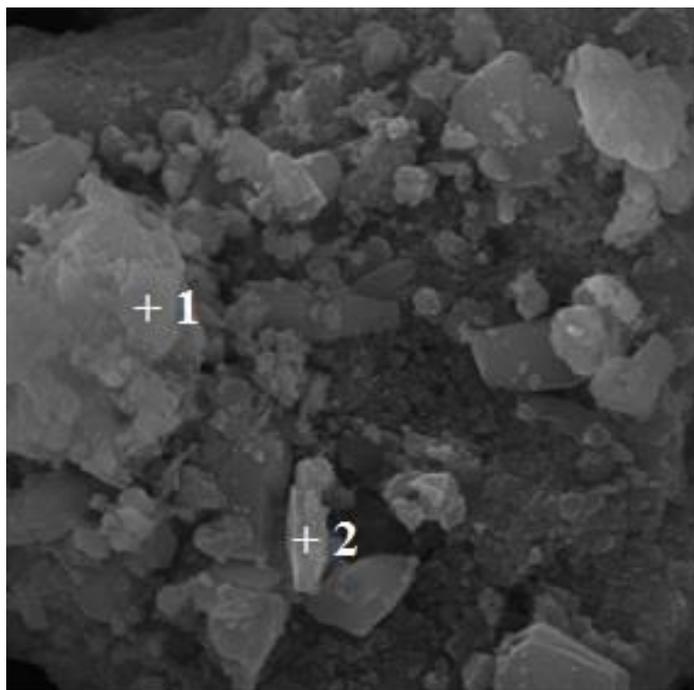


Figura 3.11 – Pontos analisados por espectroscopia por dispersão de energia da micrografia 1.

Conforme observado na Figura 3.11, foi realizada a análise pontual em dois locais diferentes da micrografia 1. Os espectros referentes à essa análise estão apresentados nas Figuras 3.12 e 3.13.

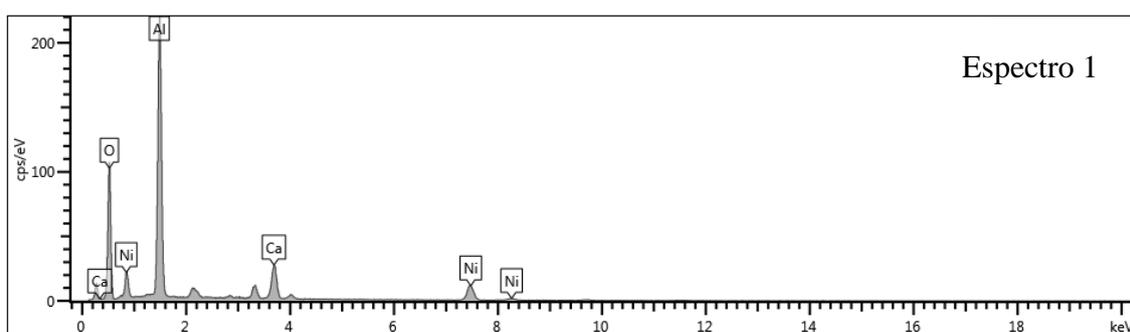


Figura 3.12 – Espectro 1 de EDS da micrografia 1.

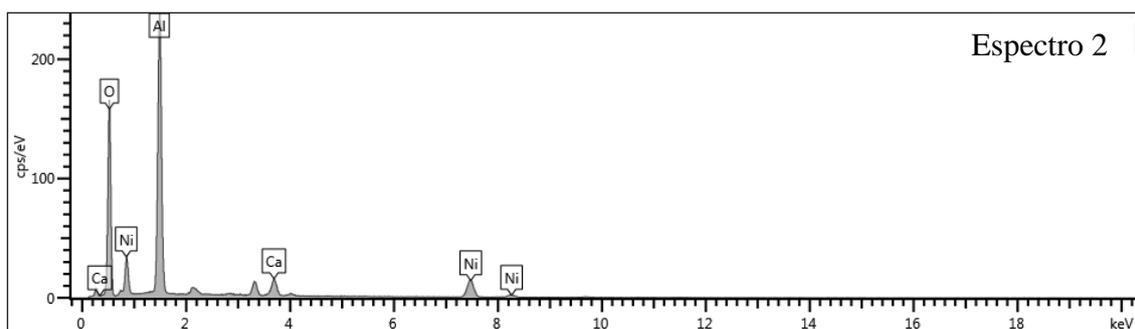


Figura 3.13 – Espectro 2 de EDS da micrografia 1.

Nas Figuras 3.12 e 3.13, conforme os picos observados, verifica-se a presença, em pequena quantidade, de cálcio e níquel, e de forma mais acentuada a presença de alumínio e oxigênio, provenientes da alumina.

As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam a análise semi-quantitativa, na forma elementar, realizada nos pontos 1 e 2 da Figura 3.11, respectivamente. Verifica-se que há uma grande concentração de alumínio e oxigênio no ponto 1, mais especificamente 38,26 e 40,67% em peso, respectivamente, e no ponto 2, tem-se 39,41 e 40,86% em peso de alumínio e oxigênio, respectivamente. Embora seja uma análise semi-quantitativa nota-se a presença majoritária de Al e O e minoritária de Ni e Ca, a qual foi também observada na análise de FRX. Para o cálcio em particular a concentração obtida pelo EDS é bem menor se comparada à do FRX, isso pode ser explicado levando-se em consideração que a análise do EDS é pontual e a do FRX é uma média obtida de uma massa representativa de toda a amostra.

Tabela 3.5 – Composição química do espectro 1 da micrografia 1.

| Elementos | % em peso |
|-----------|-----------|
| Al | 38,26 |
| Ca | 7,10 |
| Ni | 13,97 |
| O | 40,67 |

Tabela 3.6 – Composição química do espectro 2 da micrografia 1.

| Elementos | % em peso |
|-----------|-----------|
| Al | 39,41 |
| Ca | 3,36 |
| Ni | 16,36 |
| O | 40,86 |

A Figura 3.14 apresenta a segunda análise pontual realizada no catalisador calcinado na temperatura de 650°C. E a seguir são apresentadas os respectivos espectros e tabelas referentes à composição de cada ponto analisado para a micrografia 2.

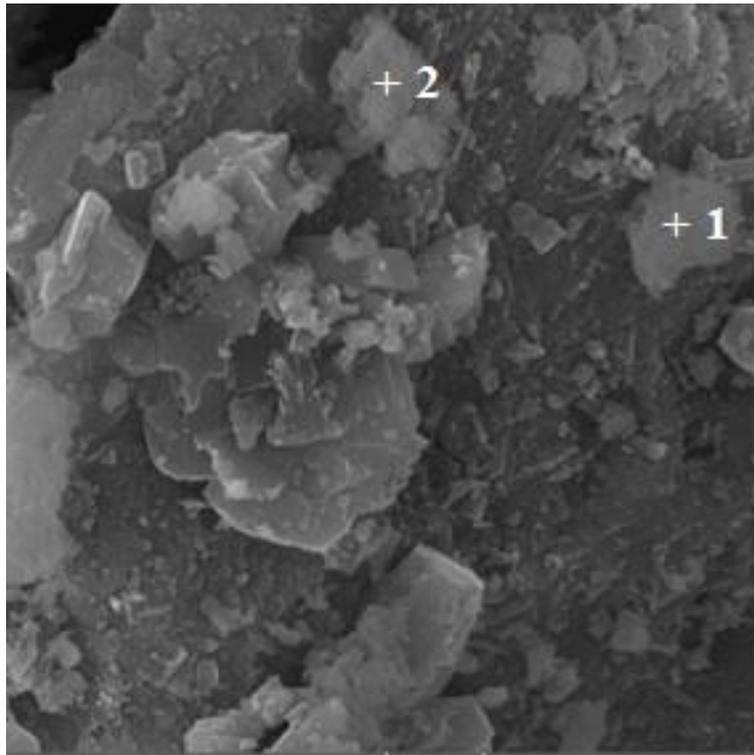


Figura 3.14 – Pontos analisados por espectroscopia por dispersão de energia da micrografia 2.

Conforme observado na Figura 3.14, foi realizada a análise pontual em dois locais diferentes, agora para a micrografia 2. Os espectros referentes à essa análise estão apresentados nas Figuras 3.15 e 3.16.

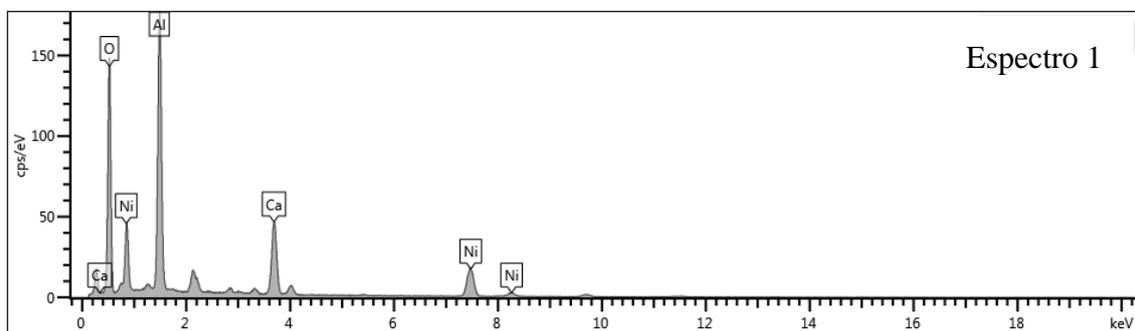


Figura 3.15 – Espectro 1 de EDS da micrografia 2.

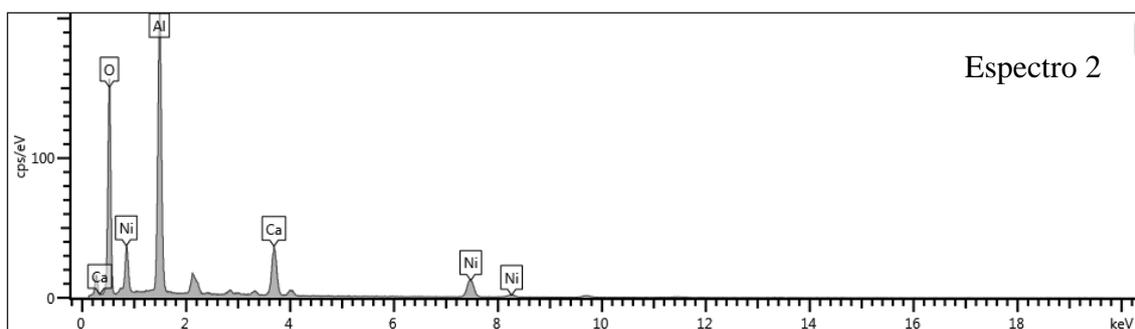


Figura 3.16 – Espectro 2 de EDS da micrografia 2.

Nas Figuras 3.15 e 3.16 também pode-se observar a presença, em pequena quantidade, de cálcio e níquel, e de forma mais acentuada a presença de alumínio e oxigênio, provenientes da alumina. De maneira geral, as análises da micrografia 1 e 2 estão em concordância de resultados.

As Tabelas 3.7 e 3.8 apresentam a análise semi-quantitativa, na forma elementar, realizada nos pontos 1 e 2 da Figura 3.14, respectivamente. Nota-se novamente que há uma grande concentração de alumínio e oxigênio no ponto 1, mais especificamente 31,00 e 37,57% em peso, respectivamente, e no ponto 2, nota-se 35,83 e 39,70% em peso de alumínio e oxigênio, respectivamente.

Tabela 3.7 – Composição química do espectro 1 da micrografia 2.

| Elementos | % em peso |
|-----------|-----------|
| Al | 31,00 |
| Ca | 11,38 |
| Ni | 20,05 |
| O | 37,57 |

Tabela 3.8 – Composição química do espectro 2 da micrografia 2.

| Elementos | % em peso |
|-----------|-----------|
| Al | 35,83 |
| Ca | 9,18 |
| Ni | 15,29 |
| O | 39,70 |

3.3.1.4 – Redução à temperatura programada

O perfil de redução do catalisador calcinado a 650°C, dado na Figura 3.17 mostra as bandas de consumo de hidrogênio, resultantes da sobreposição de picos de redução, que ao serem decompostos, fornecem informações sobre o número de fases redutíveis presentes, bem como a estabilidade térmica da amostra. Pode-se observar três

picos de redução, em 580°C, 677°C e 817°C, indicando diferentes graus de interação do níquel com a alumina. Vale ressaltar que se formaram espécies refratárias de Ni²⁺, que segundo a literatura são muito difíceis de reduzir (BARTHOLOMEW e FARRAUOT, 1976). O primeiro pico observado a 580°C pode ser atribuído ao NiO. O segundo pico, em torno de 677°C é relativo à presença de Ni²⁺ na superfície do catalisador, com coordenação octaédrica, altamente dispersa e interagindo fortemente com o suporte, como também observado por HOFFER *et al.* (2000) e BOKX *et al.* (1987) que estudaram catalisadores com concentrações similares de NiO. E o terceiro pico em temperaturas mais elevadas, 817°C, que é correspondente ao aluminato de níquel, com coordenação tetraédrica, altamente refratário MATTOS *et al.* (2004). No trabalho de MATTOS *et al.* (2004), foram analisados perfis de redução para catalisadores Ni/Al₂O₃ de diferentes concentrações de níquel, variando de 4,4% a 17%. Para a concentração de 17%, a mais próxima concentração comparada ao catalisador utilizado no presente trabalho, os picos encontrados foram de 450°C, 600°C e o terceiro na faixa de 700° a 800°C. De posse do gráfico do perfil de redução do catalisador foi possível calcular o grau de redução (Apêndice I), que foi de aproximadamente 100%, o que mostra que nessas condições, todo o níquel na forma de óxido é reduzido a níquel metálico.

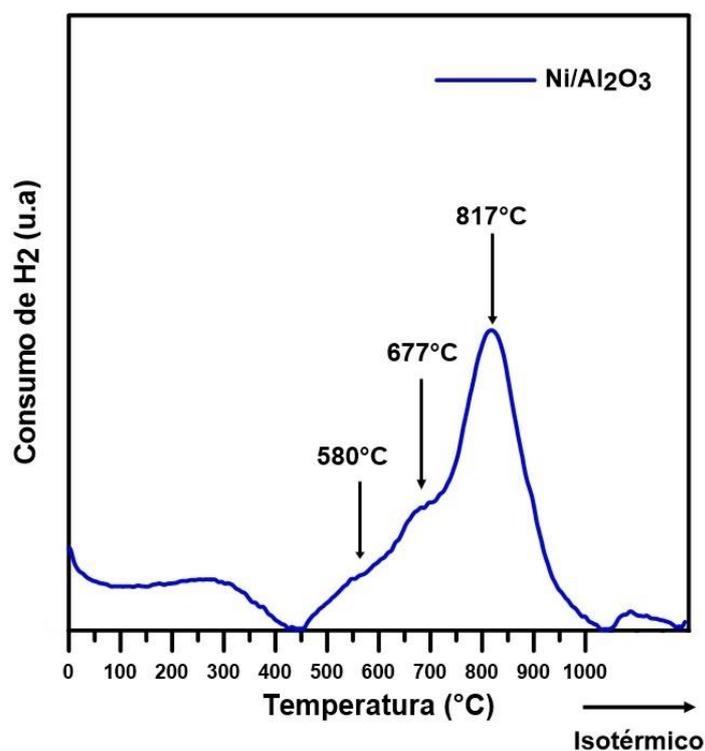


Figura 3.17 - Perfil de redução à temperatura programada da amostra calcinada.

3.3.2 – Difusão externa

A Tabela 3.9 mostra os valores de conversão de CH₄ e O₂ encontrados para diferentes valores de vazão de carga e massa de catalisador, mantendo velocidade espacial (vazão de carga/massa de catalisador) de 2 mL.mg⁻¹.min⁻¹. Na temperatura mais alta de operação (900°C) foram obtidas conversões semelhantes para um mesmo tempo espacial, tanto para o metano quanto para o oxigênio, com uma leve diferença em relação ao CH₄. Esses resultados comprovam que a etapa limitante nestas condições é a reação e não a difusão externa. Como o tempo espacial foi mantido constante, caso houvessem limitações difusionais, essas resistências ao transporte causariam alterações significativas nas conversões para os três testes realizados. Apesar da menor massa (25 mg) apresentar aproximadamente a mesma conversão, optou-se pela massa de 50 mg para os demais testes, pois dessa forma tem-se um comprimento de leito no mínimo igual ao diâmetro do reator e não menor. Essa escolha pode atender possíveis hipóteses caso decida-se utilizar, em estudos posteriores, modelos matemáticos baseados em balanços materiais no leito.

Tabela 3.9 - Resultados dos testes difusionais.

| T (°C) | Vazão da carga (mL min ⁻¹) | Massa de catalisador (mg) | Conversão média de CH ₄ (%) | Conversão média de O ₂ (%) |
|--------|--|---------------------------|--|---------------------------------------|
| 900 | 50 | 25 ± 0,001 | 97,23 | 100 |
| 900 | 75 | 37,5 ± 0,001 | 96,47 | 100 |
| 900 | 100 | 50 ± 0,001 | 98,35 | 100 |

3.3.3 – Perfis de conversão

Na Figura 3.18 apresentam-se os perfis de conversão do metano versus temperatura. Nota-se que as maiores conversões obtidas foram para a razão molar CH₄/O₂/H₂O de 4,5/1/7,85, inclusive comparado à reforma a vapor (88% em 800°C, 95% em 850 °C e 100% em 900 °C), chegando a aproximadamente 100% nas temperaturas de 800°, 850° e 900°C. GONÇALVES e SOUZA (2018) estudaram o efeito da dopagem de nióbia em catalisadores de Ni/Al₂O₃, na reforma a vapor do metano. E para o catalisador de Ni-Al convencional com 17,3% de NiO alcançaram uma conversão de aproximadamente 87% em 900 °C, com razão H₂O/CH₄ = 1. SOUZA

et al. (2007) avaliaram a reforma autotérmica em catalisadores de níquel preparados a partir de compostos do tipo hidrotalcita (20% de Ni-Al) e obtiveram conversões de metano de 56% na temperatura de 900 °C, em condições de alimentação de $O_2/CH_4 = 0,25$ e $H_2O/CH_4 = 0,5$. No presente trabalho, o catalisador apresentou excelentes resultados em termos de conversão para o metano, em elevadas temperaturas. Nota-se ainda na Figura 3.18 um salto abrupto nas curvas para as razões $CH_4/O_2/H_2O$ de 4,5/1/7,85 e 2/1/4,29, entre as temperaturas de 700° e 750°C, isso se deve ao aumento brusco na velocidade de reação para essas concentrações. Caso as conversões fossem acompanhadas em intervalos menores de temperatura, essas variações seriam menos abruptas.

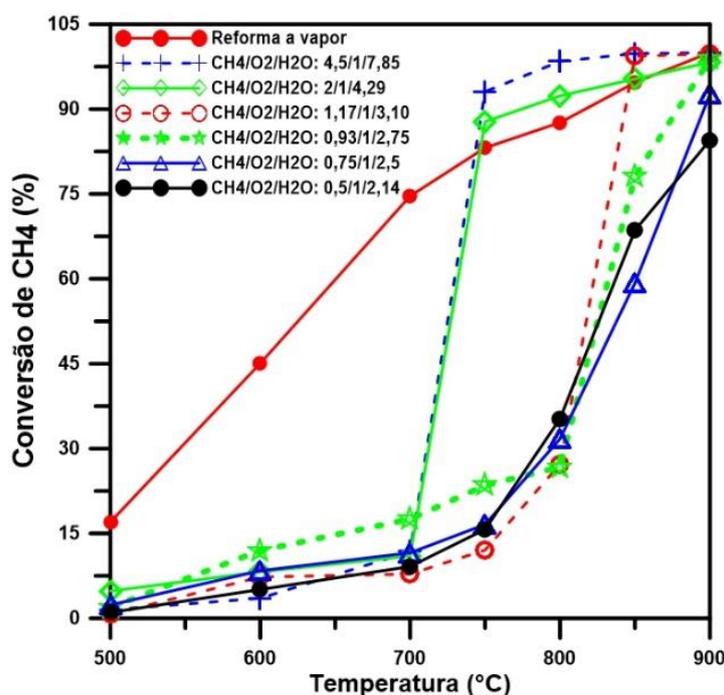


Figura 3.18 - Perfil de conversão de metano para todas as razões de $CH_4/O_2/H_2O$ utilizadas.

Na Figura 3.19 tem-se os perfis de conversão do oxigênio versus temperatura. Nota-se, que as maiores conversões obtidas foram para a razão molar $CH_4/O_2/H_2O$ de 4,5/1/7,85 e 2/1/4,29 alcançando 100 % nas temperaturas de 750°, 800°, 850° e 900°C. SOUZA *et al.* (2007) obtiveram 100 % de conversão para o oxigênio, ao longo da mesma faixa de temperatura. Novamente nota-se um salto abrupto nas curvas para as razões $CH_4/O_2/H_2O$ de 4,5/1/7,85 e 2/1/4,29, entre as temperaturas de 700° e 750°C, pelos mesmos motivos apresentados.

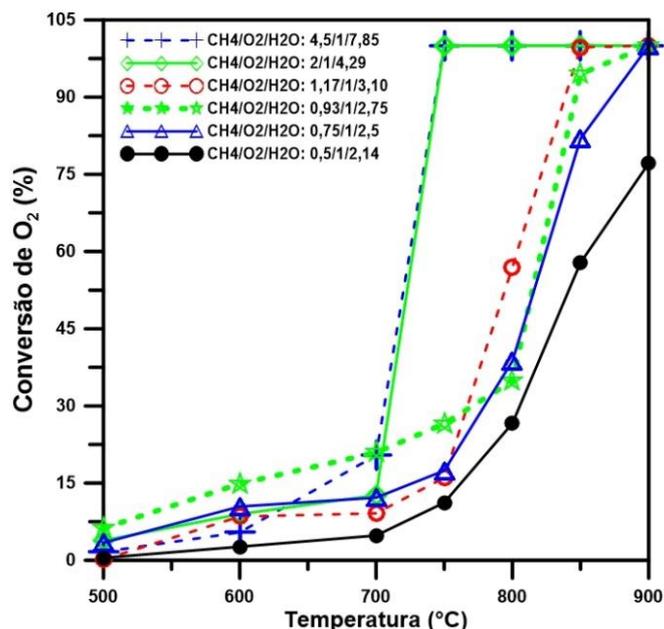


Figura 3.19 - Perfil de conversão de oxigênio para todas as razões de CH₄/O₂/H₂O utilizadas.

3.3.4 – Frações molares

Nas Tabelas 3.10 a 3.12 tem-se os resultados das frações molares e razão H₂/CO para a reforma a vapor e reforma autotérmica para as razões molares de CH₄/O₂/H₂O de 4,5/1/7,85 e 0,5/1/2,14, respectivamente. Para os resultados da reforma a vapor a produção de hidrogênio alcançou uma fração máxima de 74,94% e a razão H₂/CO manteve-se praticamente em 3 a partir da temperatura de 750°C. Esses resultados comprovam a relação estequiométrica da reação de reforma a vapor onde tem-se uma razão de H₂/CO = 3 (Equação 3.3), considerando que esta seja a reação mais importante do processo. GONÇALVES e SOUZA (2018) encontraram valores também próximos de 3 nas temperaturas de 850° e 900°C.

Tabela 3.10 - Resultados de frações molares e razão H₂/CO para a reforma a vapor.

| T (°C) | Fração molar (%) | | | | | |
|--------|------------------|----------------|----------------|-------|-----------------|--------------------|
| | CH ₄ | O ₂ | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ /CO |
| 500 | 54,45 | 0,00 | 37,42 | 1,09 | 7,04 | 34,21 |
| 600 | 25,09 | 0,00 | 59,11 | 7,68 | 8,11 | 7,69 |
| 700 | 9,26 | 0,00 | 68,59 | 18,56 | 3,60 | 3,70 |
| 750 | 5,87 | 0,00 | 70,35 | 22,83 | 0,95 | 3,08 |
| 800 | 4,28 | 0,00 | 71,10 | 24,57 | 0,05 | 2,89 |
| 850 | 1,77 | 0,00 | 73,32 | 24,90 | 0,00 | 2,94 |
| 900 | 0,00 | 0,00 | 74,94 | 25,06 | 0,00 | 2,99 |

Nota-se na Tabela 3.11, que a produção de hidrogênio varia em torno de 70,34 a 71,47% nas mais altas temperaturas e a razão H₂/CO em torno de 2,56 e 2,77 a partir da temperatura de 750°C. Considerando as Equações 3.2 (H₂/CO = 2) e 3.3 (H₂/CO = 3) como as reações mais importantes e ocorrendo de maneira mais significativa, em detrimento das demais, a razão H₂/CO é aproximadamente 2,5, o que seria um meio termo entre elas. Já no trabalho de SOUZA *et al.* (2007) os valores ficaram entre 2 e 2,5 na faixa de temperatura de 800° a 900°C. É possível observar também que uma menor concentração de oxigênio favorece a produção de hidrogênio, dada principalmente pela oxidação parcial.

Tabela 3.11 - Resultados de frações molares e razão H₂/CO para a reforma autotérmica na razão de CH₄/O₂/H₂O de 4,5/1/7,85.

| T (°C) | Fração molar (%) | | | | | |
|--------|------------------|----------------|----------------|-------|-----------------|--------------------|
| | CH ₄ | O ₂ | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ /CO |
| 500 | 80,17 | 19,83 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | ---- |
| 600 | 79,73 | 19,36 | 0,00 | 0,18 | 0,73 | 0,00 |
| 700 | 78,01 | 17,45 | 1,16 | 1,01 | 2,37 | 1,14 |
| 750 | 2,21 | 0,00 | 70,34 | 25,41 | 2,04 | 2,77 |
| 800 | 0,49 | 0,00 | 70,77 | 26,59 | 2,15 | 2,66 |
| 850 | 0,05 | 0,00 | 71,47 | 26,34 | 2,14 | 2,71 |
| 900 | 0,00 | 0,00 | 71,15 | 27,79 | 1,05 | 2,56 |

Na Tabela 3.12, na qual tem-se a maior concentração de oxigênio em relação aos demais experimentos, a produção de hidrogênio varia em torno de 1,84 a 5,99% nas mais altas temperaturas e a razão H₂/CO em torno de 0,57 e 1,67 a partir da temperatura de 750°C. Neste caso o aumento da concentração de O₂ favoreceu a produção de CO₂, ou seja, a oxidação total (Equação 3.1) em detrimento da produção de hidrogênio.

Tabela 3.12 - Resultados de frações molares e razão H₂/CO para a reforma autotérmica na razão de CH₄/O₂/H₂O de 0,5/1/2,14.

| T (°C) | Fração molar (%) | | | | | |
|--------|------------------|----------------|----------------|------|-----------------|--------------------|
| | CH ₄ | O ₂ | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ /CO |
| 500 | 32,80 | 66,92 | 0,00 | 0,00 | 0,28 | ---- |
| 600 | 32,35 | 67,33 | 0,00 | 0,00 | 0,31 | ---- |
| 700 | 31,53 | 67,02 | 0,53 | 0,39 | 0,53 | 1,36 |
| 750 | 30,42 | 65,02 | 1,84 | 1,11 | 1,61 | 1,67 |
| 800 | 26,37 | 60,68 | 4,22 | 2,96 | 5,77 | 1,43 |
| 850 | 19,57 | 53,23 | 5,99 | 6,66 | 14,55 | 0,90 |
| 900 | 10,91 | 32,64 | 4,01 | 7,01 | 45,44 | 0,57 |

Nas Tabelas 3.13 a 3.16 apresentam-se os resultados intermediários para a reforma autotérmica, ou seja, para as razões $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 2/1/4,29; 1,17/1/3,10; 0,93/1/2,75 e 0,75/1/2,5; respectivamente. Nota-se novamente que o acréscimo gradual de oxigênio desfavorece a produção de hidrogênio e CO e aumenta a produção de CO_2 . Portanto, como apresentado anteriormente, as razões molares $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ com maior e menor produção de hidrogênio, respectivamente, foram: 4,5/1/7,85 e 0,5/1/2,14.

Tabela 3.13 - Resultados de frações molares e razão H_2/CO para a reforma autotérmica na razão de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 2/1/4,29.

| T (°C) | Fração molar (%) | | | | | |
|--------|------------------|--------------|--------------|-------|---------------|------------------------|
| | CH_4 | O_2 | H_2 | CO | CO_2 | H_2/CO |
| 500 | 65,87 | 34,13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | ---- |
| 600 | 65,50 | 33,33 | 0,00 | 0,00 | 1,17 | ---- |
| 700 | 64,41 | 32,45 | 1,27 | 0,40 | 1,46 | 3,19 |
| 750 | 4,56 | 0,00 | 67,56 | 19,42 | 8,45 | 3,48 |
| 800 | 2,75 | 0,00 | 67,96 | 19,59 | 9,70 | 3,47 |
| 850 | 1,65 | 0,00 | 67,92 | 20,35 | 10,08 | 3,34 |
| 900 | 0,60 | 0,00 | 69,02 | 23,78 | 6,60 | 2,90 |

Tabela 3.14 - Resultados de frações molares e razão H_2/CO para a reforma autotérmica na razão de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 1,17/1/3,10.

| T (°C) | Fração molar (%) | | | | | |
|--------|------------------|--------------|--------------|-------|---------------|------------------------|
| | CH_4 | O_2 | H_2 | CO | CO_2 | H_2/CO |
| 500 | 52,62 | 46,73 | 0,00 | 0,00 | 0,65 | ---- |
| 600 | 52,72 | 45,97 | 0,00 | 0,00 | 1,30 | ---- |
| 700 | 51,86 | 45,18 | 0,64 | 0,48 | 1,85 | 1,32 |
| 750 | 49,62 | 41,86 | 3,79 | 1,52 | 3,21 | 2,49 |
| 800 | 50,52 | 26,40 | 6,08 | 3,86 | 13,14 | 1,58 |
| 850 | 0,23 | 0,09 | 64,41 | 20,91 | 14,35 | 3,08 |
| 900 | 0,08 | 0,00 | 64,96 | 21,44 | 13,53 | 3,03 |

Tabela 3.15 - Resultados de frações molares e razão H_2/CO para a reforma autotérmica na razão de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 0,93/1/2,75.

| T (°C) | Fração molar (%) | | | | | |
|--------|------------------|--------------|--------------|-------|---------------|------------------------|
| | CH_4 | O_2 | H_2 | CO | CO_2 | H_2/CO |
| 500 | 47,66 | 51,75 | 0,00 | 0,00 | 0,59 | ---- |
| 600 | 47,13 | 51,76 | 0,00 | 0,00 | 1,11 | ---- |
| 700 | 46,52 | 50,66 | 0,94 | 0,35 | 1,53 | 2,68 |
| 750 | 45,36 | 49,46 | 2,01 | 1,23 | 1,94 | 1,63 |
| 800 | 42,40 | 42,84 | 5,75 | 2,47 | 6,54 | 2,33 |
| 850 | 11,97 | 3,41 | 45,73 | 12,40 | 26,49 | 3,69 |
| 900 | 0,48 | 0,00 | 61,40 | 17,02 | 21,09 | 3,61 |

Tabela 3.16 - Resultados de frações molares e razão H₂/CO para a reforma autotérmica na razão de CH₄/O₂/H₂O de 0,75/1/2,5.

| T (°C) | Fração molar (%) | | | | | |
|--------|------------------|----------------|----------------|-------|-----------------|--------------------|
| | CH ₄ | O ₂ | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ /CO |
| 500 | 42,18 | 57,61 | 0,00 | 0,00 | 0,21 | ---- |
| 600 | 42,38 | 57,21 | 0,00 | 0,00 | 0,41 | ---- |
| 700 | 40,72 | 55,82 | 1,86 | 0,59 | 1,00 | 3,15 |
| 750 | 39,27 | 53,65 | 3,17 | 1,53 | 2,37 | 2,07 |
| 800 | 35,72 | 44,27 | 6,31 | 3,08 | 10,62 | 2,05 |
| 850 | 30,96 | 18,95 | 6,24 | 4,03 | 39,82 | 1,55 |
| 900 | 4,04 | 0,00 | 47,93 | 13,31 | 34,72 | 3,60 |

3.4 – CONCLUSÕES

O catalisador comercial avaliado contém, além de Ni e alfa-Al₂O₃, um alto teor de Ca. Foram encontrados três picos de redução para o catalisador comercial de níquel. O primeiro pico a 580°C foi atribuído ao NiO, o segundo pico em 677°C relativo a presença de Ni²⁺ na superfície do catalisador em sítios simétricos octaédricos e o terceiro pico em 817°C correspondente ao aluminato de níquel em sítios simétricos tetraédricos.

O catalisador apresentou alta conversão na reforma autotérmica do metano, em altas temperaturas. Observou-se nos gráficos de conversão e nas tabelas de fração molar, que quanto maior a concentração de oxigênio, maior a produção de CO₂ e menor a produção de hidrogênio devido à combustão completa do metano.

Notou-se que na razão CH₄/O₂/H₂O de 4,5/1/7,85 obtiveram-se as maiores conversões de metano e oxigênio e as maiores frações de hidrogênio no produto final, o que já era esperado, de acordo com a literatura, pois nesta razão tem-se a menor concentração de oxigênio, que desfavoreceu a combustão total, produzindo mais hidrogênio e a maior quantidade de vapor em excesso, minimizando a formação de coque.

3.5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARADO, P. V. T., 2016, **Catalisadores a base de perovskitas duplas de níquel para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BARTHOLOMEW, C. A.; FARRAUOT, R. J., Chemistry of nickel-alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 45, p. 41-53 1976.

BOKX, P.K.; WASSENBERG, W. B. A.; GEUS, J.W., Interaction of nickel ions with a γ -Al₂O₃ support during deposition from aqueous solution. **Journal of Catalysis**, v. 104, p. 86-98, 1987.

BRAVO, C. A. F.; ASSAF, J. M., Desativação de catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma seca do metano: efeitos da dispersão do leito e da diluição dos reagentes. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2000, Águas de São Pedro. **Anais**. Águas de São Pedro, 2000.

GONÇALVES, J. F.; SOUZA, M. M. V. M., Effect of Doping Niobia over Ni/Al₂O₃ Catalysts for Methane Steam Reforming. **Catalysis Letters**, v. 148, p. 1478-1489, 2018.

GOSIEWSKI, K.; BARTMANN, U.; MOSZCZYNSKI, M.; MLECZKO, L., Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Chem. Eng. Sci.**, v. 54, p. 4589-4602, 1999.

HOANG, D. L.; CHAN, S. H., Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. **App. Cat. A: Gen.**, v. 268, p. 207-216, 2004.

HOFFER, B.W.; van LANGEVELD, A. D.; JANSSENS, J. P.; BONNÉ, R. L. C.; LOK, C. M.; MOULIJN, J. A., Stability of Highly Dispersed Ni/Al₂O₃ Catalysts: Effects of Pretreatment. **Journal of Catalysis**, v. 192, p. 432-440, 2000.

MATTOS, A. R. J. M.; PROBST, S. H.; AFONSO, J. C.; SCHMAL, M., Hydrogenation of 2-Ethylhexen-2-al on Ni/Al₂O₃ Catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 760-766, 2004.

MOKHNACHUK, O. V.; SOLOVIEV, S. O.; KAPRAN, A. Y., Effect of rare-earth element oxides (La₂O₃, CeO₂) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/Al₂O₃ monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. **Catalysts Today**, v. 119, p. 145-151, 2007.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P., Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, p. 104-114, 2000.

SCOGNAMIGLIO, D.; RUSSO, L.; MAFFETTONE, P. L.; SALEMME, L.; SIMEONE, M.; CRESCITELLI, S., Modelling and simulation of a catalytic autothermal methane reformer with Rh catalyst. **Int. J. Hydrogen. Energy**, v. 37, p. 263-275, 2012.

SOUZA, M. M. V. M.; RIBEIRO, N. F. P.; NETO, O. R. M.; CRUZ, I. O.; SCHMAL, M., Autothermal reforming of methane over nickel catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p. 451-456, 2007.

TUZA, P. V.; SOUZA, M. M. V. M., Steam reforming of methane over catalyst derived from ordered double Perovskite: Effect of crystalline phase transformation. **Catal. Letters**, v.146, p. 47-53, 2015.

U. S., ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2013**. Disponível em:<[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2013\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2013).pdf)>. Acesso em: 15 de Março de 2017.

U. S., ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2014**. Disponível em:<[https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383\(2014\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/0383(2014).pdf)>. Acesso em: 15 de Março de 2017.

CAPÍTULO 4

ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM MODELO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO PELO MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

Neste capítulo foi utilizado um modelo cinético da literatura que representa o processo de reforma autotérmica do metano em catalisador comercial de Ni suportado em α -alumina, com a finalidade de estimar os parâmetros envolvidos nas reações, tais como: constantes de reação e de equilíbrio e constantes de adsorção para as temperaturas de 700° e 750°C. O método empregado nas estimativas foi o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC), uma técnica estatística baseada em uma abordagem Bayesiana. Um segundo processo de estimativa foi realizado estabelecendo a equação de Arrhenius para todas as constantes e estimou-se os fatores pré-exponenciais, energia de ativação e entalpias de reação. Para tanto foram utilizadas as taxas de reação, provenientes dos 6 experimentos realizados com as seguintes razões molares de entrada de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 4,5/1/7,85; 2/1/4,29; 1,17/1/3,1; 0,93/1/2,75; 0,75/1/2,5 e 0,5/1/2,14. Em todos os casos manteve-se constante a razão $\text{H}_2\text{O}/(\text{CH}_4+\text{O}_2)$ em aproximadamente 1,4. Os resultados foram apresentados em termos de taxas de reação e comparados com resultados da literatura.

4.1 - INTRODUÇÃO

Como apresentado nos capítulos anteriores, o processo de reforma autotérmica apresenta uma grande complexidade, no que diz respeito ao número de reações envolvidas. A fim de reduzir essa complexidade no desenvolvimento de um modelo matemático, apenas as reações com taxas significativas foram consideradas, ou seja, as reações que possuem velocidades com magnitudes mais elevadas. Existem diversas simplificações expostas na literatura que permitem desprezar reações por suas baixas taxas, sobretudo se comparadas com as principais reações envolvidas no processo.

Por exemplo, CHAN e WANG (2000), que analisaram termodinamicamente o processamento de gás natural para posterior aplicação em células a combustível, verificaram que a adição de vapor d'água na oxidação parcial é extremamente eficaz para diminuir significativamente a formação de coque, pois o vapor em excesso reage com o carbono da superfície, produzindo CO e H₂ (gaseificação do carbono). Através de simulações, foi observado que para razões molares de W/F (H₂O/CH₄) acima de 1,5, para qualquer razão molar A/F (ar a 20% de O₂/CH₄), a deposição de carbono torna-se desprezível na reforma autotérmica, como pode ser observado na Figura 4.1.

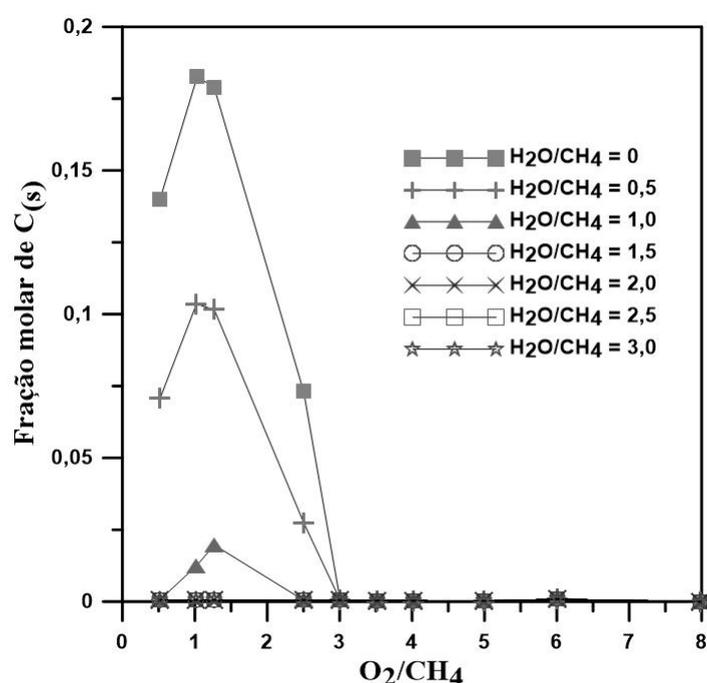


Figura 4.1 – Influência das razões molares O₂/CH₄ e H₂O/CH₄ sobre a fração molar de C(s) no produto. Fonte: Adaptado de CHAN e WANG (2000)

Segundo GOSIEWSKI *et al.* (1999), que também estudaram a termodinâmica e estequiometria do processo de reforma autotérmica, a taxa de formação de gás de síntese pela reação de reforma do metano com dióxido de carbono (reforma seca), Equação 3.6, é bem menor que a oxidação completa (Equação 3.1), reforma a vapor (Equação 3.3) e a reação de shift (Equação 3.5), como mostram os perfis de velocidade da Figura 4.2. Como as reações em questão são reversíveis, com exceção da oxidação completa, os valores negativos de taxas indicam maior produção dos reagentes em detrimento dos produtos da reação, ao passo que os valores positivos das taxas indicam maior consumo dos reagentes.

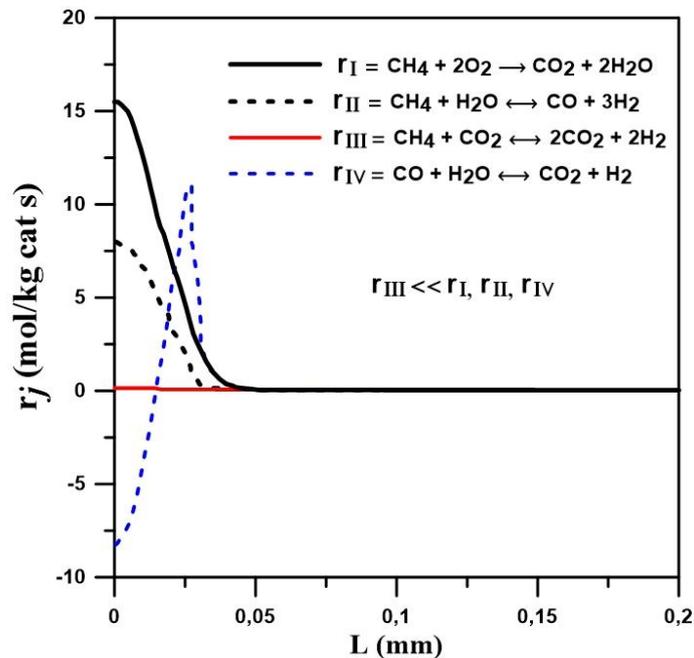
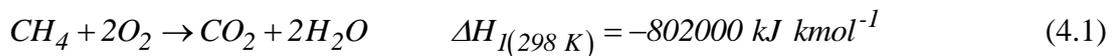
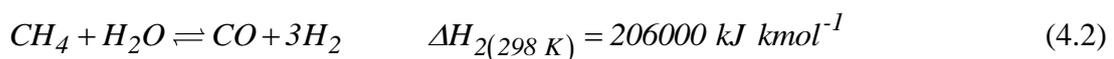


Figura 4.2 – Taxas de reação sobre a placa catalítica. Fonte: Adaptado de GOSIEWSKI *et al.* (1999).

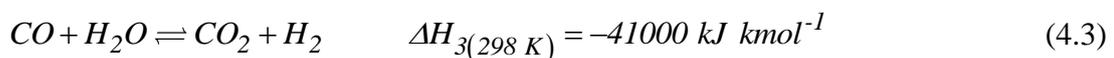
Segundo HOANG e CHAN (2004) como consequência, apenas quatro reações importantes são consideradas no modelo. A combustão exotérmica completa de metano:



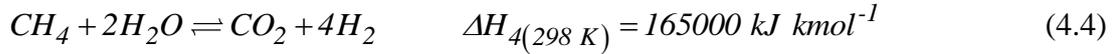
A reação endotérmica de reforma a vapor:



Acompanhado da reação de shift:



E a metanação reversa para formação de CO₂:



De maneira geral, este modelo leva em conta quatro reações principais (Equações 4.1 a 4.4) e seis espécies de gás, incluindo metano (CH₄), oxigênio (O₂), hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). O hélio (He) presente no gás de entrada é considerado como um diluente, que afeta apenas a propriedade do gás. Vale ressaltar que a reação de oxidação parcial também pode ser extremamente importante, podendo substituir a combustão total do metano ou apenas ser somada ao sistema de reações.

4.2 – CINÉTICA DAS REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA

A determinação da taxa de reação para a Equação 4.1 foi feita com base no princípio adotado pelos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood, descritos no Capítulo 3. A Equação 4.5, que descreve este modelo é dependente da temperatura e baseada em moléculas de metano adsorvidas que em seguida reagem com o oxigênio, conforme MA *et al.* (1996).

$$R_1 = \frac{k_1 p_{CH_4} p_{O_2}^{1/2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2}^{1/2}\right)^2} \quad (4.5)$$

sendo:

R_1 : taxa de reação 1, irreversível, catalítica e adsortiva, para a combustão completa do metano (mol kg_{cat}⁻¹ s⁻¹);

k_1 : constante cinética 1 (mol kg_{cat}⁻¹ s⁻¹ atm^{-1,5});

$K_{CH_4}^C$: constante de equilíbrio de adsorção, na combustão, para o CH₄ (atm⁻¹);

$K_{O_2}^C$: constante de equilíbrio de adsorção, na combustão, para o O_2 ($\text{atm}^{-0,5}$);

p_{CH_4} : pressão parcial do metano (atm);

p_{O_2} : pressão parcial do oxigênio (atm).

As taxas cinéticas das Equações 4.2 a 4.4 foram adotadas de XU e FROMENT (1989a), com o mecanismo também apresentado no capítulo anterior, e dadas pelas Equações 4.6 a 4.8, respectivamente:

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_{e2}} \right) \frac{1}{Q_r^2} \quad (4.6)$$

em que:

$$Q_r = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} ;$$

R_2 : taxa de reação 2, reversível, catalítica e adsortiva, para o processo de reforma a vapor ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$);

k_2 : constante cinética 2 ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{0,5}$);

K_{e2} : constante de equilíbrio 2 (atm^2);

K_{CO} : constante de equilíbrio de adsorção para o CO (atm^{-1});

K_{H_2} : constante de equilíbrio de adsorção para o H_2 (atm^{-1});

K_{CH_4} : constante de equilíbrio de adsorção para o CH_4 (atm^{-1});

K_{H_2O} : constante de equilíbrio de adsorção para a H_2O (adimensional);

p_{H_2} : pressão parcial do hidrogênio (atm);

p_{H_2O} : pressão parcial da água (atm);

p_{CO} : pressão parcial do monóxido de carbono (atm);

$$R_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{e3}} \right) \frac{1}{Q_r^2} \quad (4.7)$$

sendo:

R_3 : taxa de reação 3, reversível, catalítica e adsortiva, para a reação de shift (mol kg_{cat}⁻¹ s⁻¹);

k_3 : constante cinética 3 (mol kg_{cat}⁻¹ s⁻¹ atm⁻¹);

K_{e3} : constante de equilíbrio 3 (adimensional);

P_{CO_2} : pressão parcial do dióxido de carbono (atm).

$$R_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3,5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{e4}} \right) \frac{1}{Q_r^2} \quad (4.8)$$

em que:

R_4 : taxa de reação 4, reversível, catalítica e adsortiva, para a reação de metanação reversa (mol kg_{cat}⁻¹ s⁻¹);

k_4 : constante cinética 4 (mol kg_{cat}⁻¹ s⁻¹ atm^{0,5});

K_{e4} : constante de equilíbrio 4 (atm²).

4.2.1 – Parâmetros cinéticos, de equilíbrio e adsorção

As constantes cinéticas, de equilíbrio e de adsorção, podem ser modeladas pela equação de Arrhenius da seguinte forma:

- Cinéticos:

$$k_i = k_{0i} e^{\frac{-E_{ai}}{RT}} \quad (i = 1, 2, 3 \text{ e } 4) \quad (4.9)$$

sendo:

k_{0i} : fator de frequência;

E_{ai} : energia de ativação (J mol^{-1});

R : constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T : Temperatura (K).

- Equilíbrio:

$$K_{e^i} = K_{0e^i} e^{\frac{\Delta E_{ai}}{RT}} \quad (i = 2, 3 \text{ e } 4) \quad (4.10)$$

em que:

K_{0e^i} : fator de frequência;

ΔE_{ai} : variação de energia de ativação (J mol^{-1}).

- Adsorção:

$$K_i = K_{0i} e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}} \quad (i = \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO} \text{ e } \text{H}_2\text{O}) \quad (4.11)$$

sendo:

K_{0i} : fator de frequência;

Para as constantes de adsorção ainda existem as constantes para a reação de combustão (Equação 4.1), sendo representado por $K_i^C = K_{0i}^C e^{-\Delta H_i^C/RT}$, com $i = \text{CH}_4$ e O_2 .

4.2.2 – Taxas de reação por espécie

A taxa de consumo ou formação de cada espécie foi obtida com base nas reações dadas pelas Equações 4.1 a 4.4, sendo determinada pela soma das taxas de reação dessas espécies em todas as reações. Deve notar-se que, para extrair os dados cinéticos de um reator de leito fixo, é preciso considerar as limitações do transporte de massa intrapartícula, que reduzem significativamente as taxas de reação. Segundo GROOTE e FROMENT (1996), pode-se ainda multiplicar as taxas (Equações 4.1 a 4.4) com vários fatores de efetividade $\eta_1 = 0,05$, $\eta_2 = 0,07$, $\eta_3 = 0,7$ e $\eta_4 = 0,06$, respectivamente. Esses valores foram obtidos mediante simulações e otimizações de reatores industriais de reforma a vapor (XU e FROMENT, 1989a; XU e FROMENT, 1989b) e são amplamente utilizados em diversos trabalhos na literatura (HOANG e CHAN, 2004; HALABI *et al.*, 2008; NEZHAD *et al.*, 2009; HALABI *et al.*, 2011). Como foram utilizadas várias concentrações de reagentes, não foi possível afirmar que em todas as situações não havia limitações ao transporte, por conta disso esses fatores foram utilizados. Como consequência, as taxas de conversão das espécies individuais são as seguintes:

$$r_{\text{CH}_4} = -\eta_1 R_1 - \eta_2 R_2 - \eta_4 R_4 \quad (4.12)$$

$$r_{\text{O}_2} = -2\eta_1 R_1 \quad (4.13)$$

$$r_{\text{H}_2} = 3\eta_2 R_2 + \eta_3 R_3 + 4\eta_4 R_4 \quad (4.14)$$

$$r_{\text{CO}} = \eta_2 R_2 - \eta_3 R_3 \quad (4.15)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \eta_1 R_1 + \eta_3 R_3 + \eta_4 R_4 \quad (4.16)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = 2\eta_1 R_1 - \eta_2 R_2 - \eta_3 R_3 - 2\eta_4 R_4 \quad (4.17)$$

4.3 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

O coeficiente de sensibilidade X_{ij} (i representa cada pressão e j cada parâmetro), como definido na Equação 4.18, é uma medida da sensibilidade das variáveis de estado $(r_{CH_4}, r_{O_2}, r_{H_2}, r_{CO}, r_{CO_2}$ e $r_{H_2O})$ com respeito às variações no parâmetro P_i . Pequenos valores de magnitude de X_{ij} indicam que grandes variações em P_i causam pequenas mudanças nas taxas. Nestes casos a estimativa dos parâmetros P_i pode ser extremamente difícil, basicamente porque um mesmo valor de taxa pode ser obtido para uma grande faixa de valores de P_i . De fato, quando os coeficientes de sensibilidade são pequenos tem-se que o determinante de $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ é aproximadamente zero $|\mathbf{X}^T\mathbf{X}| \approx 0$, e neste caso o problema inverso é considerado mal-condicionado (ÖZISIK e ORLANDE (2000)). Pode ainda ser mostrado que $|\mathbf{X}^T\mathbf{X}|$ é nulo quando uma coluna de \mathbf{X} pode ser expressa como uma combinação linear de outras colunas. Sendo assim, é desejável ter coeficientes de sensibilidade linearmente independentes e de grandes magnitudes, para que uma estimativa acurada dos parâmetros possa ser obtida.

$$X_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial P_j} \quad (4.18)$$

Em problemas que envolvem parâmetros com diferentes ordens de magnitude, os coeficientes de sensibilidade com respeito aos vários parâmetros podem ser diferentes em ordens de grandeza, criando assim dificuldades na comparação e identificação da dependência linear. Esta dificuldade pode ser aliviada através de uma análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos, definidos como:

$$J_{P_{ij}} = P_j \frac{\partial r_i}{\partial P_j} \quad (4.19)$$

Existem diferentes abordagens no cálculo dos coeficientes de sensibilidade. ÖZISIK e ORLANDE (2000) ilustram três diferentes abordagens incluindo: solução direta analítica, o problema de valor de contorno, e a aproximação por diferenças finitas.

A aproximação por diferenças finitas pode ser empregada na determinação dos coeficientes de sensibilidade aproximando as derivadas de primeira ordem que aparecem na própria definição dos coeficientes de sensibilidade dada na Equação 4.18. Se uma aproximação por diferença avançada for usada, tem-se os coeficientes de sensibilidade e sensibilidade reduzido aproximados segundo as Equações 4.20a e 4.20b. Se a aproximação de primeira ordem não for suficientemente acurada, o coeficiente de sensibilidade pode ser aproximado por diferença centrada, na forma dada pela Equação 4.21a e o coeficiente de sensibilidade reduzido pela Equação 4.21b a seguir (ÖZISIK e ORLANDE (2000)):

$$X_{ij} \approx \frac{r_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{Np}) - r_i(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_{Np})}{\Delta p P_j} \quad (4.20a)$$

$$J_{ij} \approx \frac{r_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{Np}) - r_i(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_{Np})}{\Delta p} \quad (4.20b)$$

$$X_{ij} \approx \frac{r_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{Np}) - r_i(P_1, P_2, \dots, P_j - \Delta p P_j, \dots, P_{Np})}{2\Delta p P_j} \quad (4.21a)$$

$$J_{ij} \approx \frac{r_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta p P_j, \dots, P_{Np}) - r_i(P_1, P_2, \dots, P_j - \Delta p P_j, \dots, P_{Np})}{2\Delta p} \quad (4.21b)$$

sendo Δp uma pequena perturbação provocada no parâmetro e N_p o número de parâmetros em estudo.

Na análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos utilizou-se a Equação 4.21b. O valor da perturbação Δp deve ser escolhido cuidadosamente, a fim de se evitar o aparecimento de erros numéricos ou erros de aproximação.

4.4 – PROBLEMA INVERSO

Os problemas inversos podem ser amplamente definidos como aqueles que tratam da estimativa de quantidades desconhecidas que aparecem em formulações matemáticas de qualquer tipo de processo, usando medidas de alguma variável dependente do problema (resposta observável do sistema) (BECK E ARNOLD, 1977,

ÖZISIK e ORLANDE, 2000, ORLANDE *et al.*, 2011, KAPIO e SOMERSALO 2004). Em cinética os problemas inversos podem fazer uso de medidas de concentração e/ou taxas de reação, para a estimativa de parâmetros/funções desconhecidos na análise de problemas físicos. O problema inverso em reatores catalíticos tem como objetivo estimar as constantes cinéticas, de adsorção e dessorção desconhecidas, constantes de equilíbrio e/ou variáveis de estado.

Segundo BECK e ARNOLD (1977), problemas inversos podem ser resolvidos como estimativa de parâmetros ou estimativa de função. Se alguma informação é disponível a respeito da forma funcional da variável desconhecida, o problema inverso pode ser reduzido à estimativa de alguns parâmetros. Por outro lado, se nenhuma informação é disponível a priori a respeito da forma funcional da variável desconhecida, o problema inverso é resolvido com técnicas de estimativa de função em um espaço de dimensão infinita. Neste trabalho foi utilizada a técnica para a solução de problemas inversos como estimativa de parâmetros pelo método de Monte Carlo via Cadeia de Markov.

4.4.1 – Estimativa de parâmetros

Considerando o modelo composto pelas Equações 4.12 a 4.17 para a formulação do problema direto, foi representado como \mathbf{P} o vetor que contém os parâmetros da formulação e \mathbf{Y} o vetor que contém as medidas na seguinte forma:

$$\mathbf{P}^T \equiv [P_1, P_2, \dots, P_{N_p}] \quad (4.22)$$

$$\mathbf{Y}^T \equiv [Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_m}] \quad (4.23)$$

Em que N_p e N_m representam os números de parâmetros que aparecem na formulação do problema e de medidas, respectivamente, e \mathbf{T} representa a transposta de cada vetor.

No presente trabalho, se assumiu que os erros de medidas além de serem aditivos, são variáveis aleatórias, com distribuição Gaussiana e média zero,

independentes do vetor de parâmetros \mathbf{P} . Conhecida a matriz de covariância das medidas \mathbf{W} e com as considerações assumidas, a função de verossimilhança pode ser expressa da seguinte forma (BECK e ARNOLD, 1977; KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

$$\pi(\mathbf{Y} / \mathbf{P}) = (2\pi)^{-\frac{N_m}{2}} |\mathbf{W}|^{-\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})]^T \mathbf{W}^{-1} [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})] \right\} \quad (4.24)$$

Sendo que $\mathbf{r}_i(\mathbf{P}) = [r_{i,1}(\mathbf{P}), r_{i,2}(\mathbf{P}), \dots, r_{i,N_m}(\mathbf{P})]$ foi obtido da solução do problema direto (taxa de todas as espécies) para cada pressão parcial medida $p_j^{parcial}$, $j = 1, \dots, N_m$, com um conjunto de parâmetros \mathbf{P} . Neste caso $\mathbf{r}_i(\mathbf{P})$ contém as taxas líquidas de reação medidas, de todos os componentes (r_{CH_4} , r_{O_2} , r_{H_2} , r_{CO} , r_{CO_2} e r_{H_2O}).

A função de verossimilhança representa a densidade de probabilidade condicional das medidas. Além da contribuição da função de densidade de probabilidade a priori, uma boa estimativa de um parâmetro desconhecido seria um valor que maximize a probabilidade de obter os dados que observamos. Por conta disso, em problemas inversos a função de verossimilhança deve ser maximizada. Esta maximização pode ser obtida por meio da minimização do expoente de função verossimilhança, Equação 4.25 (BECK e ARNOLD, 1977; ORLANDE *et al.*, 2008b), ou seja:

$$S(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})]^T \mathbf{W}^{-1} [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})] \quad (4.25)$$

A norma de mínimos quadrados pode ser obtida como uma simplificação da Equação 4.25 supondo que os erros são, não-correlacionados, com distribuição normal, média zero e desvio-padrão (σ) constante (BECK e ARNOLD, 1977). Neste caso, a matriz de covariância \mathbf{W} é dada por $\mathbf{W} = \sigma^2 \mathbf{I}$, sendo \mathbf{I} a matriz identidade. Assim, a matriz \mathbf{W}^{-1} torna-se uma matriz diagonal com elementos dados pelo inverso das covariâncias dos erros e a Equação 4.25, equivale a (ÖZISIK e ORLANDE, 2000):

$$S(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})]^T [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})] \quad (4.26)$$

Em inferência Bayesiana representa-se a estrutura de um domínio e suas incertezas em termos de um único modelo de probabilidade. Em contraste, uma análise de decisão Bayesiana é focada na resolução de um determinado problema ou classe de problemas, baseada em uma tomada de decisão (SMITH, 2010). Assim, a solução de problemas inversos dentro de uma abordagem Bayesiana se dá na análise sobre a densidade de probabilidade a posteriori, que é a distribuição de probabilidade condicional dos parâmetros, dadas as medidas experimentais BECK e ARNOLD, 1977; KAIPIO e SOMERSALO, 2004). Para a solução de problemas inversos dentro de uma abordagem Bayesiana, utilizam-se como base as seguintes hipóteses (KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

- Todas as variáveis incluídas no modelo matemático que rege o problema físico foram modeladas como aleatórias;

- A aleatoriedade descreve o grau de informação ou incerteza a respeito da realização dos experimentos;

- O grau de informação a respeito das variáveis é codificado em distribuição de probabilidade;

- O mecanismo para combinar as informações apontadas pelas medidas com aquelas supostas para os parâmetros antes da realização das medidas é representado pelo teorema de Bayes:

$$\pi_{posteriori}(\mathbf{P}|\mathbf{Y}) = \frac{\pi(\mathbf{P})\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (4.27)$$

em que $\pi_{posteriori}(\mathbf{P}|\mathbf{Y})$ é a densidade de probabilidade a posteriori, $\pi(\mathbf{P})$ é a densidade de probabilidade a priori, $\pi(\mathbf{Y}|\mathbf{P})$ é a função de verossimilhança e $\pi(\mathbf{Y})$ é a densidade de probabilidade marginal das medidas.

Considerando que os parâmetros \mathbf{P} tenham uma distribuição a priori Gaussiana, o modelo de distribuição para os parâmetros desconhecidos pode ser escrito como (BECK e ARNOLD, 1977; KAIPIO e SOMERSALO, 2004):

$$\pi(\mathbf{P}) = (2\pi)^{-\frac{N_P}{2}} |\mathbf{V}|^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}[\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu}]^T \mathbf{V}^{-1}[\mathbf{P} - \boldsymbol{\mu}]\right\} \quad (4.28)$$

Em que $\boldsymbol{\mu}$ e \mathbf{V} são respectivamente a média e a matriz de covariância para os parâmetros. Neste caso, podem ser obtidas estimativas pontuais para os parâmetros através da maximização da distribuição a posteriori, que é obtida através da minimização da seguinte função, denotada como função objetivo da máxima a posteriori (MAP):

$$S_{MAP}(\mathbf{P}) = [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})]^T \mathbf{W}^{-1} [\mathbf{Y} - \mathbf{r}_i(\mathbf{P})] + [\boldsymbol{\mu} - \mathbf{P}]^T \mathbf{V}^{-1} [\boldsymbol{\mu} - \mathbf{P}] \quad (4.29)$$

4.4.2 – Método de Monte Carlo via cadeia de Markov (MCMC)

Uma cadeia de Markov é um tipo de processo estocástico que lida com a caracterização de sequências de variáveis aleatórias. É a parte dinâmica da teoria das probabilidades, na qual se estuda uma coleção de variáveis aleatórias, sob o ponto de vista de suas interdependências e de seu comportamento limite (GAMERMAN e LOPES, 2006). O MCMC é essencialmente a integração dos métodos de Monte Carlo tradicionais (métodos não iterativos) usando cadeias de Markov (método iterativo). A ideia é usar o método de Monte Carlo para obter uma amostra da distribuição a posteriori e calcular estimativas amostrais das características desta distribuição usando técnicas de simulação iterativa, baseadas em cadeias de Markov construídas por um longo tempo (GILKS *et al.*, 1996). Devido ao seu caráter geral, que permite inclusive o tratamento de distribuições a posteriori não-analíticas, utilizou-se neste trabalho o Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC).

Uma dada cadeia de Markov é gerada supondo uma sequência de variáveis aleatórias $\{\mathbf{P}^0, \mathbf{P}^1, \dots, \mathbf{P}^n\}$, de tal forma que a distribuição \mathbf{P}^{i+1} , dados todos os valores anteriores $\{\mathbf{P}^0, \mathbf{P}^1, \dots, \mathbf{P}^i\}$ depende somente de \mathbf{P}^i . Matematicamente tem-se (GILKS *et al.*, 1996; KAPIO e SOMERSALO, 2004):

$$p(\mathbf{P}^{i+1} \in \mathbf{A} | \mathbf{P}^0, \mathbf{P}^1, \dots, \mathbf{P}^i) = p(\mathbf{P}^{i+1} \in \mathbf{A} | \mathbf{P}^i) \quad (4.30)$$

Uma cadeia de Markov pode ser mais precisamente definida pela sua probabilidade de transição $p_{jk}(i) = p(\mathbf{P}^{i+1=k} | \mathbf{P}^i=j)$, a qual define a probabilidade de

que o processo, estando no estado s_j mova-se para o estado s_k em um único passo, conforme a Equação 4.31:

$$p_{jk} = p(j \rightarrow k) = p(\mathbf{P}^{i+1} = s_k \mid \mathbf{P}^i = s_j) \quad (4.31)$$

Para que a distribuição de \mathbf{P}^{i+1} convirja para uma distribuição estacionária, os métodos MCMC requerem que a cadeia satisfaça três importantes propriedades (GILKS *et al.*, 1996; MIGNON e GAMERMAN, 1999):

- homogênea, ou seja, as probabilidades de transição de um estado para outro são invariantes;
- irredutível, ou seja, cada estado pode ser atingido a partir de qualquer outro em um número finito de iterações;
- aperiódica, isto é, não haja estados absorventes.

Assim, uma condição suficiente para se obter uma única distribuição estacionária é que o processo atenda a seguinte equação de balanço (GILKS *et al.*, 1996):

$$p(j \rightarrow k) p_j(\mathbf{P}^j \mid \mathbf{Y}) = p(k \rightarrow j) p_k(\mathbf{P}^k \mid \mathbf{Y}) \quad (4.32)$$

sendo $p_j(\mathbf{P}^j \mid \mathbf{Y})$ e $p_k(\mathbf{P}^k \mid \mathbf{Y})$ as probabilidades dos estados distintos j e k da distribuição de interesse.

Uma questão importante é como os valores iniciais influenciam no comportamento da cadeia. A ideia básica é que com o aumento do número de iterações, a cadeia afaste-se dos valores iniciais e convirja para uma distribuição de equilíbrio (distribuição de probabilidade a posteriori). Assim, em aplicações práticas é comum que as iterações iniciais sejam descartadas, representado as amostras de aquecimento. Os estados de aquecimento podem ser determinados analiticamente (BROOKS, 1998), porém essa é uma tarefa computacionalmente inviável, na maioria das situações. O método comumente utilizado consiste na observação gráfica das cadeias de Markov e posterior escolha da quantidade de iterações que serão utilizadas nas estimativas (GILKS *et al.*, 1996). O problema então consiste em construir algoritmos que gerem cadeias de Markov tal que a distribuição converge para a distribuição de interesse. O algoritmo aqui empregado é o de Metropolis-Hastings (HASTINGS, 1970), descrito a seguir.

4.4.3 – MCMC com algoritmo de Metropolis-Hastings

A construção de uma cadeia de Markov com o algoritmo de Metropolis-Hastings é proveniente do artigo de HASTINGS (1970) que generalizou o método proposto primeiramente por METROPOLIS *et al.* (1953). A literatura admite esses trabalhos como a base para a identificação do método, porém outros autores como GAMERMAN e LOPES (2006), consideram que os trabalhos de BARKER (1965) e PESKUN (1973) também proporcionaram importantes contribuições.

Este algoritmo é baseado no método de aceitação-rejeição, onde são gerados valores candidatos \mathbf{P}^* que pertencem a uma distribuição de proposta $p(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i)})$. Neste trabalho foram utilizadas distribuições Gaussianas. O algoritmo de Metropolis-Hastings é descrito a seguir (KAPIO e SOMERSALO, 2004):

1. Inicializa-se o contador de iterações de cadeia $i = 0$ e arbitra-se um valor inicial $\mathbf{P}^{(0)}$;
2. Gera-se um candidato \mathbf{P}^* da distribuição $p(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i)})$;

$$\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{(i)}(1 + \mathbf{w}\boldsymbol{\varepsilon}) \quad (4.33)$$

em que $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma variável aleatória gerada de uma distribuição gaussiana com média zero e desvio padrão unitário e \mathbf{w} é o passo de procura;

3. Calcula-se a probabilidade de aceitação $\alpha(\mathbf{P}^{(i)} | \mathbf{P}^*)$ do valor candidato na forma:

$$\alpha(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i)}) = \min \left[1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) p(\mathbf{P}^{(i)} | \mathbf{P}^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(i)} | \mathbf{Y}) p(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i)})} \right] \quad (4.34)$$

4. Gera-se uma amostra aleatória auxiliar de uma distribuição uniforme: $u \sim U(0, 1)$;
5. Se $u \leq \alpha(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i)})$, aceita-se o novo valor e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^*$. Caso contrário faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^{(i)}$;
6. Incrementa-se o contador de i para $i+1$ e volta-se ao passo 2.

Ao estimar os parâmetros com o método MCMC, uma etapa importante é determinar qual valor do passo de procura, w , será usado. É necessário cuidado na escolha do parâmetro w , pois se o passo de procura for muito grande, uma quantidade extremamente elevada de iterações será rejeitada e, portanto, o algoritmo será ineficiente. Por outro lado, se w é muito pequeno, uma taxa muito alta de iterações será aceita, mas a cadeia apresentará uma convergência muito lenta, levando novamente a ineficiência. Uma abordagem bastante usual é monitorar as taxas de aceitação para o algoritmo, ou seja, as iterações que são subsequentemente aceitas. A taxa de aceitação pode ser controlada pela escolha da distribuição da proposta $p(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i)})$. Para isso, deve-se fazer uma análise da evolução da cadeia de Markov (GILKS *et al.*, 1996).

4.5 – CASOS DE ESTUDO

Considerou-se um estudo inicial na estimativa dos parâmetros do modelo proposto, sendo escolhidas duas temperaturas de trabalho (700° e 750°C), por serem condições brandas de operação, que geraram conversões não tão elevadas. Para cada temperatura foram feitas estimativas de parâmetros isoladas (estimativas diretas de todas as constantes), em seguida será admitido o modelo de Arrhenius para cada temperatura (estimativa de energia de ativação, entalpia e fatores de frequência). Uma terceira análise será feita considerando o modelo de Arrhenius e as duas temperaturas simultaneamente, para a avaliação da influência do número de medidas nas estimativas e por fim, como há muita incerteza nas medidas das taxas da água, o que já foi discutido previamente, todas as análises anteriores foram feitas considerando as taxas de reação para a água como também parâmetros a serem estimados. Como já mencionado, neste trabalho, as densidades de probabilidades propostas para a implementação do algoritmo Metropolis-Hastings foram realizadas com passos de procura fixos para cada caso, com distribuições gaussianas, para os parâmetros com uma distribuição de probabilidade a priori uniforme. As distribuições uniformes foram admitidas por não haver na literatura informação para os dados experimentais, logo considerou-se uma distribuição equiprovável para os parâmetros, em uma faixa de valores delimitada por um valor mínimo e máximo. Admitiu-se, conforme mostrado no Capítulo 3, um nível de incerteza de 10% para o CH₄, 5% para O₂, 5% para H₂, 4% para o CO e 3% para o CO₂ para cada

medida experimental de taxa de reação, em todos os casos analisados. Como não foi possível quantificar a incerteza em relação à água, também admitiu-se o valor de 10%. A Tabela 4.1 apresenta um resumo de todos os casos estudados neste capítulo, referentes aos experimentos 2 a 7:

Tabela 4.1 – Casos analisados.

| Caso | Dist. Prob. a priori | Temp. (°C) | Arrhenius | Pressão Parcial da H₂O como parâmetro |
|-------------|-----------------------------|-------------------|------------------|---|
| 1 | Uniforme | 700 | --- | --- |
| 2 | Uniforme | 750 | --- | --- |
| 3 | Uniforme | 700 | Adotado | --- |
| 4 | Uniforme | 750 | Adotado | --- |
| 5 | Uniforme | 700 e 750 | Adotado | --- |
| 6 | Uniforme | 700 | --- | Adotado |
| 7 | Uniforme | 750 | --- | Adotado |
| 8 | Uniforme | 700 | Adotado | Adotado |
| 9 | Uniforme | 750 | Adotado | Adotado |
| 10 | Uniforme | 700 e 750 | Adotado | Adotado |

Para fins de comparação de determinados casos semelhantes, foi calculado o erro quadrático médio (RMS), que mede a diferença entre dois conjuntos de dados (valores estimados e valores reais), através da Equação 4.35.

$$RMS(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_m} (r_{j \text{ estimado}}(i) - r_{j \text{ medida}}(i))^2}{N_m}} \quad (4.35)$$

em que N_m é o número de medidas e r_j a taxa de reação para cada variável de estado.

4.6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6.1 – Análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos

A vantagem de fazer uma análise de sensibilidade antes de se estimar os parâmetros é a compreensão mais detalhada da influência destes nas variáveis de estado, especialmente em problemas com um grande número de parâmetros, tendo em vista que

a avaliação da matriz de sensibilidade é um processo que demanda muito tempo e custo computacional. Portanto esta análise foi feita inicialmente utilizando os valores de referência de HOANG e CHAN (2004), para a temperatura de 700°C e avaliada a magnitude e a dependência linear dos parâmetros. A partir da Equação 4.21b, definiu-se o valor da perturbação $\Delta p = 10^{-5}$. Esse valor está de acordo com ÖZISIK e ORLANDE (2000) que sugerem valores de 10^{-5} a 10^{-6} . Para valores muito pequenos de Δp , é possível que a Equação 4.21b resulte em erros numéricos, enquanto que para valores muito grandes, podem ocorrer erros de aproximação na fórmula de diferenças finitas empregada. A análise de sensibilidade foi dividida em duas partes, na primeira etapa não foi adotada a lei de Arrhenius, sendo avaliada, portanto a sensibilidade de 13 parâmetros, conforme valores apresentados na Tabela 4.2. E a segunda etapa foi realizada considerando a lei de Arrhenius, na qual foi avaliada a magnitude e dependência linear de 26 parâmetros, conforme valores apresentados na Tabela 4.3. Em nenhuma das análises foi avaliada a magnitude e dependência linear dos parâmetros para a variável de estado H₂O devido a maior incerteza dessas medidas.

Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros para a primeira etapa de análise de sensibilidade considerando a temperatura de 700°C.

| Parâmetro | Unidade | HOANG e CHAN (2004) |
|--------------|--|-------------------------|
| k_1 | mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ^{-1,5} | 6,5712x10 ⁶ |
| k_2 | mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ^{0,5} | 547,6576 |
| k_3 | mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹ | 487,4813 |
| k_4 | mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ bar ^{0,5} | 82,6644 |
| K_{e2} | bar ² | 4,3470x10 ⁷ |
| K_{e3} | Adimensional | 1,4813 |
| K_{e4} | bar ² | 15,8353 |
| $K_{CH_4}^C$ | bar ⁻¹ | 1,1191 |
| $K_{O_2}^C$ | bar ^{-0,5} | 14,2099 |
| K_{CH_4} | bar ⁻¹ | 0,0754 |
| K_{CO} | bar ⁻¹ | 0,5099 |
| K_{H_2} | bar ⁻¹ | 1,7234x10 ⁻⁴ |
| K_{H_2O} | Adimensional | 3,0768 |

Tabela 4.3 – Valores dos parâmetros para a segunda etapa de análise de sensibilidade.

| Parâmetro | Unidade | HOANG e CHAN (2004) |
|---------------------|--|------------------------|
| k_{01} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1,5}$ | $5,852 \times 10^{17}$ |
| k_{02} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ | $4,225 \times 10^{15}$ |
| k_{03} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ | $1,955 \times 10^6$ |
| k_{04} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ | $1,020 \times 10^{15}$ |
| E_{a1} | J mol^{-1} | 204000 |
| E_{a2} | J mol^{-1} | 240100 |
| E_{a3} | J mol^{-1} | 67130 |
| E_{a4} | J mol^{-1} | 243900 |
| K_{0e^2} | bar^2 | $5,75 \times 10^{12}$ |
| K_{0e^3} | Adimensional | $1,26 \times 10^{-2}$ |
| K_{0e^4} | bar^2 | $7,24 \times 10^{10}$ |
| $\Delta E_{a2} / R$ | K | -11476 |
| $\Delta E_{a3} / R$ | K | 4639 |
| $\Delta E_{a4} / R$ | K | -21646 |
| $K_{0CH_4}^C$ | bar^{-1} | $4,02 \times 10^5$ |
| $K_{0O_2}^C$ | $\text{bar}^{-0,5}$ | $5,08 \times 10^4$ |
| K_{0CH_4} | bar^{-1} | $6,65 \times 10^{-4}$ |
| K_{0CO} | bar^{-1} | $8,23 \times 10^{-5}$ |
| K_{0H_2} | bar^{-1} | $6,12 \times 10^{-9}$ |
| K_{0H_2O} | Adimensional | $1,77 \times 10^5$ |
| $\Delta H_{CH_4}^C$ | J mol^{-1} | 103500 |
| $\Delta H_{O_2}^C$ | J mol^{-1} | 66200 |
| ΔH_{CH_4} | J mol^{-1} | -38280 |
| ΔH_{CO} | J mol^{-1} | -70650 |
| ΔH_{H_2} | J mol^{-1} | -82900 |
| ΔH_{H_2O} | J mol^{-1} | 88680 |

Para a primeira etapa de análise, sem considerar a lei de Arrhenius, foram observadas inicialmente, a Figura 4.3 na qual são apresentados apenas os coeficientes de sensibilidade que apresentaram elevada magnitude para a variável de estado CH_4 . Nota-se uma possível dependência linear entre os seguintes grupos de parâmetros: (k_1 e $K_{\text{O}_2}^C$) e (k_4 e $K_{\text{H}_2\text{O}}$). Para melhor análise desses parâmetros, plotou-se os gráficos da razão entre os respectivos coeficientes de sensibilidade, conforme observado na Figura 4.4. Pode-se então confirmar uma dependência linear entre k_1 e $K_{\text{O}_2}^C$ e também entre k_4 e $K_{\text{H}_2\text{O}}$, pois os valores da razão entre os coeficientes de sensibilidade são praticamente constantes para esses parâmetros. Entretanto essa é uma análise apenas para a variável de estado CH_4 , restando ainda verificar se essa dependência se estende também para as demais variáveis de estado.

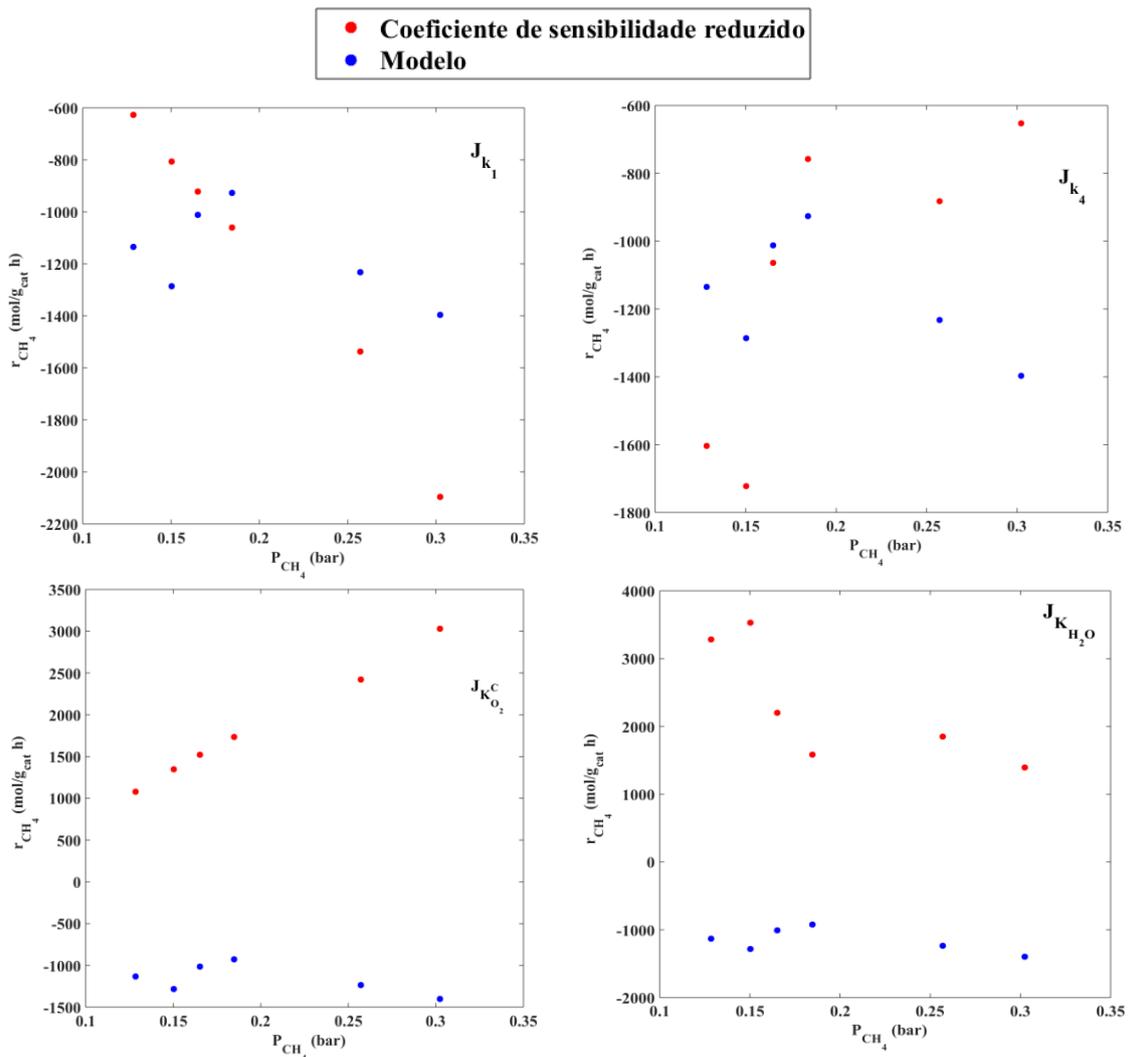


Figura 4.3 – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CH_4 .

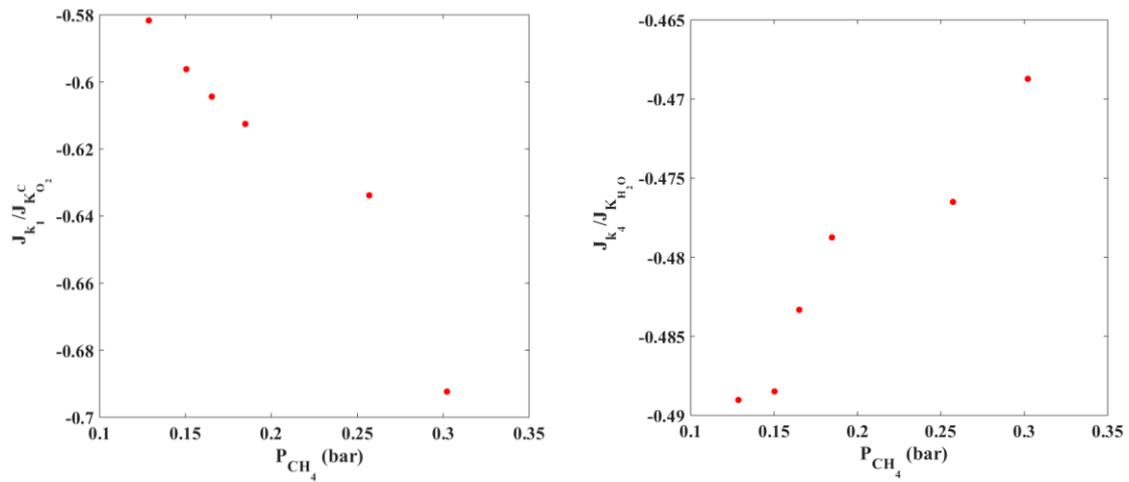


Figura 4.4 – Análise de dependência linear para o CH₄.

Pode-se notar na Figura 4.5 os coeficientes de sensibilidade que mostraram elevada magnitude para a variável de estado O₂. Para os dois parâmetros analisados (k_1 e $K_{O_2}^C$) é possível perceber além da elevada magnitude uma possível dependência linear entre eles. Para melhor análise desses parâmetros, plotou-se o gráfico da razão entre os respectivos coeficientes de sensibilidade, conforme observado na Figura 4.6. Pode-se então observar novamente uma provável dependência linear entre k_1 e $K_{O_2}^C$, dependência esta, também notada para a variável de estado CH₄.

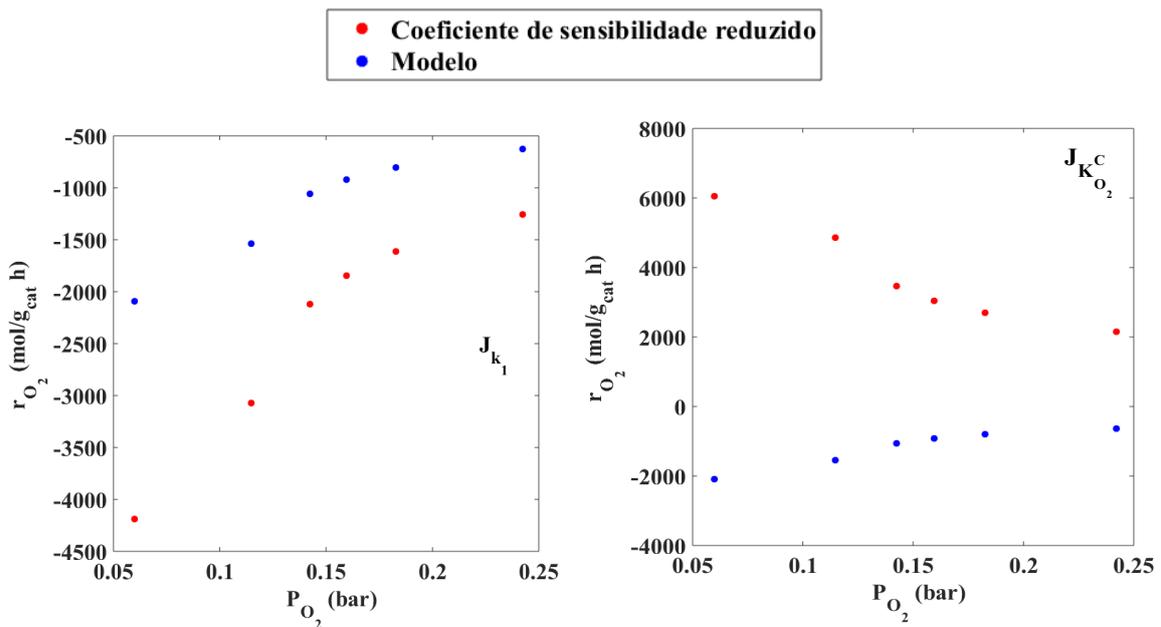


Figura 4.5 – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o O₂.

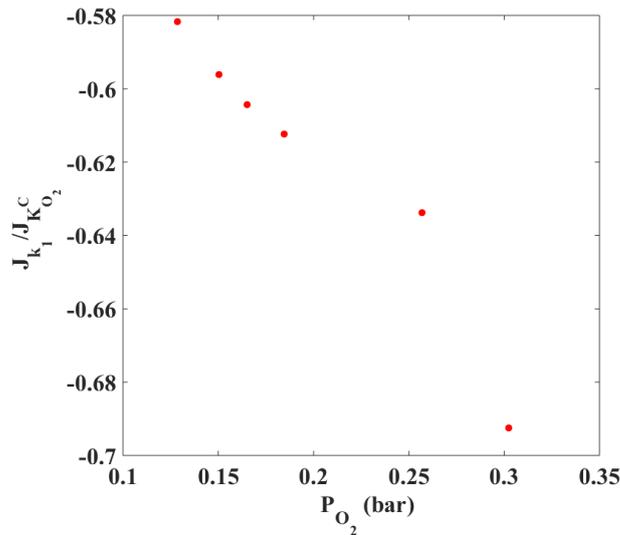


Figura 4.6 – Análise de dependência linear para o O_2 .

É possível notar na Figuras 4.7 os coeficientes de sensibilidade que mostraram elevada magnitude para a variável de estado H_2 . A princípio há uma provável dependência linear entre os parâmetros k_4 e K_{H_2O} . Pela razão entre os respectivos coeficientes de sensibilidade, conforme observado na Figura 4.8, pode-se notar a dependência linear entre k_4 e K_{H_2O} , dependência esta, também observada para a variável de estado CH_4 .

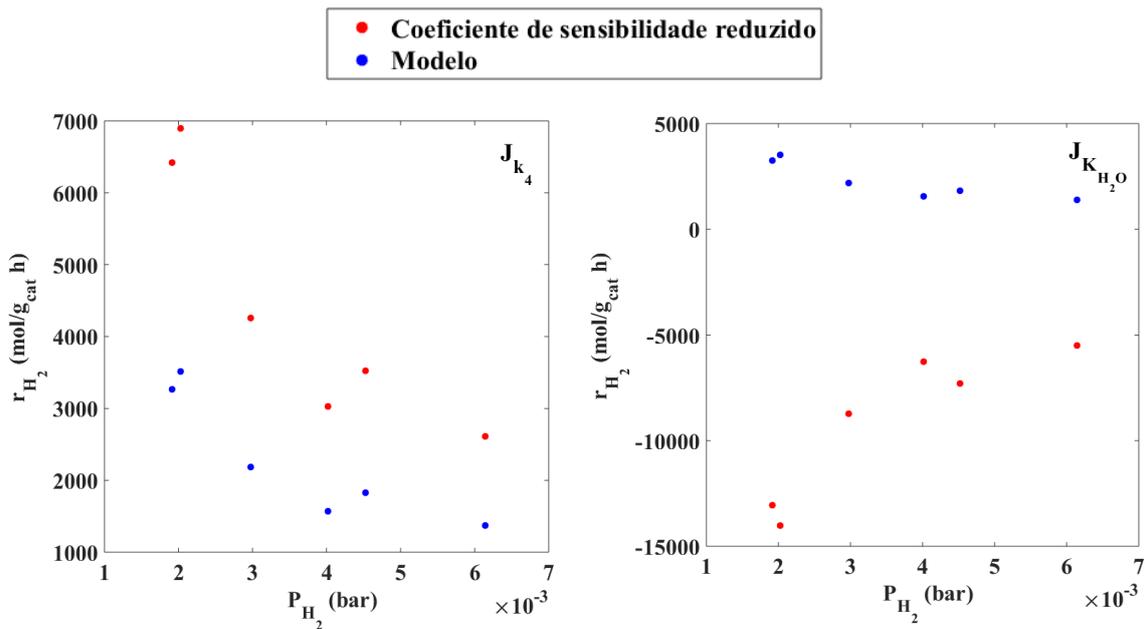


Figura 4.7 – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o H_2 .

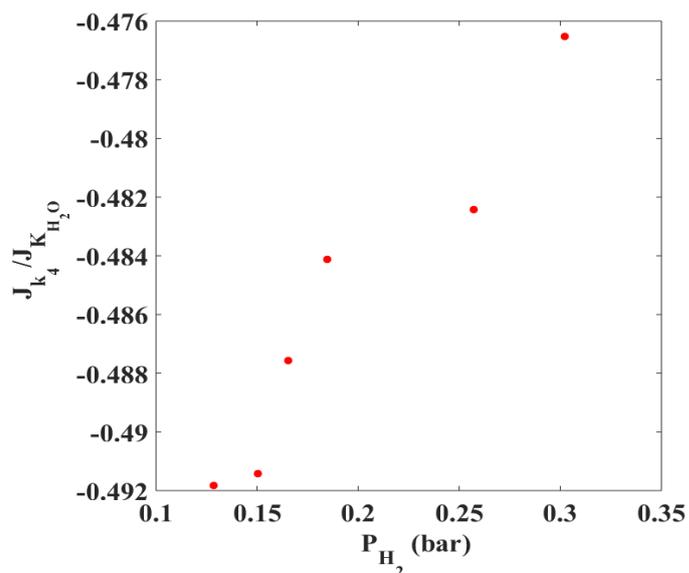


Figura 4.8 – Análise de dependência linear para o H_2 .

Para a análise de sensibilidade da variável de estado CO, foi plotada Figura 4.9. Nota-se a dependência linear entre os parâmetros k_2 e K_{H_2O} , que pode ser confirmada com a Figura 4.10. Porém essa é uma dependência linear que foi observada, até aqui, apenas para essa variável de estado.

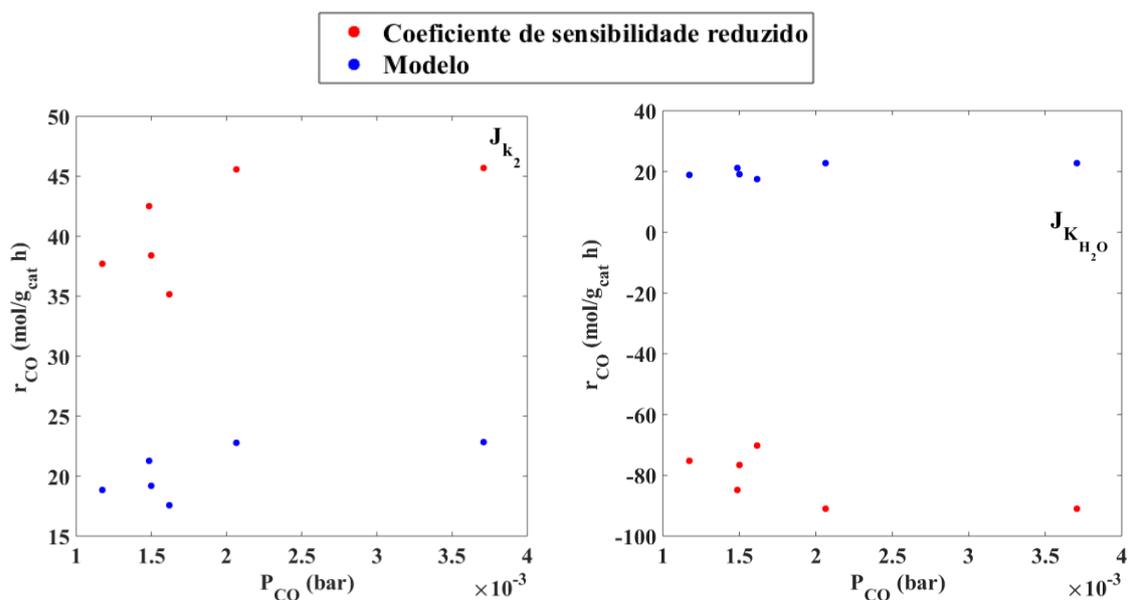


Figura 4.9 – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO.

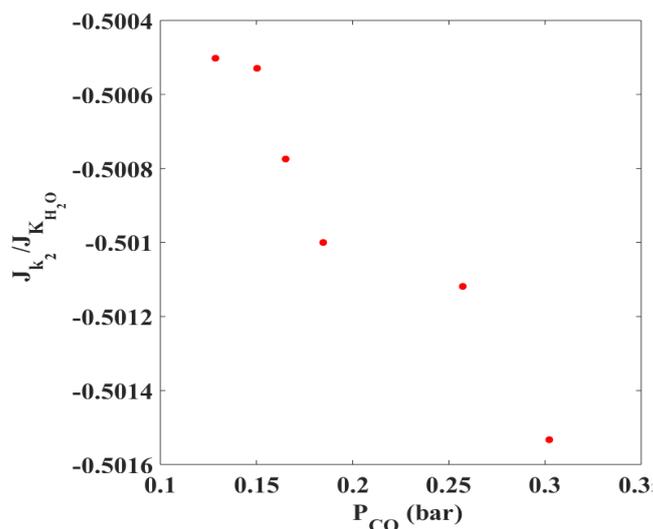


Figura 4.10 – Análise de dependência linear para o CO.

Nas Figuras 4.11a e 4.11b são apresentados apenas os coeficientes de sensibilidade que apresentaram elevada magnitude para a variável de estado CO_2 . Nota-se uma possível dependência linear entre os seguintes grupos de parâmetros: (k_1 e $K_{O_2}^C$) e (k_4 e K_{H_2O}). Para melhor análise desses parâmetros, plotou-se os gráficos da razão entre os respectivos coeficientes de sensibilidade, conforme observado na Figura 4.12, na qual é apresentado os parâmetros que possuem dependência linear, ou seja, os pares (k_1 e $K_{O_2}^C$) e (k_4 e K_{H_2O}).

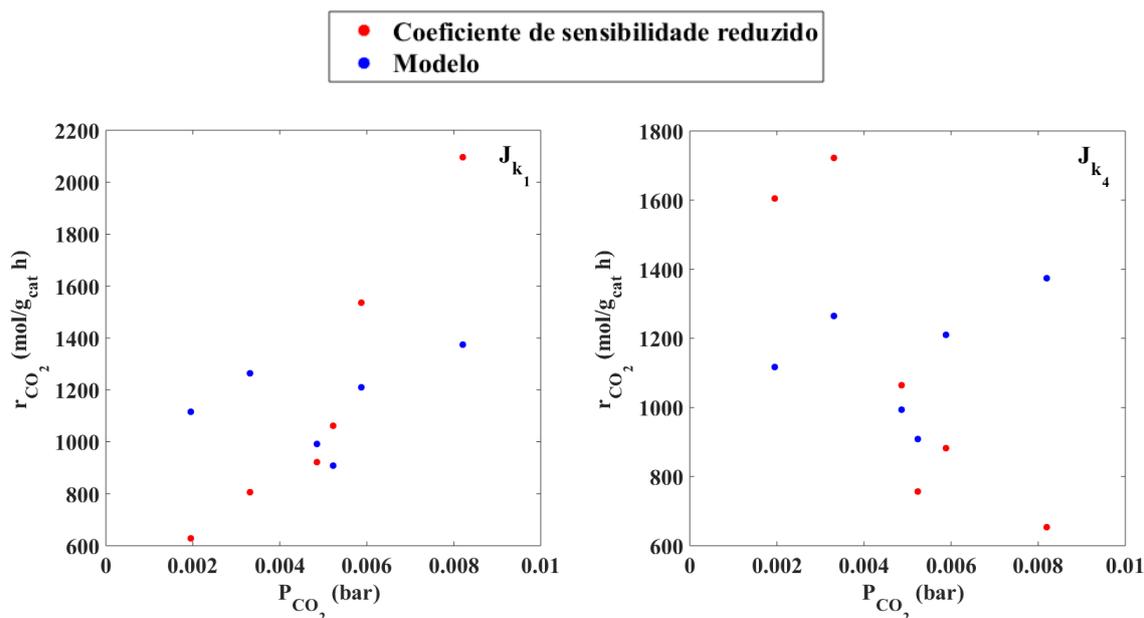


Figura 4.11a – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO_2 .

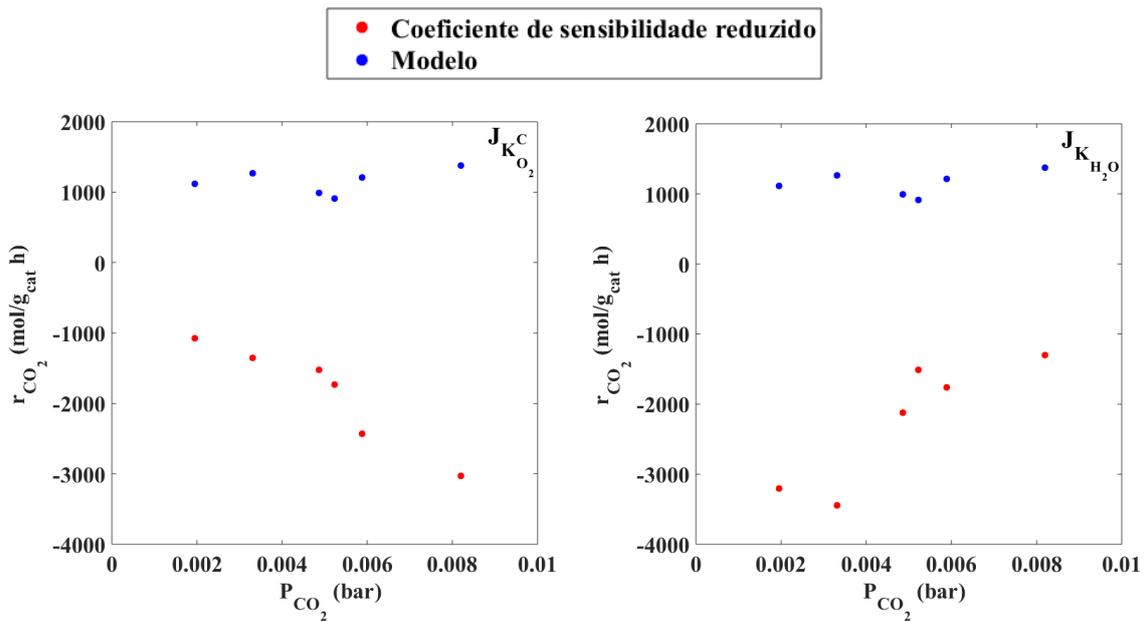


Figura 4.11b – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO₂.

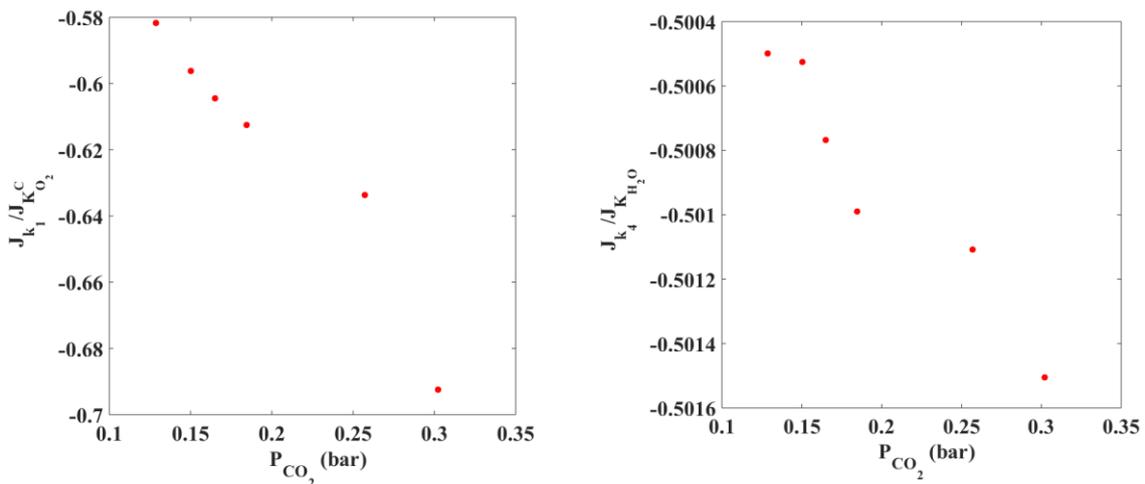


Figura 4.12 – Análise de dependência linear para o CO₂.

Na Tabela 4.4 é apresentado um resumo da análise de sensibilidade para as cinco variáveis de estado analisadas, na primeira etapa de estudo. Um parâmetro foi considerado com magnitude elevada, se o mesmo apresentou essa característica para pelo menos uma variável de estado. Como existem possíveis dependências lineares entre alguns pares de parâmetros, a estratégia mais aconselhável seria manter o parâmetro de menor sensibilidade fixo e estimar o parâmetro de maior sensibilidade. Entretanto como não se pode afirmar que os valores utilizados como referência, que

seriam mantidos fixos, de fato representam as condições experimentais que foram trabalhadas, todos os parâmetros que apresentaram alta magnitude na análise de sensibilidade foram estimados, sendo um total de 5 parâmetros.

Tabela 4.4 – Resumo da análise de sensibilidade sem considerar a lei de Arrhenius.

| Variáveis de estado | Parâmetros com elevada sensibilidade | Dependência linear |
|---------------------|--------------------------------------|--|
| CH_4 | $k_1, k_4, K_{O_2}^C$ e K_{H_2O} | $(k_1$ e $K_{O_2}^C)$ e $(k_4$ e $K_{H_2O})$ |
| O_2 | k_1 e $K_{O_2}^C$ | $(k_1$ e $K_{O_2}^C)$ |
| H_2 | k_4 , e K_{H_2O} | $(k_4$ e $K_{H_2O})$ |
| CO | k_2 e K_{H_2O} | $(k_2$ e $K_{H_2O})$ |
| CO_2 | $k_1, k_4, K_{O_2}^C$ e K_{H_2O} | $(k_1$ e $K_{O_2}^C)$ e $(k_4$ e $K_{H_2O})$ |

Da Figura 4.13a até a Figura 4.17b são apresentados os coeficientes de sensibilidade reduzidos para a segunda etapa da análise de sensibilidade, ou seja, neste caso considerando a lei de Arrhenius para todas as variáveis de estado, com exceção da H_2O . Foram plotados apenas os coeficientes dos parâmetros que apresentaram magnitude elevada. A dependência linear do caso anterior foi analisada de maneira detalhada. Por mais que aqui seja possível perceber uma possível e forte dependência linear para alguns parâmetros em todas as variáveis de estado, a confirmação de quais parâmetros são de fato linearmente dependentes não foi realizada, pois da mesma forma como comentado anteriormente, todos os parâmetros que possuem elevada sensibilidade nas variáveis de estado (pelo menos uma), foram considerados nas estimativas, por conta das condições experimentais bem particulares. Dessa forma foram estimados 11 parâmetros dos 26 iniciais analisados. A Tabela 4.5 traz os 11 parâmetros com magnitude elevada para este caso.

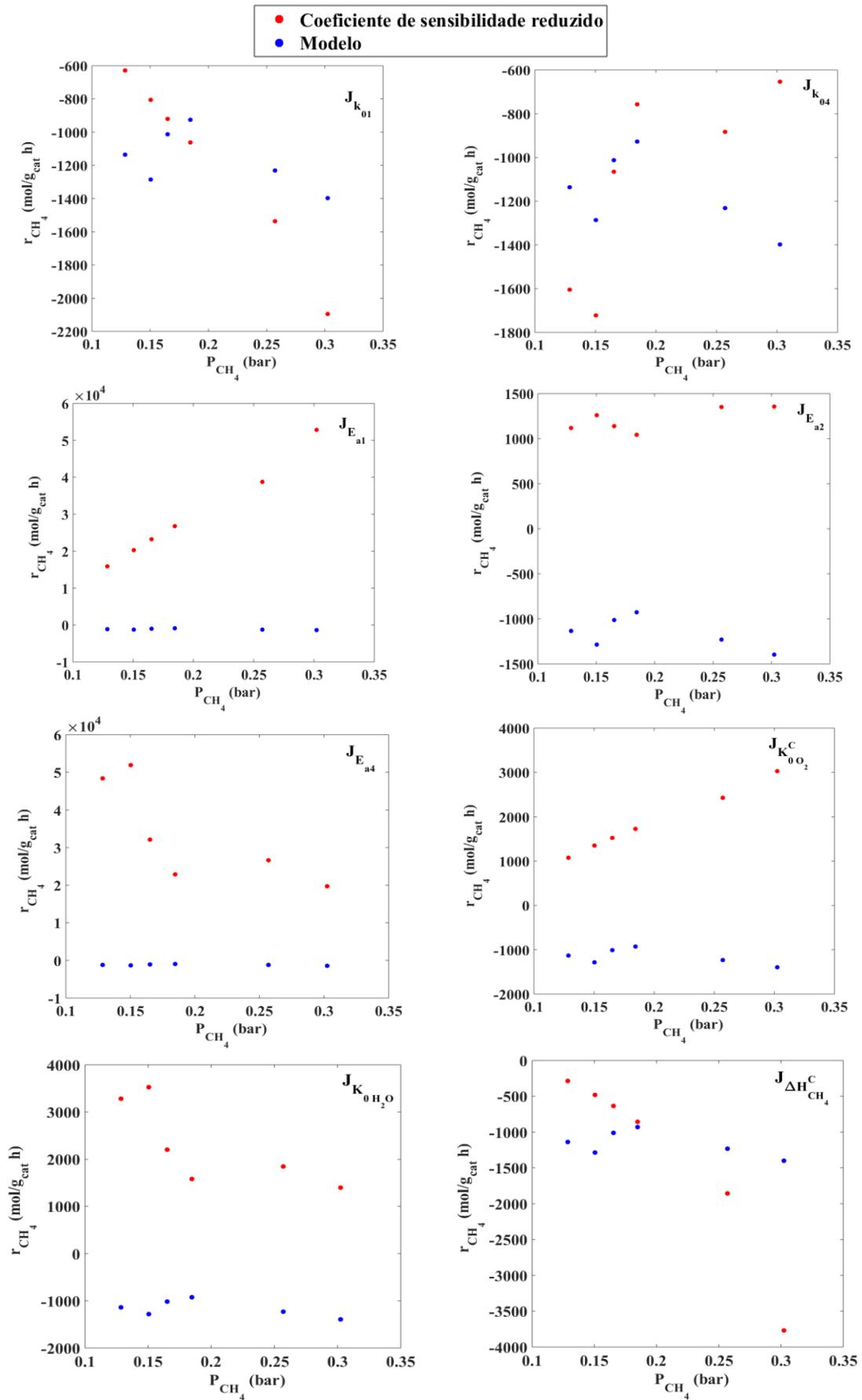


Figura 4.13a – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CH₄.

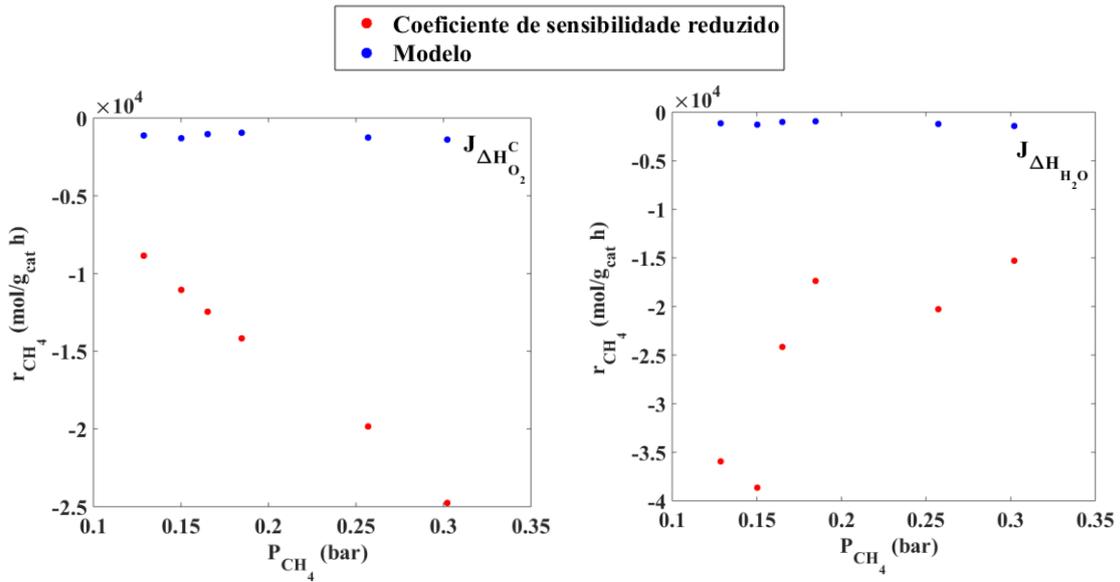


Figura 4.13b – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CH₄.

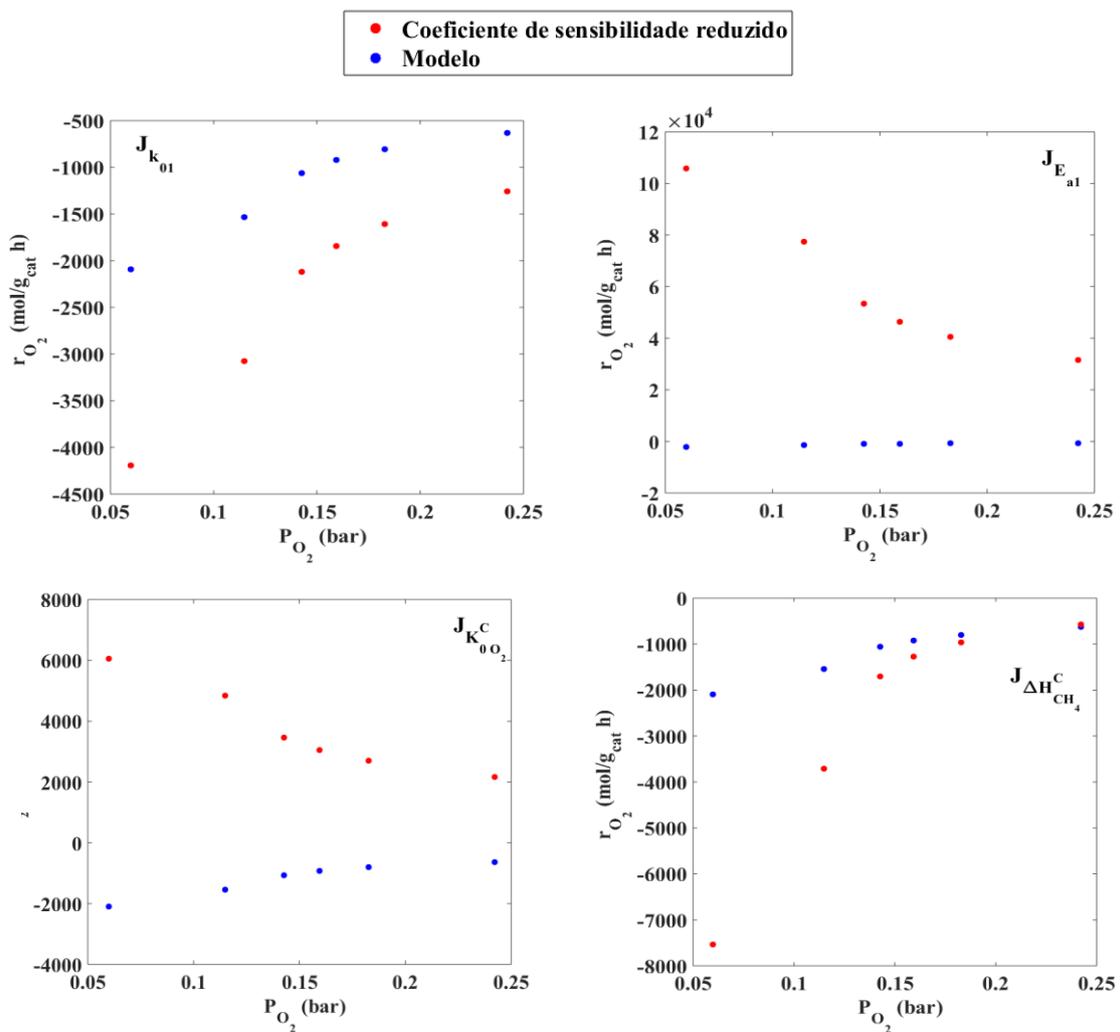


Figura 4.14a – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o O₂.

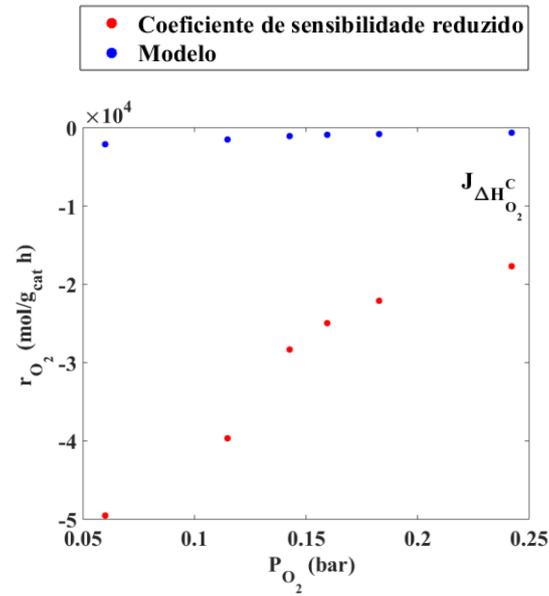


Figura 4.14b – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o O_2 .

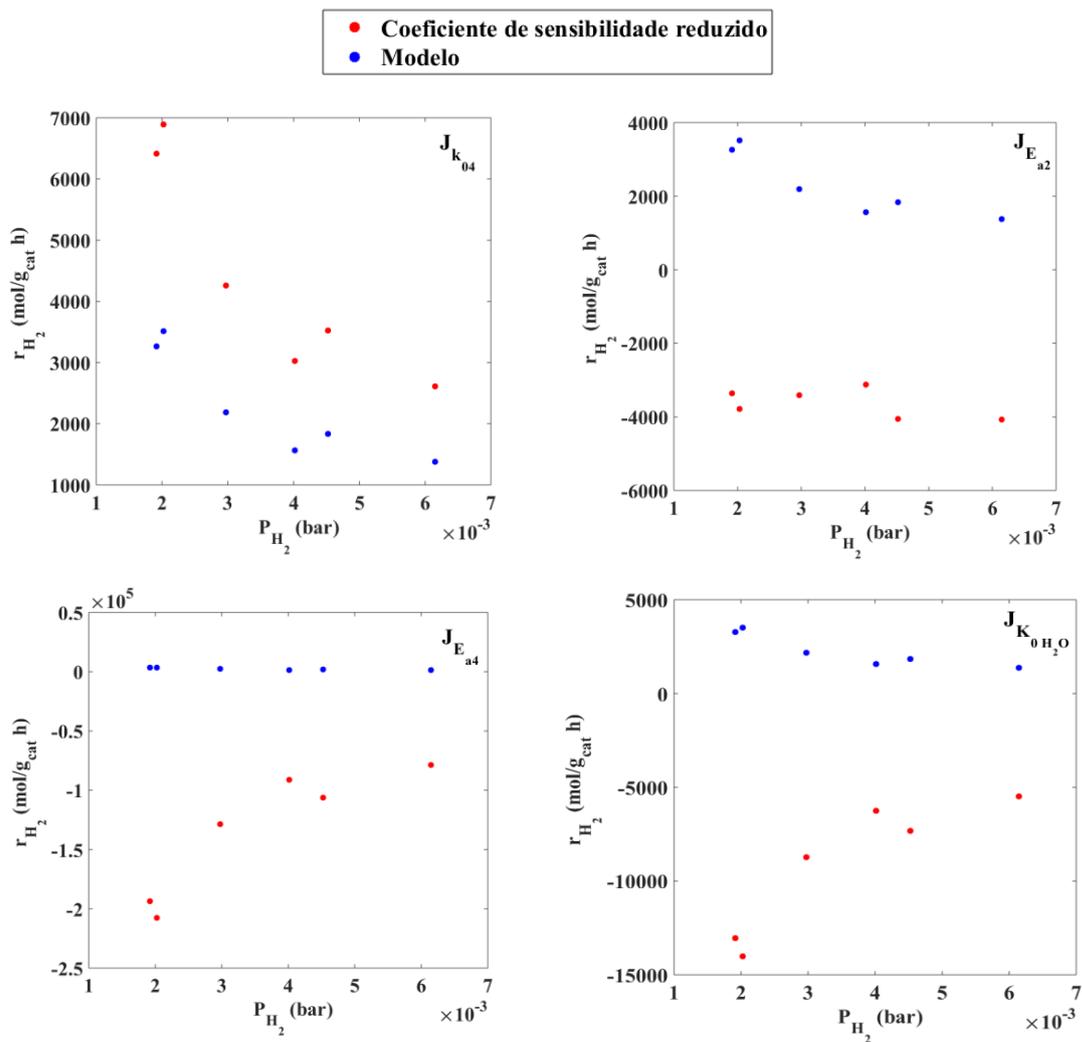


Figura 4.15a – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o H_2 .

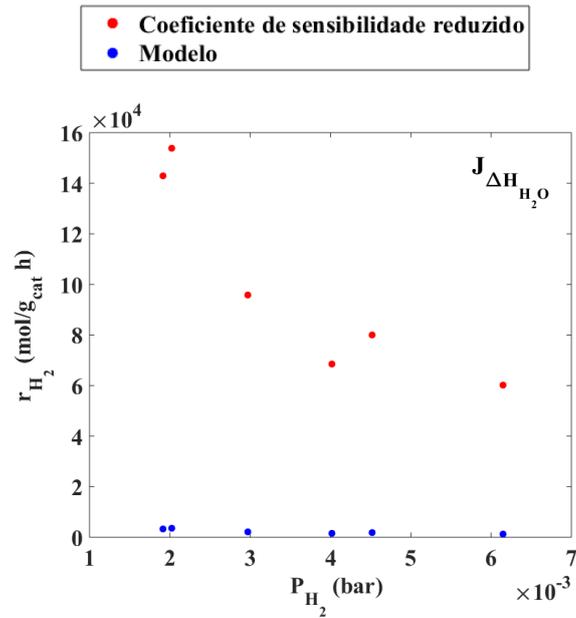


Figura 4.15b – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o H₂.

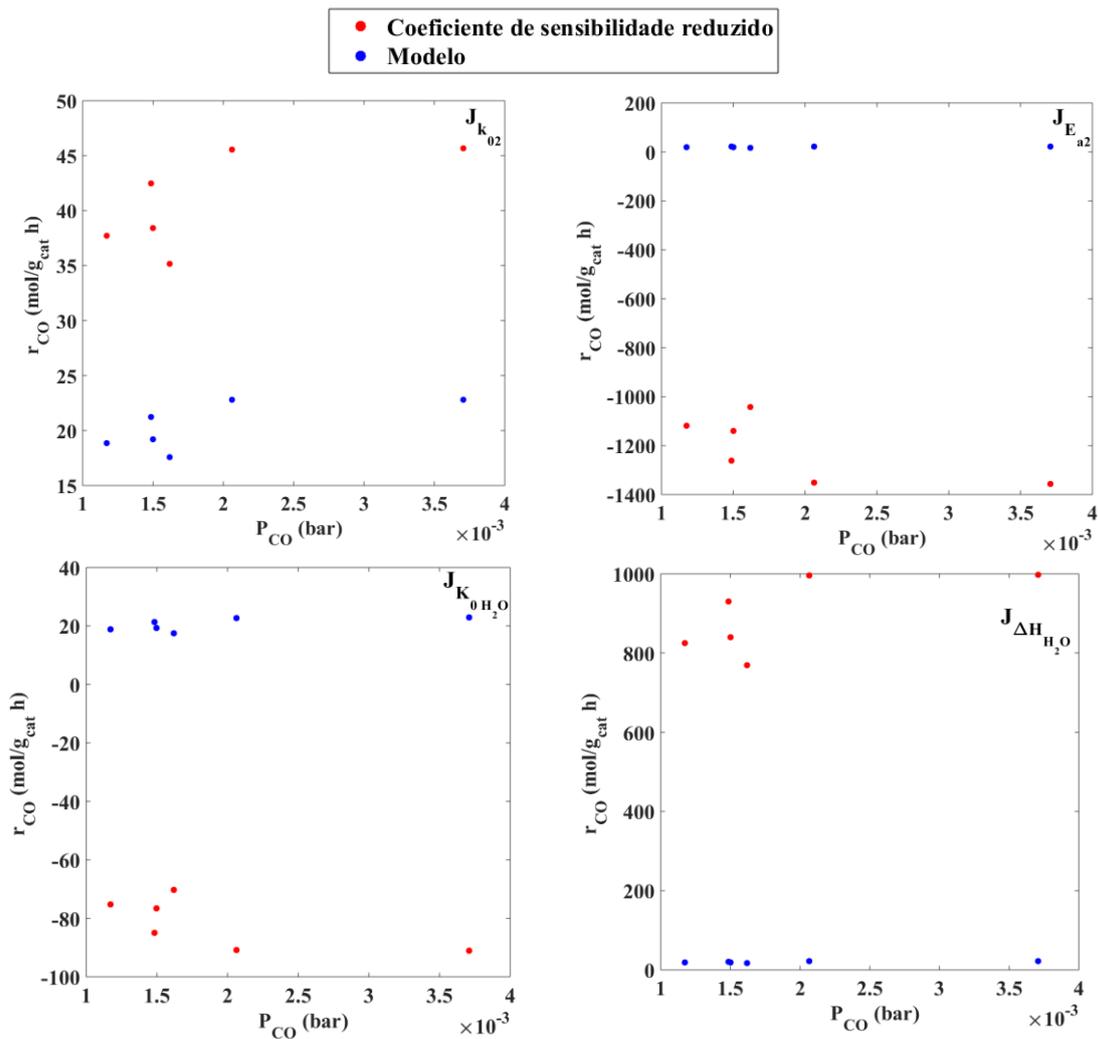


Figura 4.16 – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO.

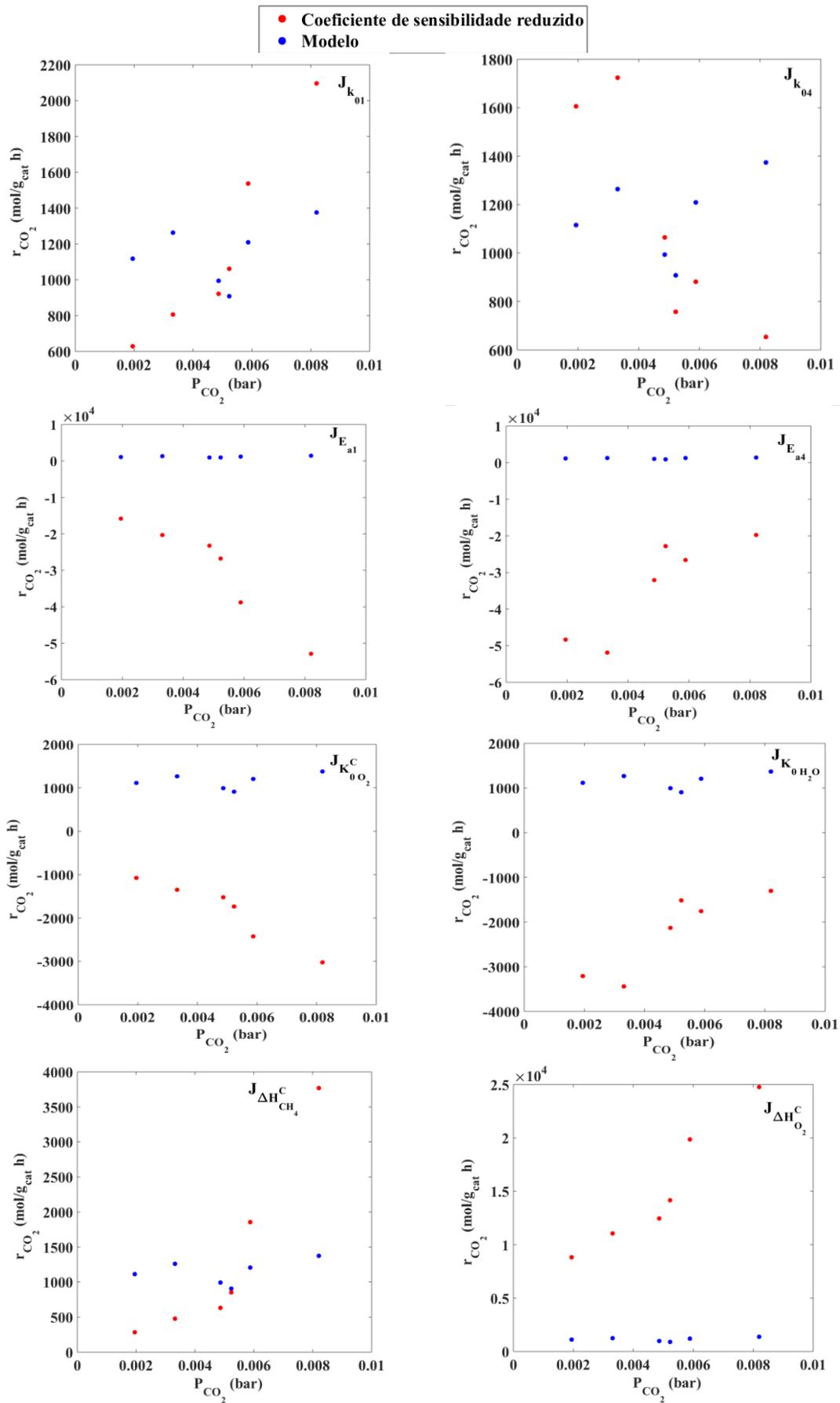


Figura 4.17a – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO₂.

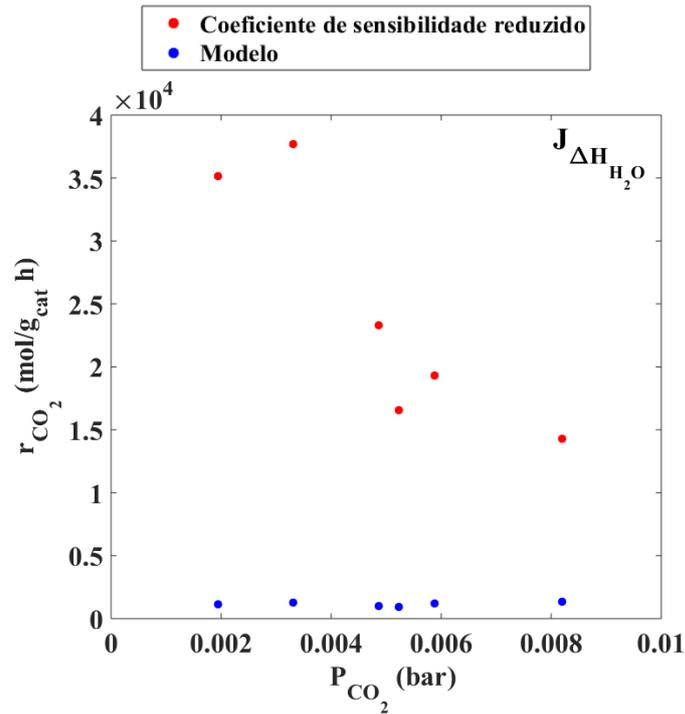


Figura 4.17b – Coeficientes de sensibilidade com elevada magnitude para o CO₂.

Tabela 4.5 – Parâmetros com elevada sensibilidade considerando a lei de Arrhenius.

| | Parâmetro | Unidade |
|----|---------------------|--|
| 1 | k_{01} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1,5}$ |
| 2 | k_{02} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ |
| 3 | k_{04} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ |
| 4 | E_{a1} | J mol^{-1} |
| 5 | E_{a2} | J mol^{-1} |
| 6 | E_{a4} | J mol^{-1} |
| 7 | $K_{O_2}^C$ | $\text{bar}^{-0,5}$ |
| 8 | K_{H_2O} | Adimensional |
| 9 | $\Delta H_{CH_4}^C$ | J mol^{-1} |
| 10 | $\Delta H_{O_2}^C$ | J mol^{-1} |
| 11 | ΔH_{H_2O} | J mol^{-1} |

4.6.2 – Estimativa dos parâmetros

Em relação aos parâmetros, todos foram considerados independentes e as distribuições de probabilidade a priori foram consideradas uniformes. Inicialmente, em todos os casos utilizou-se os valores obtidos por HOANG e CHAN (2004) como uma estimativa inicial. Um limite superior e inferior de 50% desse valor, foi adotado e analisado a cadeia de Markov. Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são mostrados todos os valores de referência e seus limites superior e inferior na distribuição de probabilidade uniforme, para os casos sem considerar a lei de Arrhenius, para as temperaturas de 700° e 750°C, respectivamente. E na Tabela 4.8 tem-se os valores de referência e seus limites superior e inferior na distribuição de probabilidade uniforme para os casos considerando a lei de Arrhenius.

Tabela 4.6 – Estimativa inicial e limites da distribuição de probabilidade a priori sem considerar a lei de Arrhenius (T = 700°C).

| Parâmetro | Unidade | HOANG e CHAN (2004) | Limite Inferior | Limite Superior |
|-------------|--|------------------------|----------------------|----------------------|
| k_1 | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1,5}$ | $6,5712 \times 10^6$ | $3,2856 \times 10^6$ | $9,8568 \times 10^6$ |
| k_2 | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ | 547,6576 | 273,8288 | 821,4864 |
| k_4 | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ | 82,6644 | 41,3322 | 123,9966 |
| $K_{O_2}^C$ | $\text{bar}^{-0,5}$ | 14,2099 | 7,1050 | 21,3149 |
| K_{H_2O} | Adimensional | 3,0768 | 1,5384 | 4,6152 |

Tabela 4.7 – Estimativa inicial e limites da distribuição de probabilidade a priori sem considerar a lei de Arrhenius (T = 750°C).

| Parâmetro | Unidade | HOANG e CHAN (2004) | Limite Inferior | Limite Superior |
|-------------|--|------------------------|----------------------|----------------------|
| k_1 | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1,5}$ | $2,2529 \times 10^7$ | $1,1265 \times 10^7$ | $3,3794 \times 10^7$ |
| k_2 | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ | $2,3350 \times 10^3$ | $1,1675 \times 10^3$ | $3,5025 \times 10^3$ |
| k_4 | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0,5}$ | 360,6386 | 180,3193 | 540,9579 |
| $K_{O_2}^C$ | $\text{bar}^{-0,5}$ | 21,1951 | 10,5976 | 31,79265 |
| K_{H_2O} | Adimensional | 5,2566 | 2,6283 | 7,8849 |

Tabela 4.8 – Estimativa inicial e limites da distribuição de probabilidade a priori considerando a lei de Arrhenius.

| Parâmetro | Unidade | HOANG e CHAN (2004) | Limite Inferior | Limite Superior |
|---------------------|--|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| k_{01} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1.5}$ | $5,852 \times 10^{17}$ | $2,93 \times 10^{17}$ | $8,78 \times 10^{17}$ |
| k_{02} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0.5}$ | $4,225 \times 10^{15}$ | $2,11 \times 10^{15}$ | $6,34 \times 10^{15}$ |
| k_{04} | $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{0.5}$ | $1,020 \times 10^{15}$ | $5,10 \times 10^{14}$ | $1,53 \times 10^{15}$ |
| E_{a1} | J mol^{-1} | 204000 | 102000 | 306000 |
| E_{a2} | J mol^{-1} | 240100 | 120050 | 360150 |
| E_{a4} | J mol^{-1} | 243900 | 121950 | 365850 |
| $K_0^C O_2$ | $\text{bar}^{-0.5}$ | $5,08 \times 10^4$ | $2,54 \times 10^4$ | $7,62 \times 10^4$ |
| $K_0 H_2O$ | Adimensional | $1,77 \times 10^5$ | $8,85 \times 10^4$ | $2,66 \times 10^5$ |
| $\Delta H_{CH_4}^C$ | J mol^{-1} | 103500 | 51750 | 155250 |
| $\Delta H_{O_2}^C$ | J mol^{-1} | 66200 | 33100 | 99300 |
| ΔH_{H_2O} | J mol^{-1} | 88680 | 44340 | 133020 |

Como inicialmente utilizou-se 50% dos valores obtidos por HOANG e CHAN (2004) para compor os valores máximos e mínimos, foi necessário avaliar a cadeia de Markov para cada parâmetro e em seguida tomar a decisão de aumentar ou diminuir os limites da distribuição de probabilidade a priori. Para os parâmetros que as estimativas oscilavam em torno da referência proposta, os limites da distribuição a priori foram reduzidos a um valor de 0,5%, tanto para o limite superior quanto inferior. Quando as estimativas alcançavam os limites das distribuição a priori, os limites eram então estendidos, respeitando a não negatividade para todas as constantes.

Na exploração do modelo proposto foram realizadas estimativas com a utilização de 1×10^6 estados e passos de procura apresentados na Tabela 4.9, para cada caso. Os parâmetros candidatos foram gerados utilizando um passeio aleatório com

distribuição Gaussiana. Em relação aos estados de aquecimento, ou seja, as iterações que devem ser descartadas, foram analisadas as cadeias de Markov e identificado o parâmetro que apresentou a convergência mais lenta para então definir o número de amostras que seriam utilizadas nos cálculos estatísticos. Nos resultados aqui apresentados, não serão mostradas as cadeias de Markov. Apenas para aqueles parâmetros que tiveram seus valores estendidos, ou seja, que se distanciaram da referência inicial, as cadeias são apresentadas no Apêndice III.

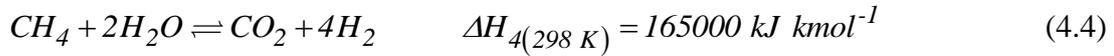
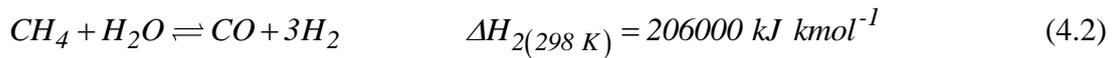
Tabela 4.9 – Passos de procura.

| Caso | Passo de procura (w) | Caso | Passo de procura (w) |
|-------------|--|-------------|--|
| 1 | 0,001 | 6 | 0,001 |
| 2 | 0,001 | 7 | 0,001 |
| 3 | 0,001 | 8 | 0,0005 |
| 4 | 0,001 | 9 | 0,0005 |
| 5 | 0,0005 | 10 | 0,0005 |

4.6.2.1 – Caso 1

A Figura 4.18 mostra as estimativas das taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 700°C. Nesta Figura, assim como nas demais, para todos os casos, as estimativas foram agrupadas em 6 grupos, sendo que cada um representa a taxa de reação referente aos dados experimentais de CH₄, O₂, H₂, CO, CO₂ e H₂O, respectivamente. Pelos valores negativos de taxas é possível perceber o consumo de CH₄ e O₂, ao passo que o H₂, CO e CO₂ são formados.

Como nos experimentos realizados a alimentação de O₂ foi aumentada gradativamente, a reação de combustão total do metano foi utilizada no mecanismo, em detrimento da oxidação parcial. Em relação às reações de reforma a vapor, a reação de metanação reversa (Equação 4.4) necessita de uma quantidade menor de energia para ocorrer se comparada à reação dada pela Equação 4.2.



Além disso em praticamente todas as razões molares utilizadas na alimentação a razão H_2O/CH_4 é superior a 2:1, o que pode favorecê-la, fato este que somado à reação de combustão total pode explicar as maiores taxas de CO_2 se comparadas com as de CO . Assim, como não houve a alimentação de CO_2 e considerando a menor quantidade de CO formado, uma vez que a reação de shift não é favorecida, prova-se que, de fato, não é necessário incorporar ao modelo a taxa de reação dada pela Equação 2.27.

Uma vez que também foi desconsiderada a deposição de coque, o que é razoável pelo fato do tempo de reação não ser elevado, mostrou-se ainda, pelos resultados, que as taxas dadas pelas Equações 2.28 e 2.29 podem ser desprezadas. Observa-se que as estimativas do modelo utilizado tentam reproduzir razoavelmente os dados de CH_4 , O_2 , H_2 , CO_2 e CO .

Em relação à água, esta estimativa pode ter sido comprometida por conta de sua maior incerteza tanto em relação à análise cromatográfica quanto em relação à alimentação de vapor, que por conta de problemas experimentais no saturador, poderia divergir e não ser a quantidade calculada na razão molar estabelecida. Porém, pode-se considerar que o modelo utilizado é capaz de reproduzir razoavelmente os dados experimentais, mesmo em uma escala de laboratório, haja vista que os parâmetros estimados na literatura são, sobretudo para reatores em maior escala.

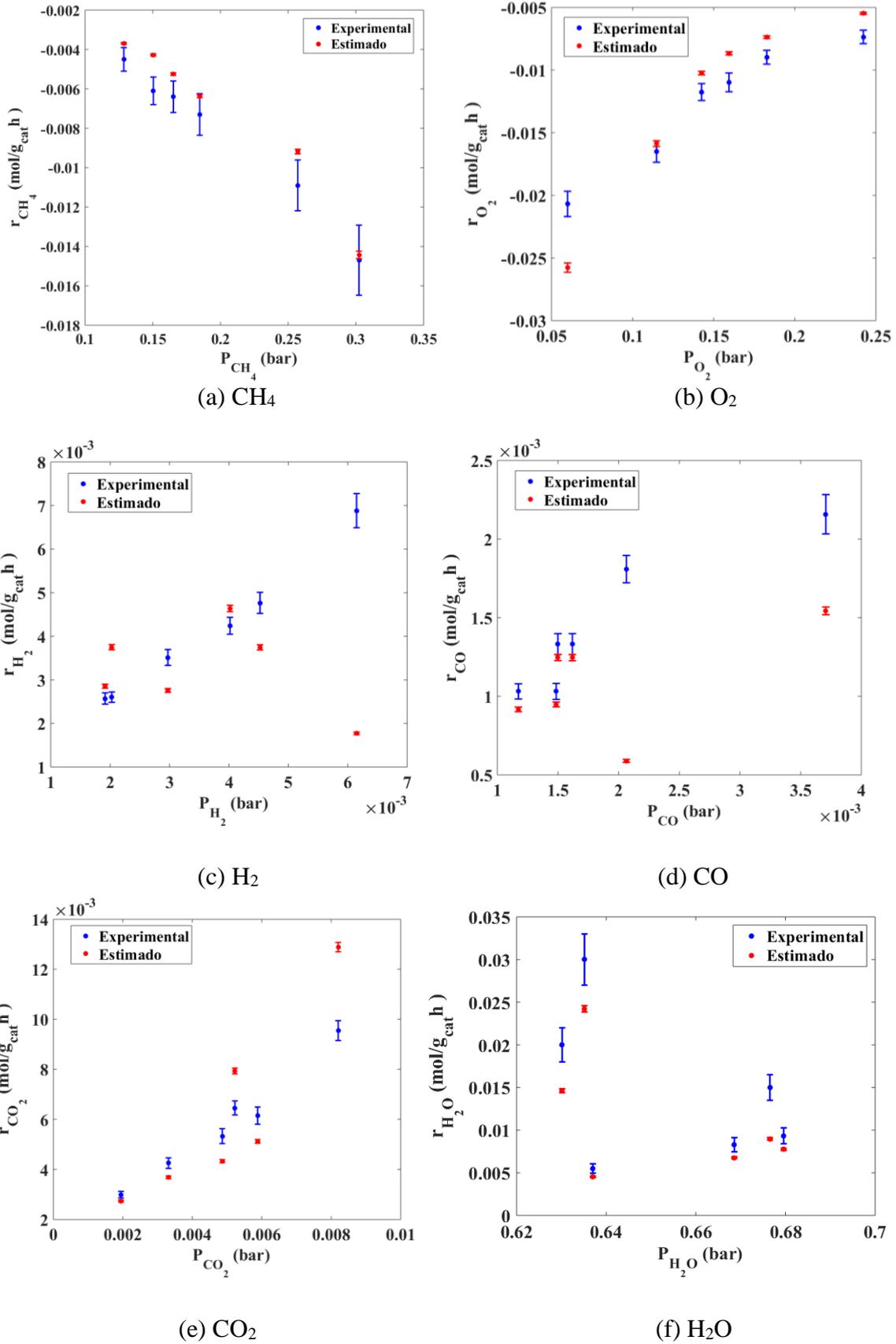


Figura 4.18 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 1 ($T = 700^\circ\text{C}$).

Na Tabela 4.10 e 4.11, assim como nas demais, para todos os casos, apresentam-se as estimativas de parâmetros, realizadas pelo MCMC, ressaltando como já mencionado, que foram desprezados os estados de aquecimento de um total de 1×10^6 número de estados. Inicialmente são apresentados os parâmetros obtidos por HOANG e CHAN (2004) que foram tomados como referência e também os resultados obtidos nos trabalhos de HALABI *et al.* (2008), SCOGNAMIGLIO *et al.* (2009) e SOUZA *et al.* (2011). E em seguida uma média (μ) dos parâmetros estimados seguidos de seu valor e mais ou menos o desvio padrão (σ) de cada parâmetro, respectivamente.

As velocidades de formação e de consumo de cada espécie envolvida leva em consideração as taxas de reação destas espécies, em cada uma das quatro etapas consideradas. Nas condições de operação, utilizando-se granulometria do catalisador e vazão adequada convergiu-se para um comportamento estacionário do processo de reforma autotérmica do metano e os ajustes dos parâmetros foram feitos, comparando-se a evolução das taxas dos componentes com as taxas experimentais.

Nota-se que o parâmetro k_2 estimado tenta recuperar o mesmo obtido por HOANG e CHAN (2004), estando na mesma ordem de grandeza e pouco diferindo da estimativa inicial e que 4 parâmetros, em destaque, (k_1 , k_4 , $K_{O_2}^C$ e K_{H_2O}) divergem significativamente da referência. Todos esses parâmetros estão diretamente ligados aos reagentes (CH_4 , O_2 e H_2O) o que pode estar relacionado a possíveis erros experimentais de controle de vazão e à alimentação de vapor pelo saturador.

Vale ressaltar que nem todos os valores obtidos necessariamente deveriam ser reproduzidos, pois a literatura reporta valores ligeiramente ou bastante diferentes nos trabalhos aqui apresentados (HOANG e CHAN, 2004; HALABI *et al.*, 2008; SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2011). Tais diferenças devem se justificar também em função das condições operacionais de temperatura, pressão e alimentação, conforme também comentado por SOUZA *et al.* (2011).

Tabela 4.10 – Estimativa das constantes de reação para o Caso 1 (T = 700°C).

| Constantes de reação | k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_2 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_4 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|--|---|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 6,5712x10⁶ bar ^{-1,5} | 547,6576 bar ^{0,5} | 82,6644 bar ^{0,5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 545,0729 bar ^{0,5} | 82,4451 bar ^{0,5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 26,2851 bar ^{-1,5} | 18,5065 bar ^{0,5} | 0,0342 bar ^{0,5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 0,0687 bar ^{0,5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (4,0935x10⁵ ± 4,0278x10⁴) bar ^{-1,5} | (547,6458 ± 1,4916) bar ^{0,5} | (0,0047 ± 5,8478x10⁻⁴) bar ^{0,5} |

Tabela 4.11 – Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 1 (T = 700°C).

| Constantes de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0,5}) | K_{H_2O} (-) |
|--|--|----------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 14,2099 | 3,0768 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 0,0745 | 3,0749 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 0,0957 | 0,4182 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 14,2035 | 3,0749 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (1,3936x10³ ± 69,0343) | (431,8925 ± 3,4929) |

4.6.2.2 – Caso 2

Na Figura 4.19 tem-se as estimativas das taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 750°C. Observa-se que as estimativas do modelo utilizado tentam reproduzir razoavelmente os dados de CH₄, O₂, H₂, CO e CO₂. Em relação à água, esta estimativa pode ter sido comprometida por conta dos problemas já expostos. O modelo pode apresentar maior dificuldade em representar os dados nos quais há uma conversão mais elevada, o que ocorre em maiores temperaturas. Nestas situações praticamente não há pressão de metano e oxigênio (quase que totalmente consumidos), por conta da elevada velocidade de reação, o que interfere bastante nos modelos cinéticos. Por conta disso as temperaturas mais elevadas não foram utilizadas nas estimativas.

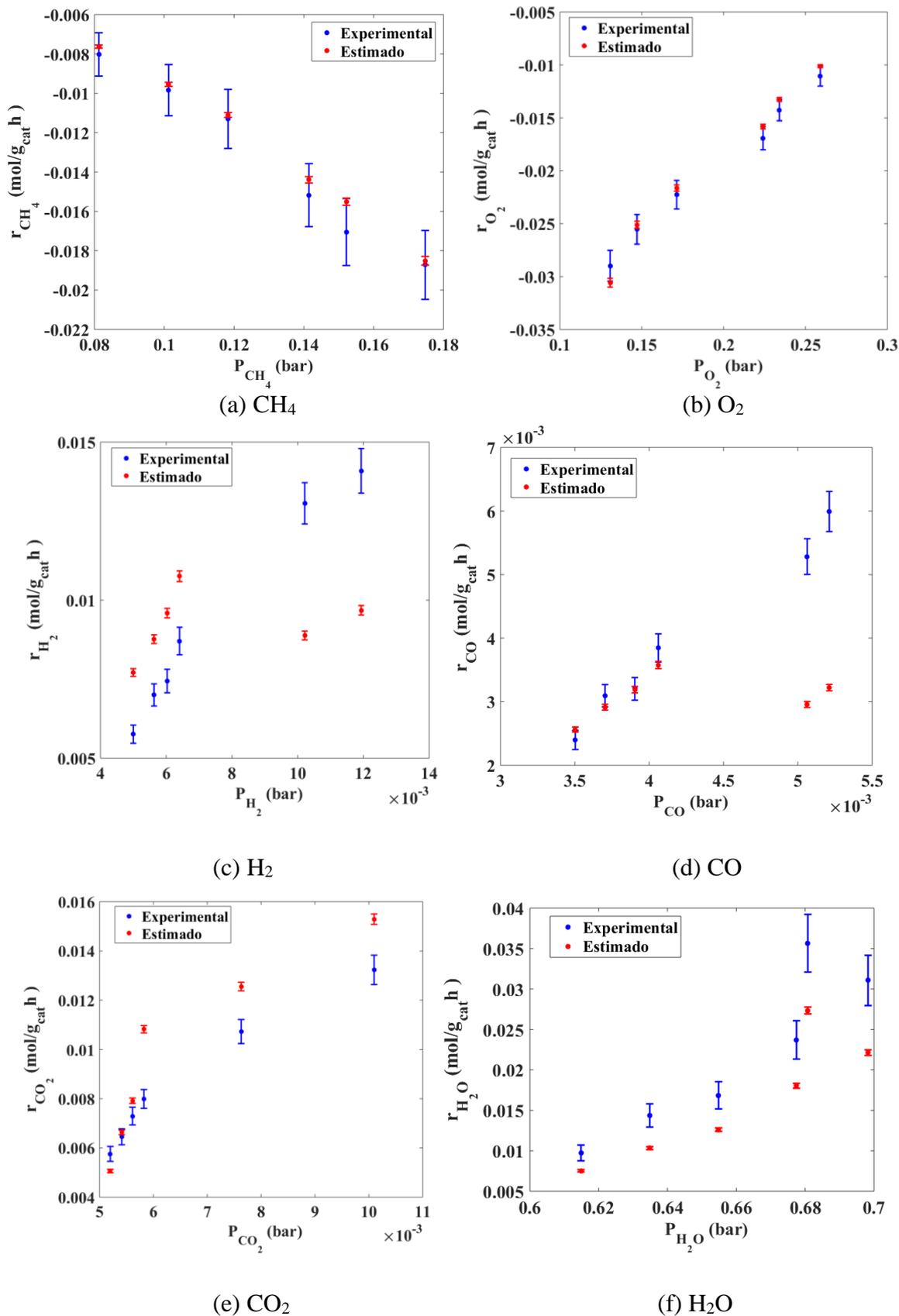


Figura 4.19 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 2 ($T = 750^\circ\text{C}$).

Nas Tabela 4.12 e 4.13 nota-se as estimativas de parâmetros, realizadas pelo MCMC. Inicialmente são apresentados os parâmetros obtidos por HOANG e CHAN (2004) que foram tomados como referência e também os resultados obtidos nos trabalhos de HALABI *et al.* (2008), SCOGNAMIGLIO *et al.* (2009) e SOUZA *et al.* (2011). E em seguida uma média (μ) dos parâmetros estimados seguidos de seu valor e mais ou menos o desvio padrão (σ) de cada parâmetro, respectivamente.

Observa-se novamente que o parâmetro k_2 estimado tenta recuperar o mesmo obtido por HOANG e CHAN (2004) e que 4 parâmetros, em destaque, (k_1 , k_4 , $K_{O_2}^C$ e K_{H_2O}) divergem bastante da referência. Todos esses parâmetros estão diretamente ligados aos reagentes (CH_4 , O_2 e H_2O) o que também pode estar relacionado a possíveis erros experimentais de controle de vazão e à alimentação de vapor pelo saturador.

Como já mencionado, na medida que se aumenta a temperatura as velocidades das reações aumentam drasticamente, o que pode ser observado a partir da lei de Arrhenius. Por conta disso, é mais difícil estimar os parâmetros nessas condições de conversão elevada. Este pode ser um fator adicional que pode comprometer ainda mais os resultados nesta temperatura. O ideal é realizar as estimativas em condições mais brandas de operação. Por conta disso não utilizou-se estimativas em temperaturas mais elevadas e nem em temperaturas inferiores a 700°C, neste caso, por conta de praticamente não haver reação.

Tabela 4.12 – Estimativa das constantes de reação para o Caso 2 (T = 750°C).

| Constantes de reação | k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_2 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_4 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|--|---|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 2,2529x10⁷ bar ^{-1.5} | 2,3350x10 ³ bar ^{0.5} | 360,6386 bar ^{0.5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 2,2324x10 ³ bar ^{0.5} | 359,7114 bar ^{0.5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 31,6594 bar ^{-1.5} | 65,5959 bar ^{0.5} | 0,1226 bar ^{0.5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 0,2999 bar ^{0.5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (1,8857x10⁶ ± 1,9830x10⁵) bar ^{-1.5} | (2,3349x10 ³ ± 6,3686) bar ^{0.5} | (0,0450 ± 0,0034) bar ^{0.5} |

Tabela 4.13 – Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 2 (T = 750°C).

| Constantes de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0,5}) | K_{H_2O} (-) |
|--|--|----------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 21,1951 | 5,2566 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 0,0425 | 5,2535 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 0,0674 | 0,7020 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 21,1860 | 5,2535 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (1,7208x10³ ± 89,7361) | (345,2780 ± 2,7668) |

4.6.2.3 – Caso 3

A Figura 4.20 apresenta as estimativas das taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 700°C, agora admitindo que todos os parâmetros obedecem a lei de Arrhenius. Neste caso não há uma grande diferença em relação ao Caso 1 no que diz respeito a essas estimativas e portanto, as mesmas conclusões podem ser obtidas. Uma análise dos erros RMS também foi realizada a fim de se comparar de maneira mais quantitativa esses casos semelhantes e será apresentada posteriormente.

Nos trabalhos da literatura aqui apresentados os valores dos parâmetros são apresentados em termos dos fatores pré-exponenciais e entalpias de reação e assim compõem os valores da lei de Arrhenius, da mesma forma como foram apresentados no presente caso e nos demais que consideram a lei de Arrhenius.

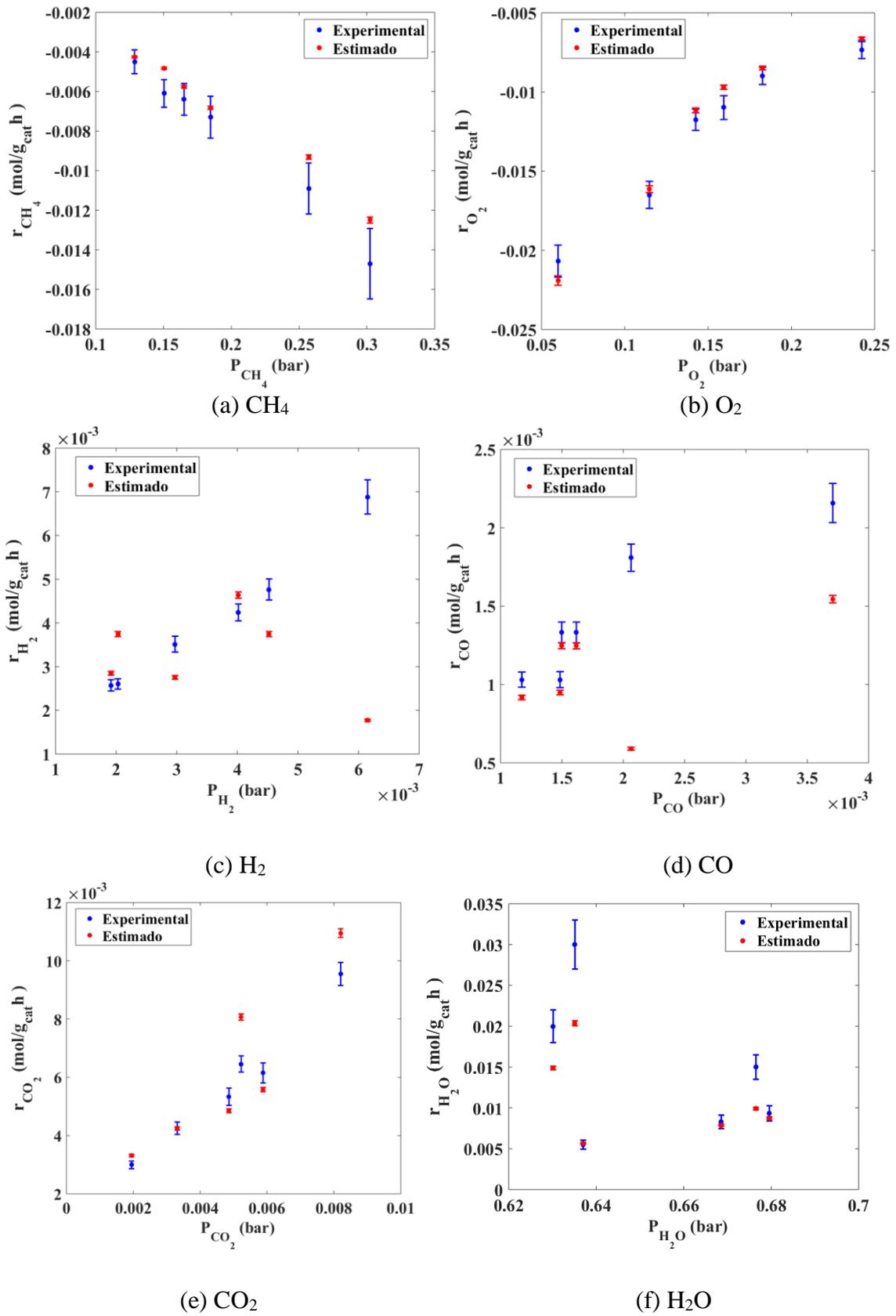


Figura 4.20 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 3 ($T = 700^\circ\text{C}$).

Observa-se nas Tabelas 4.14 a 4.17 que agora foram estimados os fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias e que também foram comparados com HOANG e CHAN (2004) e os demais trabalhos da literatura aqui apresentados (HALABI *et al.*, 2008; SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2009 e SOUZA *et al.*, 2011). Nota-se desta vez, que todos os parâmetros estão na mesma ordem de grandeza dos valores estabelecidos como referência inicial. Isso de uma certa forma já era esperado, haja vista que estimando agora os fatores pré-exponenciais, energia de ativação e entalpias o erro tende a diminuir, pois quando estima-se as constantes, sem considerar a lei de Arrhenius, um pequeno desvio na energia de ativação ou entalpia iria provocar uma grande interferência nas constantes, por conta da relação exponencial, o que foi notado nos Casos 1 e 2.

Aqueles parâmetros que divergiram acima de 20% da referência estão em destaque (E_{a1} , E_{a4} e ΔH_{H_2O}) e com erros menores que os estimados no Caso 1.

Tabela 4.14 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 3 (T = 700°C).

| Fatores pré-exponenciais de reação | k_{01} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{02} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{04} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|---|--|--|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,852x10 ¹⁷ bar ^{-1,5} | 4,225x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 1,020x10 ¹⁵ bar ^{0,5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 4,212x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 1,019x10 ¹⁵ bar ^{0,5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 1,183x10 ³ bar ^{-1,5} | 3,257x10 ¹² bar ^{0,5} | 7,704x10 ⁹ bar ^{0,5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 8,496x10 ¹¹ bar ^{0,5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,8519x10 ¹⁷ ± 1,6059x10 ¹⁵) bar ^{-1,5} | (4,2244x10 ¹⁵ ± 1,1577x10 ¹³) bar ^{0,5} | (1,0200x10 ¹⁵ ± 2,7980x10 ¹²) bar ^{0,5} |

Tabela 4.15 – Estimativa das energias de ativação para o Caso 3 (T = 700°C).

| Energias de ativação | E_{a1} (J mol ⁻¹) | E_{a2} (J mol ⁻¹) | E_{a4} (J mol ⁻¹) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 204000 | 240100 | 243900 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 86000 | 240100 | 243900 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 30800 | 209500 | 211500 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 243900 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (297037 ± 229,8940) | (239937 ± 623,1836) | (337570 ± 8,4843x10³) |

Tabela 4.16 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 3 (T = 700°C).

| Fatores pré-exponenciais de adsorção | $K_0^{C_{O_2}}$ (bar ^{-0,5}) | $K_0^{H_2O}$ |
|--|---|------------------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 7,78x10 ⁻⁷ bar ^{-0,5} | 1,77x10 ⁵ |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 7,4x10 ⁻⁵ | 1,68x10 ⁴ |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,0773x10 ⁴ ±136,3979) | (1,7700x10 ⁵ ±482,5962) |

Tabela 4.17 – Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 3 (T=700°C).

| Entalpias de combustão e adsorção | $\Delta H_{CH_4}^C$ (J mol ⁻¹) | $\Delta H_{O_2}^C$ (J mol ⁻¹) | ΔH_{H_2O} (J mol ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 103500 | 66200 | 88680 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | -27300 | -92800 | 88680 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | -36330 | -57970 | 85770 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 103500 | 66200 | 88680 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (103407 ± 226,2128) | (66298 ± 124,8419) | (48593 ± 320,8762) |

4.6.2.4 – Caso 4

Nota-se na Figura 4.21 as estimativas das taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 750°C, agora admitindo que todos os parâmetros obedecem a lei de Arrhenius. Neste caso não há uma grande diferença em relação ao Caso 2 no que diz respeito a essas estimativas das taxas r_i e portanto, também as mesmas conclusões podem ser obtidas.

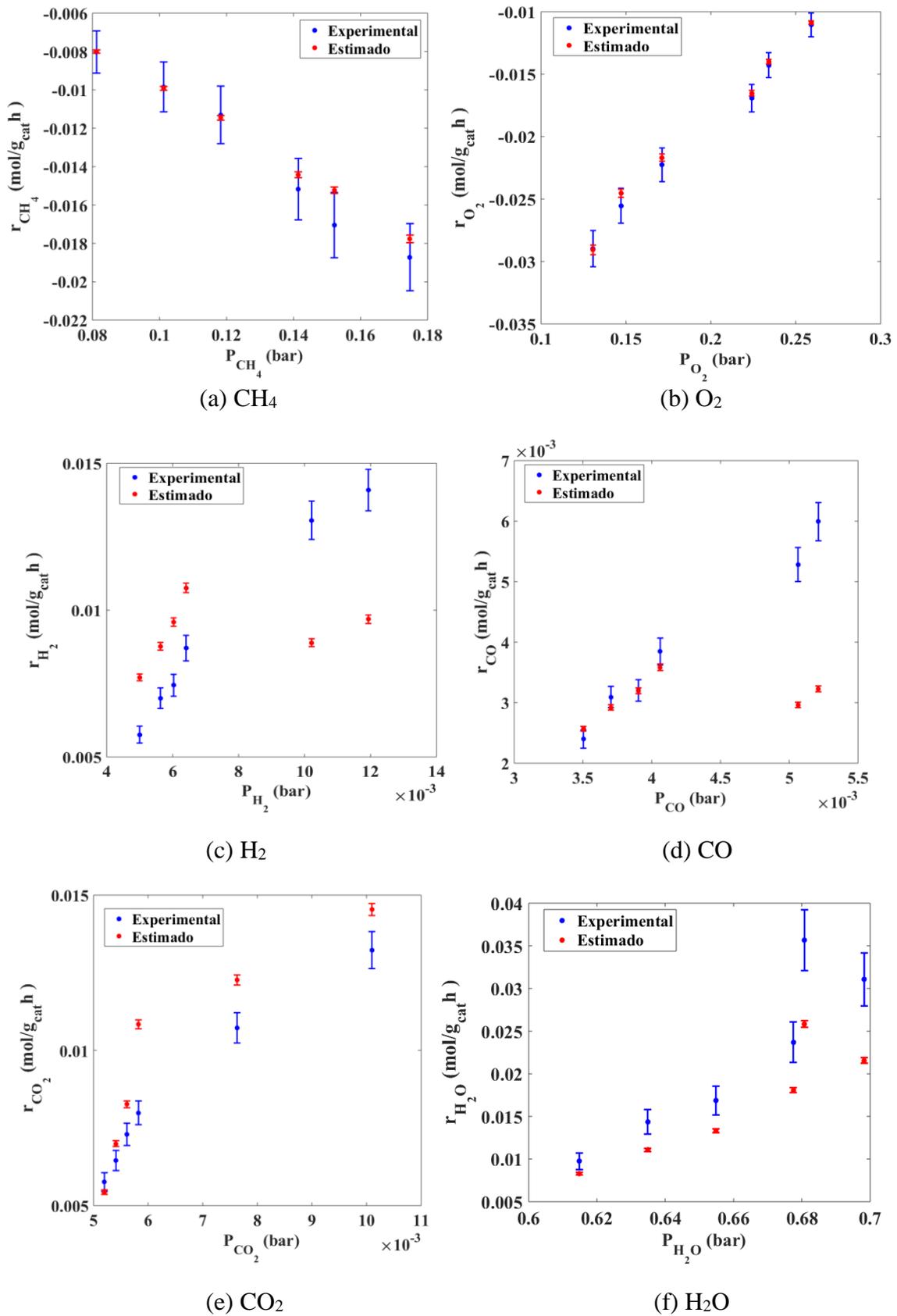


Figura 4.21 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 4 ($T = 750^\circ\text{C}$).

Nas Tabelas 4.18 a 4.21, tem-se as estimativas dos fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias e que também foram comparados com HOANG e CHAN (2004) e os demais trabalhos da literatura aqui apresentados (HALABI *et al.*, 2008; SCOGNAMIGLIO *et al.*, 2009 e SOUZA *et al.*, 2011) para a temperatura de 750°C. Nota-se novamente, que todos os parâmetros estão na mesma ordem de grandeza dos valores estabelecidos como referência inicial, por conta do que já foi discutido no Caso 3.

Aqueles parâmetros que divergiram acima de 20% da referência estão em destaque (E_{a1} , E_{a4} e ΔH_{H_2O}) e com erros menores que os estimados no Caso 2.

Tabela 4.18 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 4 (T = 750°C).

| Fatores pré-exponenciais de reação | k_{o1} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{o2} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{o4} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|---|--|--|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,852x10 ¹⁷ bar ^{-1,5} | 4,225x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 1,020x10 ¹⁵ bar ^{0,5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 4,212x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 1,019x10 ¹⁵ bar ^{0,5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 1,183x10 ³ bar ^{-1,5} | 3,257x10 ¹² bar ^{0,5} | 7,704x10 ⁹ bar ^{0,5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 8,496x10 ¹¹ bar ^{0,5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,8522x10¹⁷ ± 1,6019x10¹⁵) bar^{-1,5} | (4,2251x10¹⁵ ± 1,1613x10¹³) bar^{0,5} | (1,0199x10¹⁵ ± 2,8245x10¹²) bar^{0,5} |

Tabela 4.19 – Estimativa das energias de ativação para o Caso 4 (T = 750°C).

| Energias de ativação | E_{a1} (J mol ⁻¹) | E_{a2} (J mol ⁻¹) | E_{a4} (J mol ⁻¹) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 204000 | 240100 | 243900 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 86000 | 240100 | 243900 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 30800 | 209500 | 211500 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 243900 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (297726 ± 322,2410) | (240067 ± 668,2404) | (348740 ± 1,1691x10⁴) |

Tabela 4.20 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 4 (T = 750°C).

| Fatores pré-exponenciais de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0.5}) | K_{H_2O} |
|--|---|------------------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 7,78x10 ⁻⁷ bar ^{-0.5} | 1,77x10 ⁵ |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 7,4x10 ⁻⁵ | 1,68x10 ⁴ |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,0788x10 ⁴ ±138,5115) | (1,7700x10 ⁵ ±482,6833) |

Tabela 4.21 – Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 4 (T=750°C).

| Entalpias de combustão e adsorção | $\Delta H_{CH_4}^C$ (J mol ⁻¹) | $\Delta H_{O_2}^C$ (J mol ⁻¹) | ΔH_{H_2O} (J mol ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 103500 | 66200 | 88680 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | -27300 | -92800 | 88680 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | -36330 | -57970 | 85770 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 103500 | 66200 | 88680 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (103399 ± 269,6436) | (66194 ± 170,1557) | (53095 ± 341,7226) |

4.6.2.5 – Caso 5

Nas Figuras 4.22 e 4.23 apresentam-se as estimativas das taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 700°C e 750°C, agora admitindo que todos os parâmetros obedecem a lei de Arrhenius. Para esta situação o modelo foi alimentado com os dados experimentais nas duas temperaturas, simultaneamente. Neste caso não há uma grande diferença em relação ao Caso 1, mas em relação ao Caso 2 as estimativas das taxas de reação em relação ao H₂, CO e CO₂ foram mais prejudicadas. Na análise de sensibilidade foi possível notar elevadas magnitudes dos parâmetros E_{a1} , E_{a4} e ΔH_{H_2O} . E como esses valores não são

os mesmos para os Casos 3, 4 e 5, essa pequena diferença causou grandes mudanças nas variáveis de estado, sobretudo para a temperatura de 750°C.

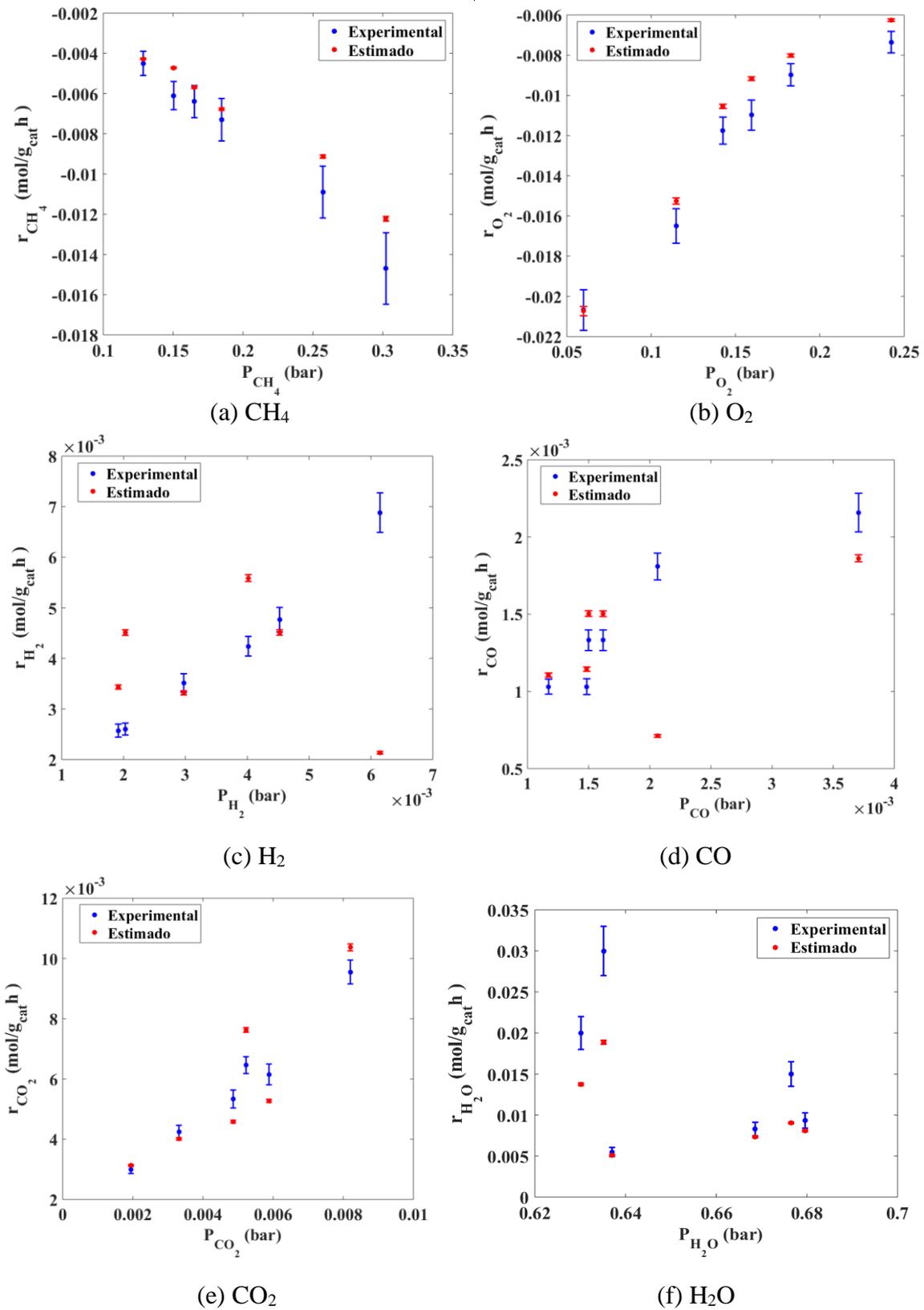


Figura 4.22 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 5 ($T = 700^\circ\text{C}$).

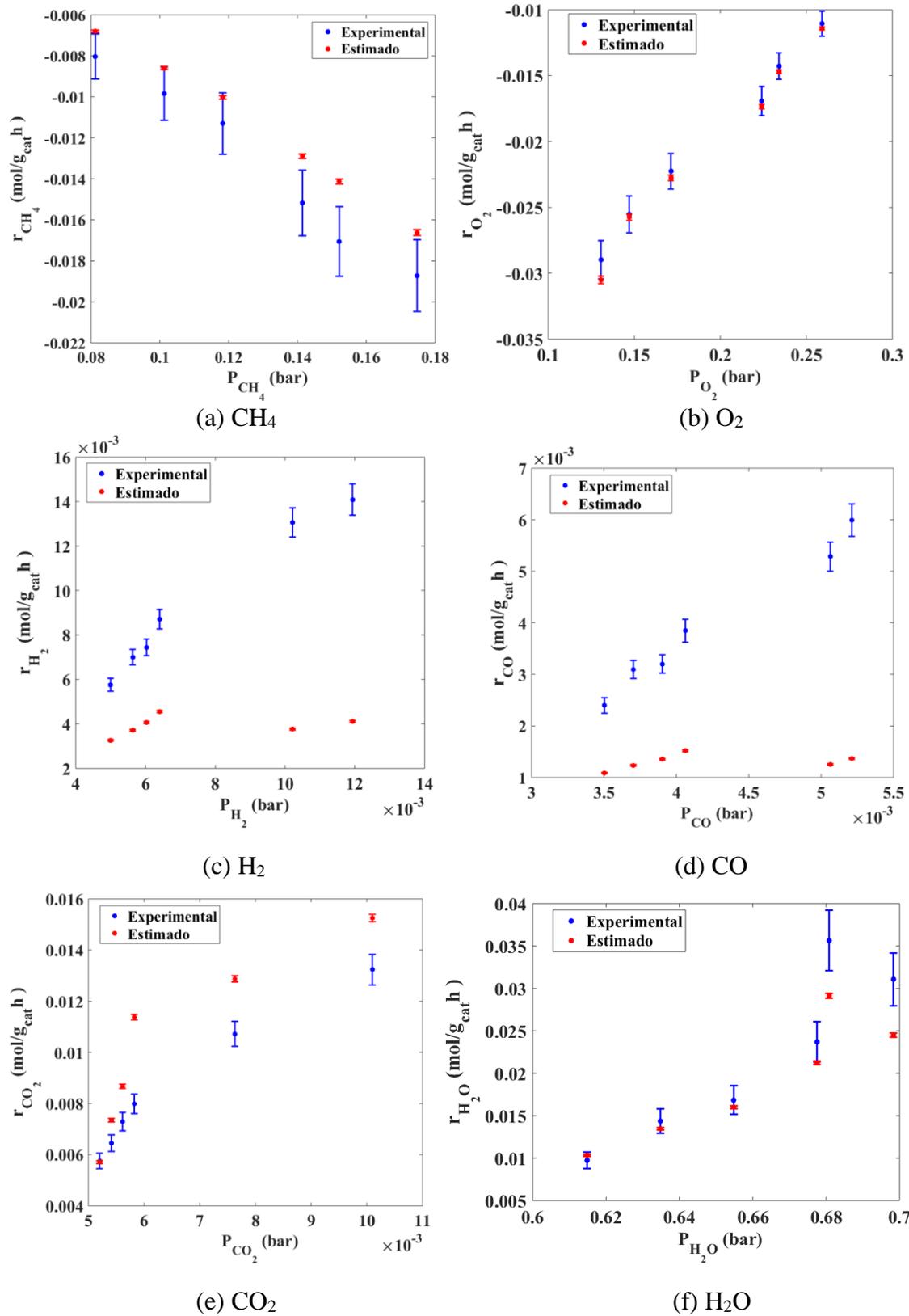


Figura 4.23 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 5 ($T = 750^\circ\text{C}$).

Nas Tabelas 4.22 a 4.25, tem-se as estimativas dos fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias e que também foram comparados com HOANG e CHAN (2004) e os trabalhos de HALABI *et al.* (2008), SCOGNAMIGLIO *et al.* (2009) e SOUZA *et al.* (2011) para a temperatura de 700° e 750°C. Nota-se novamente, que todos os parâmetros estão na mesma ordem de grandeza dos valores estabelecidos como referência inicial, por conta do que já foi discutido nos Casos 3 e 4, respectivamente. Foram observados que os mesmos 3 parâmetros que divergiram da referência nos Casos 3 e 4 também divergiram acima de 20% da referência para o Caso 5 (E_{a1} , E_{a4} , ΔH_{H_2O}) e com erros menores que os estimados nos Casos 1 e 2. Observou-se que não houve melhora significativa nas estimativas dos parâmetros, mesmo com o número maior de medidas utilizadas na alimentação do modelo.

Tabela 4.22 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 5 (T = 700° e 750 °C).

| Fatores pré-exponenciais de reação | k_{01} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{02} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{04} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|---|--|--|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,852x10 ¹⁷ bar ^{-1.5} | 4,225x10 ¹⁵ bar ^{0.5} | 1,020x10 ¹⁵ bar ^{0.5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 4,212x10 ¹⁵ bar ^{0.5} | 1,019x10 ¹⁵ bar ^{0.5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 1,183x10 ³ bar ^{-1.5} | 3,257x10 ¹² bar ^{0.5} | 7,704x10 ⁹ bar ^{0.5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 8,496x10 ¹¹ bar ^{0.5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,8508x10 ¹⁷ ± 1,6071x10 ¹⁵) bar ^{-1.5} | (4,2256x10 ¹⁵ ± 1,1969x10 ¹³) bar ^{0.5} | (1,0202x10 ¹⁵ ± 2,8593x10 ¹²) bar ^{0.5} |

Tabela 4.23 – Estimativa das energias de ativação para o Caso 5 (T = 700° e 750 °C).

| Energias de ativação | E_{a1} (J mol ⁻¹) | E_{a2} (J mol ⁻¹) | E_{a4} (J mol ⁻¹) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 204000 | 240100 | 243900 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 86000 | 240100 | 243900 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 30800 | 209500 | 211500 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 243900 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (297376 ± 285,7313) | (239985 ± 659,1536) | (352076 ± 6,6651x10³) |

Tabela 4.24 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 5 (T = 700° e 750 °C).

| Fatores pré-exponenciais de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0.5}) | K_{H_2O} |
|--|---|------------------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 7,78x10 ⁻⁷ bar ^{-0.5} | 1,77x10 ⁵ |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 7,4x10 ⁻⁵ | 1,68x10 ⁴ |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,0815x10 ⁴ ±141,3656) | (1,7696x10 ⁵ ±488,6915) |

Tabela 4.25 – Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 5 (T = 700° e 750 °C).

| Entalpias de combustão e adsorção | $\Delta H_{CH_4}^C$ (J mol ⁻¹) | $\Delta H_{O_2}^C$ (J mol ⁻¹) | ΔH_{H_2O} (J mol ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 103500 | 66200 | 88680 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | -27300 | -92800 | 88680 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | -36330 | -57970 | 85770 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 103500 | 66200 | 88680 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (103274 ± 240,8735) | (66317 ± 161,7247) | (49433 ± 330,1373) |

4.6.2.6 – Caso 6

Na Figura 4.24 tem-se as estimativas das taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 700°C. Nesta etapa utilizou-se as pressões parciais de água experimentais como ponto de partida, porém essas pressões também foram estabelecidas como parâmetros e estimadas. Nota-se que as estimativas do modelo utilizado são muito similares aos resultados obtidos no Caso 1, porém com uma melhora na estimativa, sobretudo para o H₂ e CO, que são os principais produtos de reação, o que poderá ser melhor quantificado na análise de erros RMS.

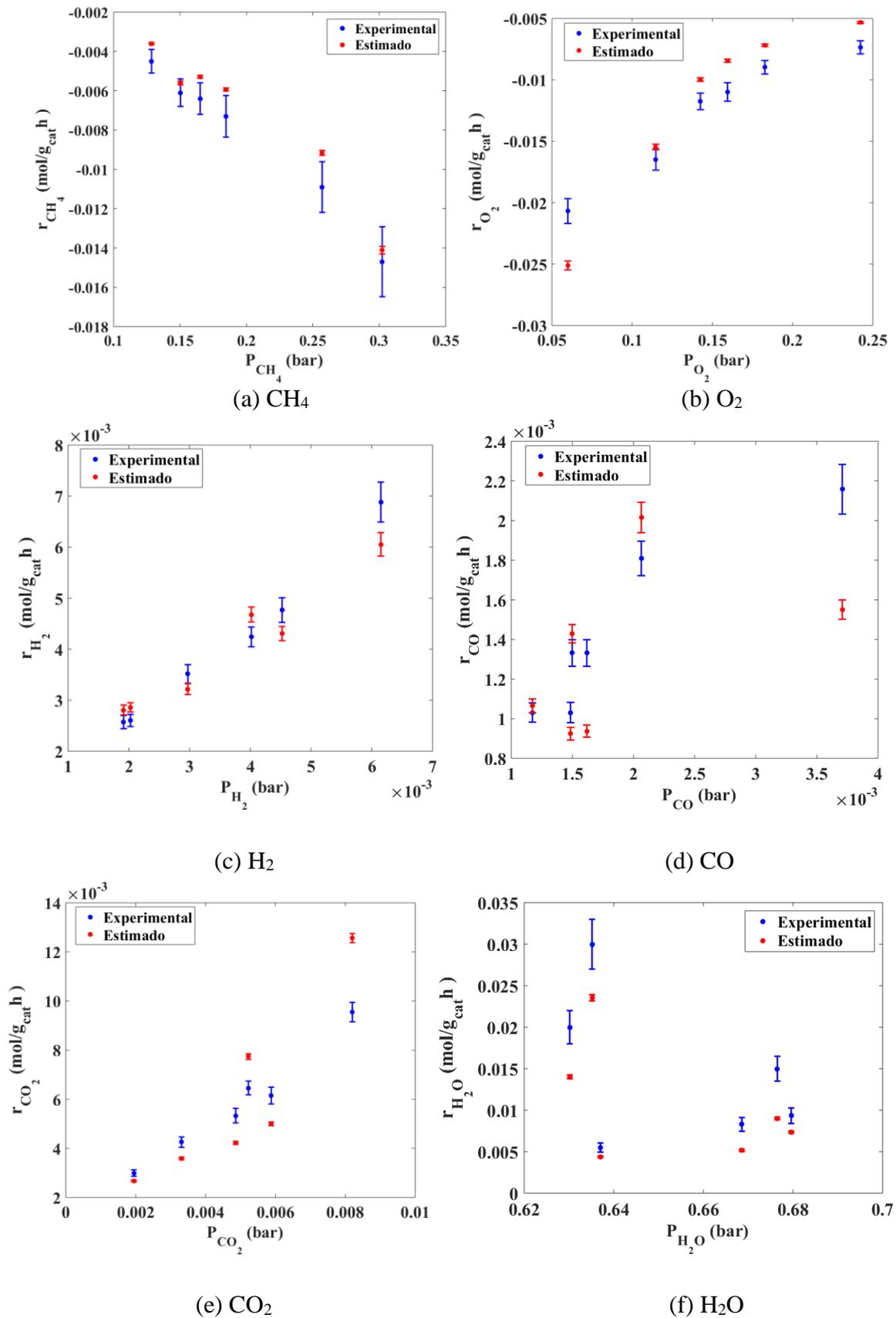


Figura 4.24 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 6 ($T = 700^\circ\text{C}$).

Para as constantes estimadas, as Tabelas 4.26 e 4.27 não mostram mudança significativa nos valores obtidos, comparadas ao Caso 1, com um desvio ainda bastante elevado em relação aos parâmetros de referência para alguns valores, como k_1 , k_4 , $K_{O_2}^C$ e K_{H_2O} . Nota-se que, nesta situação, para o caso particular de k_4 o valor estimado está mais próximo do valor encontrado por SCOGNAMIGLIO *et al.* (2009). Para o modelo proposto, estabelecer as pressões de água como parâmetros foi uma boa estratégia para melhorar, sobretudo os resultados das estimativas de taxas de reação.

Tabela 4.26 – Estimativa das constantes de reação para o Caso 6 (T = 700°C).

| Constantes de reação | k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_2 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_4 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|--|---|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 6,5712x10⁶ bar ^{-1.5} | 547,6576 bar ^{0.5} | 82,6644 bar ^{0.5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 545,0729 bar ^{0.5} | 82,4451 bar ^{0.5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 26,2851 bar ^{-1.5} | 18,5065 bar ^{0.5} | 0,0342 bar ^{0.5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 0,0687 bar ^{0.5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (4,9163x10⁵ ± 3,7959x10⁴) bar ^{-1.5} | (547,6372 ± 1,4961) bar ^{0.5} | (0,0319 ± 0,0020) bar ^{0.5} |

Tabela 4.27 – Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 6 (T = 700°C).

| Constantes de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0.5}) | K_{H_2O} (-) |
|--|--|----------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 14,2099 | 3,0768 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 0,0745 | 3,0749 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 0,0957 | 0,4182 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 14,2035 | 3,0749 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (1,6751x10³ ± 60,0840) | (577,4707 ± 9,8067) |

4.6.2.7 – Caso 7

Seguindo o estudo do caso anterior, agora na temperatura de 750°C, a Figura 4.25 também mostra resultados de taxas muito similares ao Caso 2. Porém, observa-se que as estimativas do modelo utilizado melhoram bastante os resultados para o H₂ e CO, o que poderá ser melhor quantificado na análise de erros RMS e novamente tentam reproduzir razoavelmente os dados de CH₄ e O₂ e CO₂.

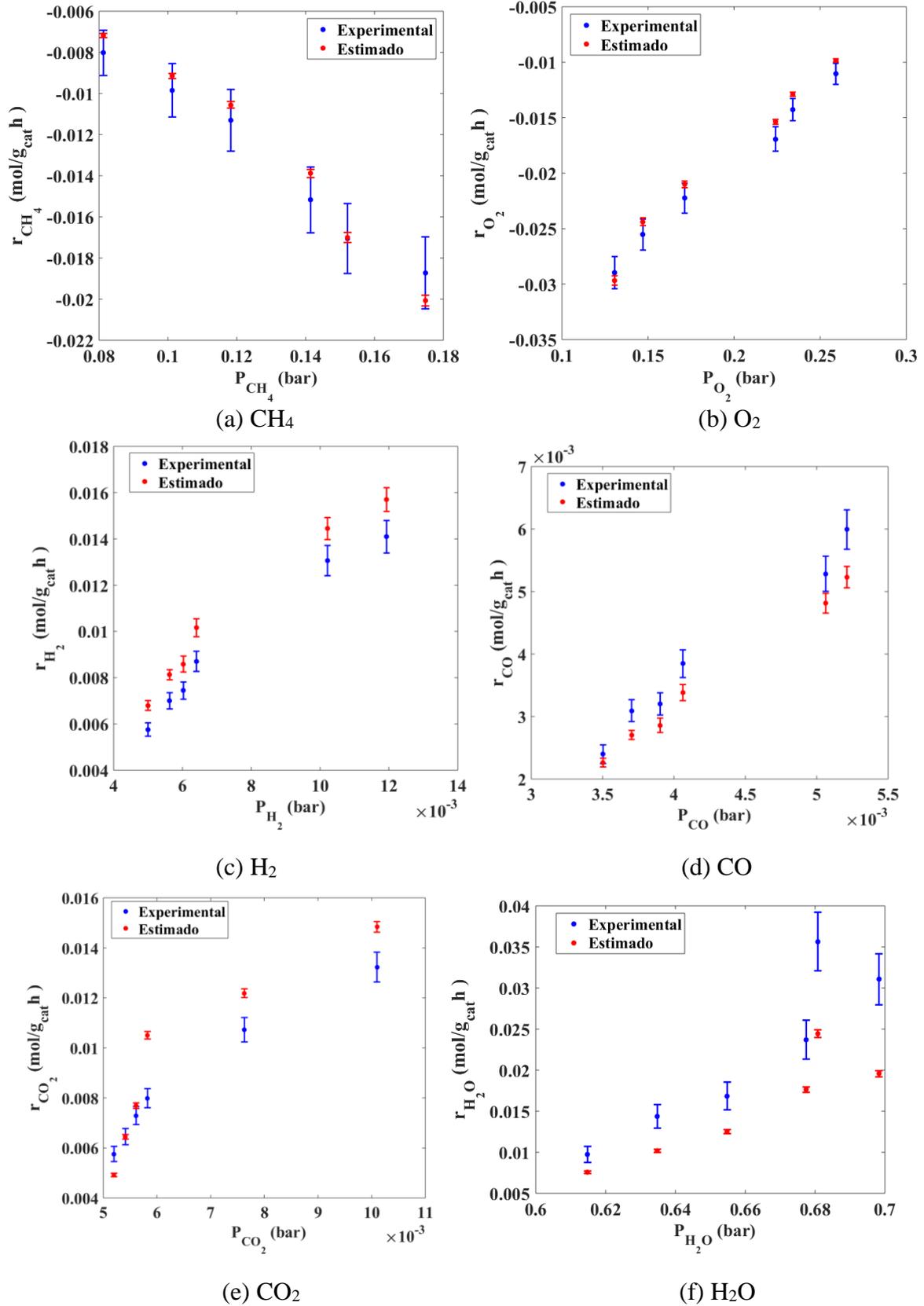


Figura 4.25 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 7 ($T = 750^\circ\text{C}$).

Para as constantes estimadas, as Tabelas 4.28 e 4.29 mostram novamente pequenas alterações nas constantes se comparadas ao Caso 2, porém com um desvio ainda bastante elevado em relação aos parâmetros de referência, para os valores de k_1 , k_4 , $K_{O_2}^C$ e K_{H_2O} . Para o modelo proposto, na temperatura de 750°C, estabelecer as pressões de água como parâmetros novamente foi uma boa estratégia para obter melhores resultados, sobretudo das estimativas de taxas de reação para os produtos H₂, CO e CO₂.

Tabela 4.28 – Estimativa das constantes de reação para o Caso 7 (T = 750°C).

| Constantes de reação | k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_2 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_4 (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|--|---|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 2,2529x10⁷ bar ^{-1.5} | 2,3350x10 ³ bar ^{0.5} | 360,6386 bar ^{0.5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 2,2324x10 ³ bar ^{0.5} | 359,7114 bar ^{0.5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 31,6594 bar ^{-1.5} | 65,5959 bar ^{0.5} | 0,1226 bar ^{0.5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 0,2999 bar ^{0.5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (2,0960x10⁶ ± 1,4262x10⁵) bar ^{-1.5} | (2,3349x10 ³ ± 6,3654) bar ^{0.5} | (0,0424 ± 0,0029) bar ^{0.5} |

Tabela 4.29 – Estimativa das constantes de adsorção para o Caso 7 (T = 750°C).

| Constantes de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0.5}) | K_{H_2O} (-) |
|--|--|-----------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 21,1951 | 5,2566 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 0,0425 | 5,2535 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 0,0674 | 0,7020 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 21,1860 | 5,2535 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (1,8432x10³ ± 62,6048) | (493,0421 ± 18,3457) |

4.6.2.8 – Caso 8

Para as estimativas, estabelecendo a lei de Arrhenius e as pressões da água como parâmetros, a Figura 4.26 traz as taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 700°C. Comparando com o Caso 3, os resultados são praticamente os mesmos, porém melhores concordâncias entre o experimental e o predito foram alcançadas para H₂, CO e CO₂, o que ficará mais evidente na análise de erros RMS, e as demais conclusões podem ser as mesmas

obtidas, tanto em relação ao Caso 1 quanto ao Caso 3. Seguindo a tendência anterior, neste caso, estabelecer a água como parâmetro melhorou o ajuste das taxas.

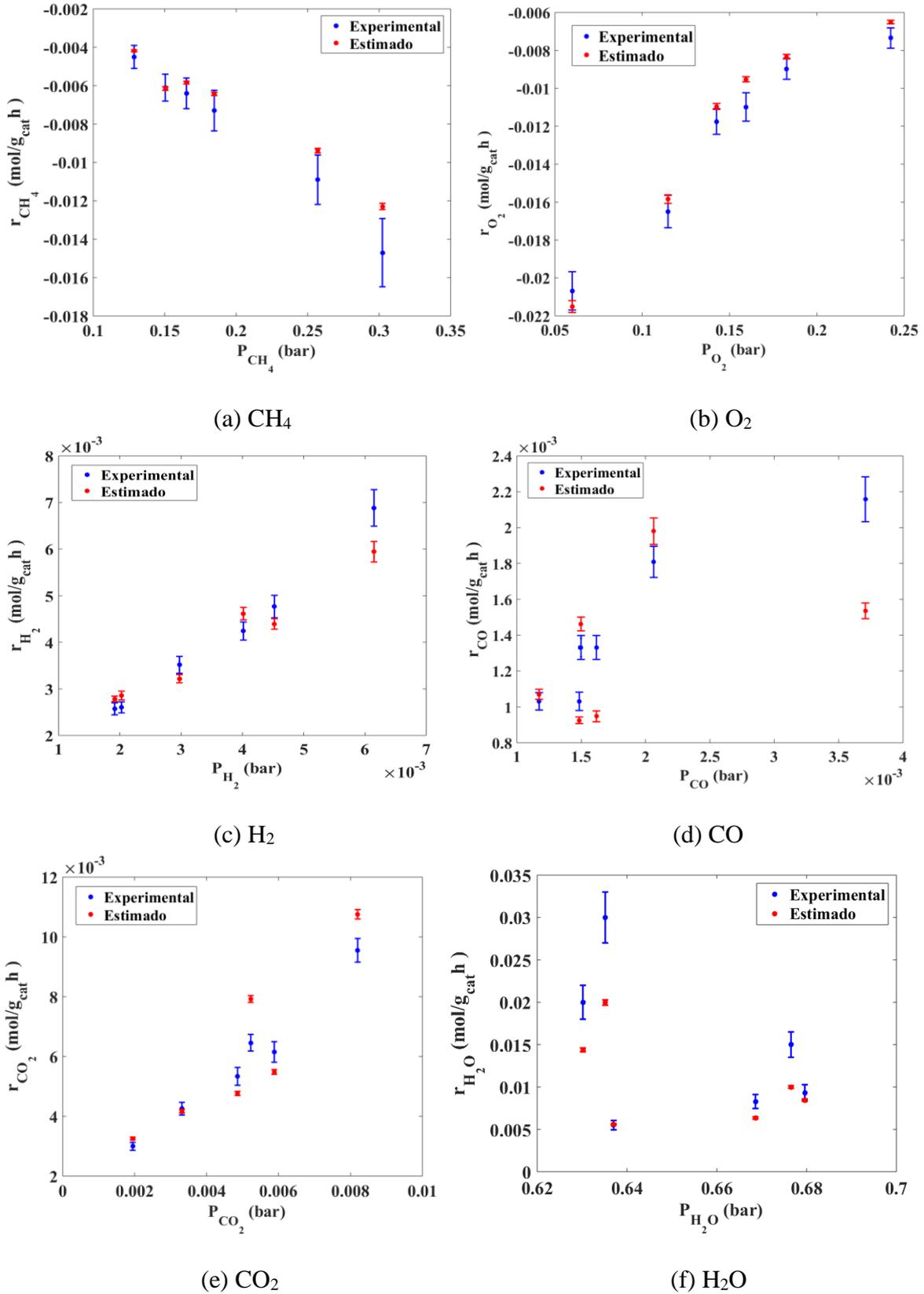


Figura 4.26 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 8 ($T = 700^\circ\text{C}$).

Observa-se nas Tabelas 4.30 a 4.33 que agora foram estimados os fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de reação e que todos estão na mesma ordem de grandeza dos valores estabelecidos como referência inicial. Isso já era esperado, conforme exposto no Caso 3.

Os parâmetros que divergiram acima de 20% da referência foram E_{a1} , E_{a4} e ΔH_{H_2O} . Ao todo foram 3 parâmetros com discrepâncias e no Caso 3 foram igualmente 3. Além disso os valores encontrados para este caso são relativamente próximos aos encontrados no Caso 3, dessa forma estabelecer a água como parâmetro, melhorou os resultados obtidos para as taxas, porém pouco alterou as estimativas das constantes cinéticas.

Tabela 4.30 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 8 (T = 700°C).

| Fatores pré-exponenciais de reação | k_{o1} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{o2} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{o4} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,852x10 ¹⁷ bar ^{-1.5} | 4,225x10 ¹⁵ bar ^{0.5} | 1,020x10 ¹⁵ bar ^{0.5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 4,212x10 ¹⁵ bar ^{0.5} | 1,019x10 ¹⁵ bar ^{0.5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 1,183x10 ³ bar ^{-1.5} | 3,257x10 ¹² bar ^{0.5} | 7,704x10 ⁹ bar ^{0.5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 8,496x10 ¹¹ bar ^{0.5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,8531x10 ¹⁷ ± 1,6540x10 ¹⁵) bar ^{-1.5} | (4,2241x10 ¹⁵ ± 1,1792x10 ¹³) bar ^{0.5} | (1,020x10 ¹⁵ ± 2,8073x10 ¹²) bar ^{0.5} |

Tabela 4.31 – Estimativa das energias de ativação para o Caso 8 (T = 700°C).

| Energias de ativação | E_{a1} (J mol ⁻¹) | E_{a2} (J mol ⁻¹) | E_{a4} (J mol ⁻¹) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 204000 | 240100 | 243900 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 86000 | 240100 | 243900 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 30800 | 209500 | 211500 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 243900 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (296163 ± 236,3601) | (240208 ± 648,1927) | (326209 ± 8,3074x10³) |

Tabela 4.32 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 8 (T = 700°C).

| Fatores pré-exponenciais de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0,5}) | K_{H_2O} |
|--|---|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 7,78x10 ⁻⁷ bar ^{-0,5} | 1,77x10 ⁵ |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 7,4x10 ⁻⁵ | 1,68x10 ⁴ |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,0770x10⁴±137,3033) | (1,7704x10⁵±495,7401) |

Tabela 4.33 – Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 8 (T=700°C).

| Entalpias de combustão e adsorção | $\Delta H_{CH_4}^C$ (J mol ⁻¹) | $\Delta H_{O_2}^C$ (J mol ⁻¹) | ΔH_{H_2O} (J mol ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 103500 | 66200 | 88680 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | -27300 | -92800 | 88680 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | -36330 | -57970 | 85770 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 103500 | 66200 | 88680 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (103279 ± 241,5055) | (66185 ± 124,4341) | (48681 ± 336,1944) |

4.6.2.9 - Caso 9

Para as estimativas, estabelecendo a lei de Arrhenius e as pressões da água como parâmetros, a Figura 4.27 traz as taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 750°C. Comparando com os casos anteriores, os resultados são bastante satisfatórios, sobretudo agora para as taxas de H₂, e CO, que apresentaram um melhor ajuste tanto em relação ao Caso 2 quanto em relação ao Caso 4 e resultados similares ao Caso 7.

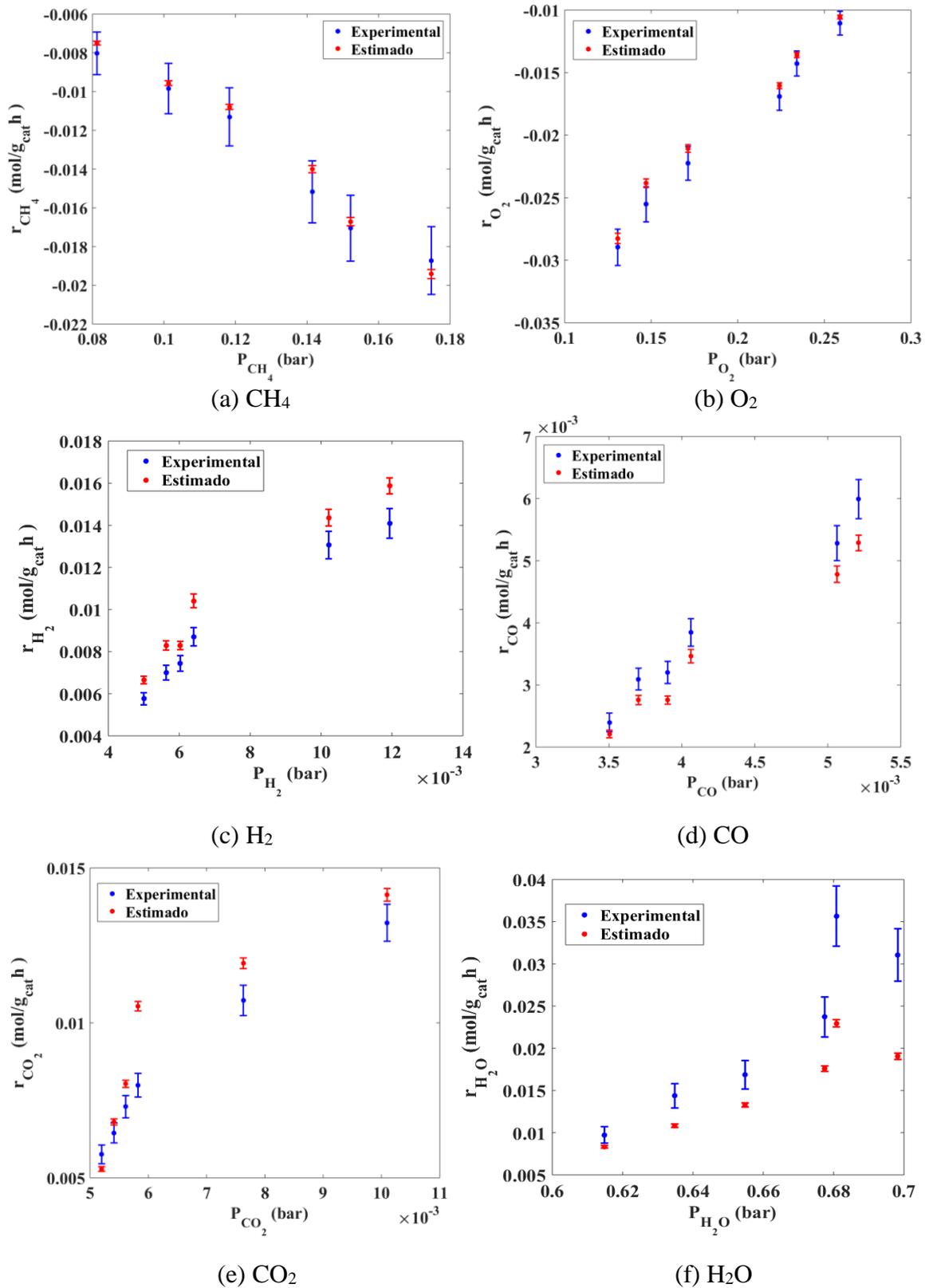


Figura 4.27 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 9 ($T = 750^\circ\text{C}$).

Para a estimativa de parâmetros, nota-se nas Tabelas 4.34 a 4.37 que agora foram estimados os fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de reação e que todos estão na mesma ordem de grandeza dos valores estabelecidos como referência. Isso já era esperado, conforme exposto no Caso 4.

Os parâmetros que divergiram acima de 20% da referência foram: E_{a1} , E_{a4} , e ΔH_{H_2O} . Ao todo foram 3 parâmetros com discrepâncias igualmente em relação ao Caso 4, dessa forma estabelecer a água como parâmetro atendeu ao objetivo de melhora dos resultados também na temperatura de 750°C.

Tabela 4.34 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 9 (T = 750°C).

| Fatores pré-exponenciais de reação | k_{01} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{02} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{04} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,852x10 ¹⁷ bar ^{-1.5} | 4,225x10 ¹⁵ bar ^{0.5} | 1,020x10 ¹⁵ bar ^{0.5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 4,212x10 ¹⁵ bar ^{0.5} | 1,019x10 ¹⁵ bar ^{0.5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 1,183x10 ³ bar ^{-1.5} | 3,257x10 ¹² bar ^{0.5} | 7,704x10 ⁹ bar ^{0.5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 8,496x10 ¹¹ bar ^{0.5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,8514x10 ¹⁷ ± 1,6097x10 ¹⁵) bar ^{-1.5} | (4,2257x10 ¹⁵ ± 1,1704x10 ¹³) bar ^{0.5} | (1,020x10 ¹⁵ ± 2,7807x10 ¹²) bar ^{0.5} |

Tabela 4.35 – Estimativa das energias de ativação para o Caso 9 (T = 750°C).

| Energias de ativação | E_{a1} (J mol ⁻¹) | E_{a2} (J mol ⁻¹) | E_{a4} (J mol ⁻¹) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 204000 | 240100 | 243900 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 86000 | 240100 | 243900 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 30800 | 209500 | 211500 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 243900 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (297955 ± 341,4893) | (240724 ± 660,3060) | (325049 ± 8,1516x10³) |

Tabela 4.36 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 9 (T = 750°C).

| Fatores pré-exponenciais de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0.5}) | K_{H_2O} |
|--|---|-------------------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 7,78x10 ⁻⁷ bar ^{-0.5} | 1,77x10 ⁵ |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 7,4x10 ⁻⁵ | 1,68x10 ⁴ |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,0808x10 ⁴ ± 143,0319) | (1,7703x10 ⁵ ± 488,7722) |

Tabela 4.37 – Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 9 (T=750°C).

| Entalpias de combustão e adsorção | $\Delta H_{CH_4}^C$ (J mol ⁻¹) | $\Delta H_{O_2}^C$ (J mol ⁻¹) | ΔH_{H_2O} (J mol ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 103500 | 66200 | 88680 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | -27300 | -92800 | 88680 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | -36330 | -57970 | 85770 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 103500 | 66200 | 88680 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (103502 ± 280,9236) | (66265 ± 181,2684) | (53238 ± 321,8415) |

4.6.2.10 – Caso 10

Por fim nas Figuras 4.28 e 4.29 apresentam-se as estimativas das taxas de reação de todos os componentes juntamente com as medidas experimentais para a temperatura de 700°C e 750°C, agora admitindo que todos os parâmetros obedecem a lei de Arrhenius e assumindo as pressões da água como parâmetros. Para esta situação o modelo foi alimentado com os dados experimentais nas duas temperaturas, simultaneamente. Neste caso não há uma grande diferença em relação aos Casos 8 e 9, o que pode ser corroborado na análise de erros RMS, apenas pequenas alterações são observadas em ambas temperaturas.

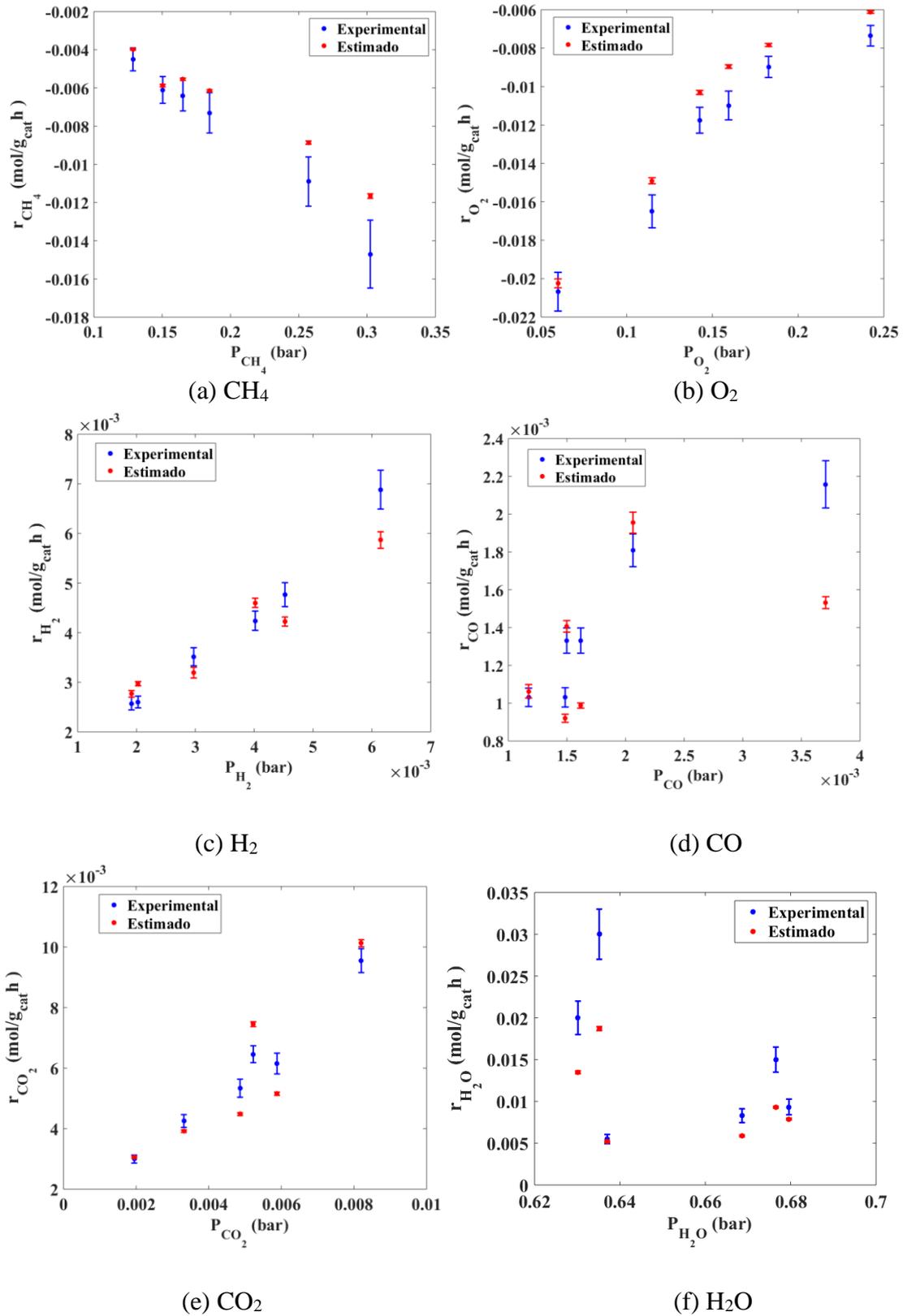


Figura 4.28 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 10 ($T = 700^\circ\text{C}$).

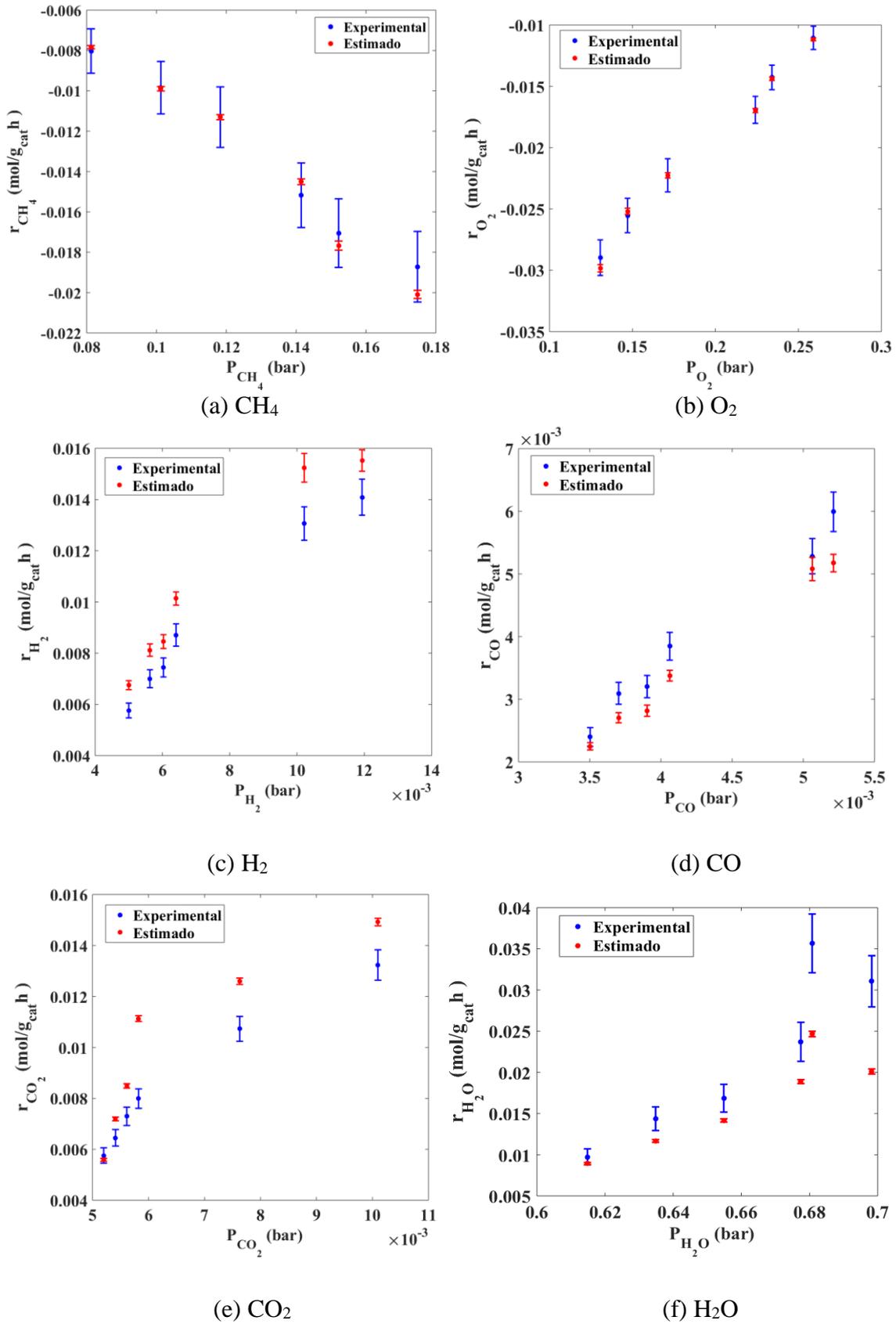


Figura 4.29 – Estimativas das taxas de reação utilizando os parâmetros estimados no Caso 10 ($T = 750^\circ\text{C}$).

Nas Tabelas 4.38 a 4.41, tem-se as estimativas dos fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias e que também foram comparados com HOANG e CHAN (2004), HALABI *et al.* (2008), SCOGNAMIGLIO *et al.* (2009) e SOUZA *et al.* (2011) para as temperaturas de 700° e 750°C. Nota-se novamente, que todos os parâmetros estão na mesma ordem de grandeza dos valores estabelecidos como referência inicial, por conta do que já foi discutido nos Casos 3 e 4, respectivamente. Se comparados aos Casos 8 e 9 de maneira isolada; foram observados que para todas as situações 3 parâmetros divergiram, acima de 20%, da referência inicial (E_{a1} , E_{a4} e ΔH_{H_2O}) e com erros relativamente próximos aos Casos 6, 7, 8 e 9.

Tabela 4.38 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de reação para o Caso 10 (T = 700° e 750 °C).

| Fatores pré-exponenciais de reação | k_{o1} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{o2} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) | k_{o4} (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹) |
|--|---|--|--|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,852x10 ¹⁷ bar ^{-1,5} | 4,225x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 1,020x10 ¹⁵ bar ^{0,5} |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | --- | 4,212x10 ¹⁵ bar ^{0,5} | 1,019x10 ¹⁵ bar ^{0,5} |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 1,183x10 ³ bar ^{-1,5} | 3,257x10 ¹² bar ^{0,5} | 7,704x10 ⁹ bar ^{0,5} |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 8,496x10 ¹¹ bar ^{0,5} |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,8499x10 ¹⁷ ± 1,6011x10 ¹⁵) bar ^{-1,5} | (4,2250x10 ¹⁵ ± 1,1710x10 ¹³) bar ^{0,5} | (1,0201x10 ¹⁵ ± 2,8672x10 ¹²) bar ^{0,5} |

Tabela 4.39 – Estimativa das energias de ativação para o Caso 10 (T = 700° e 750 °C).

| Energias de ativação | E_{a1} (J mol ⁻¹) | E_{a2} (J mol ⁻¹) | E_{a4} (J mol ⁻¹) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 204000 | 240100 | 243900 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 86000 | 240100 | 243900 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 30800 | 209500 | 211500 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | --- | --- | 243900 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (297582 ± 269,8740) | (240217 ± 652,1609) | (330776 ± 6,2064x10³) |

Tabela 4.40 – Estimativa dos fatores pré-exponenciais das constantes de adsorção para o Caso 10 (T = 700° e 750 °C).

| Fatores pré-exponenciais de adsorção | $K_{O_2}^C$ (bar ^{-0,5}) | K_{H_2O} |
|--|---|-------------------------------------|
| HOANG e CHAN (2004) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | 7,78x10 ⁻⁷ bar ^{-0,5} | 1,77x10 ⁵ |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | 7,4x10 ⁻⁵ | 1,68x10 ⁴ |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 5,08x10 ⁴ | 1,77x10 ⁵ |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (5,0785x10 ⁴ ± 137,1975) | (1,7703x10 ⁵ ± 485,5104) |

Tabela 4.41 – Estimativa das entalpias de combustão e adsorção para o Caso 10 (T = 700° e 750°C).

| Entalpias de combustão e adsorção | $\Delta H_{CH_4}^C$ (J mol ⁻¹) | $\Delta H_{O_2}^C$ (J mol ⁻¹) | ΔH_{H_2O} (J mol ⁻¹) |
|--|---|--|---|
| HOANG e CHAN (2004) | 103500 | 66200 | 88680 |
| HALABI <i>et al.</i> (2008) | -27300 | -92800 | 88680 |
| SCOGNAMIGLIO <i>et al.</i> (2009) | -36330 | -57970 | 85770 |
| SOUZA <i>et al.</i> (2011) | 103500 | 66200 | 88680 |
| Presente Trabalho ($\mu \pm \sigma$) | (103254 ± 221,3497) | (66328 ± 150,7489) | (49327 ± 329,0488) |

4.6.2.11 – Análises dos erros RMS e comparação entre os casos semelhantes

São apresentados na Tabela 4.42 os erros RMS percentuais para todas as variáveis de estado em todos os casos analisados, na qual é possível comparar os casos semelhantes e a melhora ou não das estimativas de taxas nos diversos cenários. De maneira geral, é possível notar que os maiores erros foram encontrados para as variáveis de estado CH₄, O₂ e H₂O por conta das maiores incertezas associadas a essas medidas. Comparando os casos semelhantes, ou seja, os Casos 1, 3, 5, 6, e 10 e Casos 2, 4, 5, 7, 9 e 10 é possível observar que os erros RMS diminuíram quando se utilizou as pressões da água como parâmetros, sobretudo para os produtos H₂, CO e CO₂ em ambas

temperaturas. Em se tratando apenas dos resultados assumindo as pressões da água como parâmetros, os valores de erros são semelhantes para os casos em que não se assume a lei de Arrhenius para os casos em que a lei é assumida. Porém, considerando os erros menores nas estimativas dos fatores pré-exponenciais, bem como das entalpias de reação e observando também que houve maior estabilidade nas cadeias de Markov (Apêndice III) nos casos em que se considerou a lei de Arrhenius é razoável considerar que as melhores estimativas de taxas de reação e das constantes cinéticas foram para os Casos 8, 9 e 10.

Tabela 4.42 – Erro quadrático médio (RMS) para todos os Casos.

| RMS (%) | CH ₄ | O ₂ | H ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O |
|------------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|-----------------|------------------|
| Caso 1 (700°C) | 0,1239 | 0,2584 | 0,2210 | 0,0563 | 0,1620 | 0,4169 |
| Caso 2 (750°C) | 0,0752 | 0,1021 | 0,2963 | 0,1484 | 0,1658 | 0,6056 |
| Caso 3 (700°C) | 0,1268 | 0,0856 | 0,2210 | 0,0562 | 0,0932 | 0,4925 |
| Caso 4 (750°C) | 0,0896 | 0,0518 | 0,2958 | 0,1418 | 0,1502 | 0,6371 |
| Caso 5 (700°C) | 0,1412 | 0,1184 | 0,2193 | 0,0478 | 0,0757 | 0,5790 |
| Caso 5 (750°C) | 0,1951 | 0,0724 | 0,6216 | 0,2933 | 0,1953 | 0,3953 |
| Caso 6 (700°C) | 0,1118 | 0,2505 | 0,0465 | 0,0313 | 0,1517 | 0,4621 |
| Caso 7 (750°C) | 0,0934 | 0,1236 | 0,1309 | 0,0465 | 0,1409 | 0,7489 |
| Caso 8 (700°C) | 0,1244 | 0,0912 | 0,0477 | 0,0315 | 0,0860 | 0,5193 |
| Caso 9 (750°C) | 0,0658 | 0,1016 | 0,1351 | 0,0455 | 0,1268 | 0,7852 |
| Caso 10 (700°C) | 0,1624 | 0,1401 | 0,0537 | 0,0303 | 0,0725 | 0,5918 |
| Caso 10 (750°C) | 0,0678 | 0,0387 | 0,1418 | 0,0457 | 0,1742 | 0,6825 |

4.7 – CONCLUSÕES

Os perfis de taxas estimados estão em razoável concordância com os resultados experimentais, porém as diferenças que existem se devem provavelmente à soma de erros experimentais e pouca informação para ser inserida na distribuição de probabilidades a priori. Entretanto a função de verossimilhança tentou corrigir as poucas informações a priori e portanto com o modelo utilizado pode-se considerar que MCMC apresentou bons resultados, diante do que foi proposto e estudado na estimativa de parâmetros para este tipo de problema.

Na análise, foram utilizados os resultados experimentais obtidos na temperatura de 700° e 750°C, pelas condições mais brandas de operação, o que levou a conversões não tão elevadas dos reagentes. Dessa forma, as estimativas seriam mais comprometidas

em temperaturas acima de 800°C, mesmo que haja esses resultados experimentais e mesmo que a maior produção de hidrogênio tenha sido em temperaturas mais elevadas, por conta de que nessas condições as pressões de reagentes são praticamente nulas em quase todos os experimentos.

No que diz respeito às estimativas dos parâmetros cinéticos, constantes de equilíbrio e de adsorção, ficou evidente que mesmo não admitindo a lei de Arrhenius, esses parâmetros obedecem essa tendência exponencial e quando se utilizou a lei de Arrhenius, todos os parâmetros estiveram na mesma ordem de grandeza da referência estabelecida, o que mostra uma coerência física dos resultados.

Sabendo-se de uma grande incerteza nas medidas das pressões da água a ponto de utilizá-las como parâmetros, isso trouxe respostas significativas em relação ao ajuste das taxas, sobretudo para os produtos H₂, CO e CO₂. Dessa forma essa estratégia foi eficaz na tentativa de melhorar as previsões do modelo utilizado.

4.8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARKER, A. A., Monte Carlo Calculation of the Radial Distribution Functions for a Proton-electron Plasma, **Australian Journal of Physics**, v.18, p.119-133, 1965.

BECK, J. V.; ARNOLD, K. J., **Parameter Estimation in Engineering and Science**. Wiley-Interscience, New York, 1977.

BROOS, S. T., Markov chain Monte Carlo method and its application. **The Statistician**, v. 47, p. 69-100, 1998.

CHAN, S. H.; WANG, H. M., Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 25, p. 441-449, 2000.

GAMERMAN, D.; LOPES, H. F., **Markov Chain Monte Carlo: Stochastic Simulation for Bayesian Inference**. New York: Chapman & Hall, 2006. (Texts in Statistical Science Series).

GILKS, W. R.; RICHARDSON, S.; SPIEGELHALTER, D., **Markov Chain Monte Carlo in Practice**. Chapman & Hall-CRC, London, 1996.

GOSIEWSKI, K.; BARTMANN, U.; MOSZCZYNSKI, M.; MLECZKO, L., Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Chem. Eng. Sci.**, v. 54, p. 4589-4602, 1999.

GROOTE, A. M.; FROMENT, G. F., **Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas**. **Appl. Catal. A: General**, v. 138, p. 245–264, 1996.

HALABI, M.; DE CROON, M.; VAN DER SCHAAF, J. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part I: Performance study of hydrotalcite and lithium zirconate-based processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 168. p. 872-882, 2011.

HALABI, M. H.; DE CROON, M. H. J. M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN P. D.; SCHOUTEN, J. C., Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. **Chem. Eng. J.**, v. 137, p. 568-578, 2008.

HASTINGS, W. K., Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their application, **Biometrika**, v. 57, p. 97-109, 1970.

HOANG, D. L.; CHAN, S. H., Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. **App. Cat. A: Gen.**, v. 268, p. 207-216, 2004.

KAIPIO, J. P.; SOMERSALO, E., **Statistical and Computational Inverse Problems**. Springer-Verlag, New York, 2004.

MA, L.; TRIMM, D. L.; JIANG, C., The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons. **Appl. Catal. A: General**, v. 138, p. 275–283, 1996.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E., Equations of State Calculations by Fast Computing Machines, **Journal of Chemical Physics**, v. 21, p.1087-92, 1953.

MIGNON, H. S.; GAMERMAN, D., **Statistical Inference an Integrate Approach**. Arnold, London, 1999.

NEZHAD, M. Z.; ROWSHANZAMI, S.; EIKANI, M.H. Autothermal reforming of methane to synthesis gas: modeling and simulation, **International journal of hydrogen energy**, v. 34, p. 1292-1300, 2009.

ORLANDE, H. R. B.; DULIKRAVICH, G. S.; COLAÇO, M. J., Application of Bayesian Filters to Heat Conduction Problems. **International Conference on Engineering Optimization**, 2008b.

ORLANDE, H.; FUDYM, F.; MAILLET, D.; COTTA, R., **Thermal Measurements and Inverse Techniques**, CRC Press, Boca Raton, 2011.

ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B., **Inverse Heat Transfer**. New York: Taylor & Francis, 2000.

PESKUN, P. H., Optimum Monte Carlo Sampling Using Markov Chain, **Biometrika**, v. 60, p. 607-612, 1973.

SCOGNAMIGLIO, D.; RUSSO, L.; MAFFETTONE, P. L.; SALEMME, L.; SIMEONE, M.; CRESCITELLI, S., Modeling temperature profiles of a catalytic autothermal methane reformer with Ni catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 1804-1815, 2009.

SMITH, J. Q., **Bayesian Decision Analysis: Principles and Practice**. Cambridge University Press, 2010.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTE-FILHO, V. O.; FILHO, N. M. L.; ABREU, C. A. M. Kinetic-Operational Mechanism to Autothermal Reforming of Methane, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 2585-2599, 2011.

XU, J.; FROMENT, G. F., Methane steam limitations and reforming: II. Diffusional Reactor Simulation. **AIChE Journal**, v. 35, p. 88–96, 1989a.

XU, J.; FROMENT, G. F., Methane steam reforming, Methanation and water-gas shift: 1. Intrinsic Kinetics. **AIChE Journal**, v. 35, p. 97–103, 1989b.

CAPÍTULO 5

ESTIMATIVA DE PARÂMETROS PELO MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV APLICADO AO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA A REMOÇÃO DE Hg DE GÁS NATURAL

Um modelo matemático proposto na literatura para a adsorção de mercúrio, difusão na partícula adsorvente, seguido de reação química dentro da matriz sólida, foi resolvido numericamente, com a finalidade de se desenvolver um código computacional com a solução direta do problema. O modelo é obtido a partir de um balanço material para o soluto, em um elemento de volume no leito e uma equação envolvendo difusão e reação química de primeira ordem. Para a solução direta do problema foi utilizado o Método das Linhas (MOL) para a simplificação do sistema de Equações Diferenciais Parciais (EDPs) em um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs) no tempo. Para tanto, foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação FORTRAN, utilizando-se a rotina DIVPAG para a solução do sistema de EDOs resultante. Para uma posterior estimativa de parâmetros gerou-se medidas simuladas com distribuição normal, a partir de uma distribuição uniforme, pelo método de Box-Muller, avaliando desvios de 1% e 10% em relação ao valor máximo das medidas, sendo o sensor localizado na saída do leito. Uma análise dos coeficientes de sensibilidade foi realizada a fim de se determinar os parâmetros a serem estimados. E finalmente dois parâmetros foram escolhidos e estimados pelo método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) com um desvio de parâmetros de 10% e os resultados mostraram que o método conseguiu recuperar os valores de referência com erros relativos menores que 3% em todos os casos analisados.

5.1 - INTRODUÇÃO

Combustão de combustíveis fósseis é a principal forma de emissão de mercúrio, provenientes de fontes antropogênicas, especialmente de usinas de queima de carvão (UNEP, 2008; LIU *et al.*, 2012; NELSON *et al.*, 2012). Atualmente, o mercúrio é

considerado um “poluente” porque pode ser transportado globalmente em sua forma elementar gasosa (UNEP, 2008). Além disso, o mercúrio é uma substância que pode ser foco de muitos estudos devido os seus efeitos adversos sobre a saúde, como, alta toxicidade e propriedades bioacumulativas (CAMARGO *et al.*, 2014).

No gás natural, concentrações típicas de mercúrio estão entre 1 e 200 $\mu\text{g m}^{-3}$ (SHAFAWI *et al.*, 1999). No entanto, há uma significativa variabilidade espaço-temporal da concentração de mercúrio no gás natural (RYZHOV *et al.*, 2003; VAISMAN e LACERDA, 2003) e elevadas quantidades deste combustível são processadas anualmente em todo o mundo. Portanto, as emissões de mercúrio do gás natural requerem controle, mesmo com baixas concentrações de mercúrio. Além disso, a corrosão por mercúrio está associada a falhas graves em usinas de gás natural (SHAFAWI *et al.*, 1999).

O trabalho que foi utilizado como base (CAMARGO *et al.*, 2014), fornece um modelo baseado no processo que envolve a adsorção superficial de mercúrio, a difusão na partícula adsorvente e reação química na matriz sólida. O mecanismo de reação química é adicionado ao modelo com o objetivo de explicar a alta capacidade de fixação de mercúrio dos adsorventes utilizados, previamente confirmada por resultados de estabilização para lixiviação e testes de tratamento térmico. Nas simulações utilizando-se o modelo, observou-se a influência da fixação do mercúrio no comportamento dinâmico da coluna de leito fixo.

5.2 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROBLEMA

O modelo proposto para descrever a remoção de mercúrio de fluidos gasosos, conforme o esquema apresentado na Figura 5.1, utilizando hidroxiapatitas modificadas, baseia-se na seguintes suposições:

- O processo é isotérmico e a isoterma de adsorção é linear. Estas suposições são aceitáveis porque o adsorvato é apresentado em concentração muito baixa;
- O processo de fixação pode ser descrito por uma reação química de primeira ordem;

- A reação química é limitada por uma capacidade máxima de fixação definida para cada sólido específico;
- O perfil de concentração dentro de uma partícula esférica de adsorvente é considerado parabólico;
- Tanto a dispersão axial quanto a queda de pressão através da coluna são insignificantes.



Figura 5.1 – Adsorção de mercúrio em hidroxiapatitas modificadas com Sulfeto de Cobre. Fonte: CAMARGO *et al.* (2014)

5.2.1 – Balanços materiais e descrição do modelo

Realizando-se o balanço molar na direção z (mostrada na Figura 5.2), definem-se as taxas molares na entrada do elemento de volume e na saída, o termo de acúmulo no líquido e no sólido e o termo de reação. Neste caso, C representa a concentração no fluido, \tilde{C}_p representa a concentração média de mercúrio nas partículas, q_{RQ} a quantidade de mercúrio que reagiu, A a área transversal do leito, u_0 a velocidade linear de entrada, ε_l a porosidade do leito e Δz o comprimento infinitesimal.

- Chegando em z : $[Au_0C]_z$

- Saindo em $z+\Delta z$: $[Au_0C]_{z+\Delta z}$

- Termo de acúmulo no líquido e no sólido: $\varepsilon_l A \Delta z \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_l) A \Delta z \frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t}$

- Termo de reação: $(1 - \varepsilon_l) A \Delta z \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t}$

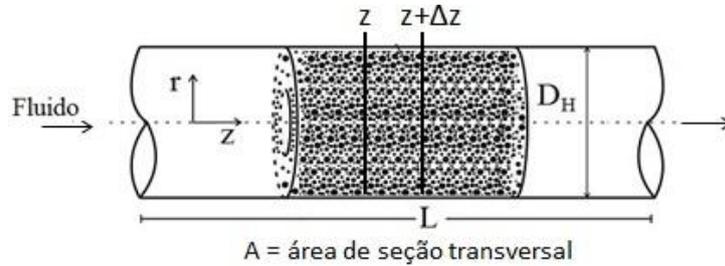


Figura 5.2 – Leito fixo poroso mostrando o elemento diferencial de comprimento.

Portanto, o balanço molar para o leito fixo, que descreve o processo de fixação de Hg é dado pela Equação 5.1:

$$[Au_0C]_z - [Au_0C]_{z+\Delta z} - (1 - \varepsilon_l) A \Delta z \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} = \varepsilon_l A \Delta z \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_l) A \Delta z \frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} \quad (5.1)$$

Agrupando os termos, dividindo a Equação 5.1 por $(\varepsilon_l A \Delta z)$ e tomando o limite para $\Delta z \rightarrow 0$, obtém-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_l} \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} = 0 \quad (5.2)$$

Definindo-se a velocidade intersticial como $v = \frac{u_0}{\varepsilon_l}$, substituindo na Equação

5.2 e inserindo as condições inicial e de contorno tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} &= 0; \quad t > 0; \quad 0 < z < L \\ C = 0; \quad \tilde{C}_p = 0; \quad q_{RQ} = 0 \quad \text{em } t = 0 & \\ C = C_0 \quad \text{em } z = 0 & \end{aligned} \quad (5.3.a-e)$$

Para partículas esféricas a concentração média pode ser definida pela Equação 5.4, em que R_p é o raio da partícula:

$$\tilde{C}_p(t) = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 C_p(t, r) dr \quad (5.4)$$

Portanto, diferenciando no tempo a concentração média de mercúrio nas partículas, tem-se:

$$\frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 \frac{\partial C_p}{\partial t} dr \quad (5.5)$$

O gradiente de concentração na partícula foi determinado através da resolução da equação para o balanço material na partícula em coordenadas esféricas, conforme mostrado a seguir:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - k (q_{\max} - q_{RQ}) C_p \quad (5.6)$$

sendo q_{\max} a capacidade máxima de adsorção de mercúrio, k a velocidade específica da reação química e D o coeficiente de difusão na partícula.

Multiplicando a Equação 5.6 por r^2 , integrando no domínio ($0 \leq r \leq R_p$) e utilizando a definição de concentração média (Equação 5.4) chega-se a Equação 5.7:

$$\frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} = \frac{3D}{R_p} \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=R_p} - k (q_{\max} - q_{RQ}) \tilde{C}_p \quad (5.7)$$

Assumindo um perfil parabólico de concentração no interior da partícula, em que C_s é a concentração de mercúrio adsorvida na superfície do sólido e em equilíbrio com C , pode-se escrever:

$$C_p = a_1 + a_2 r^2 \quad (5.8)$$

$$C_{p, r=R_p} = C_s = a_1 + a_2 R_p^2 \quad (5.9)$$

Diferenciando a Equação 5.8, em relação a coordenada radial e no ponto $r = R_p$:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=R_p} = 2a_2 R_p \quad (5.10)$$

Multiplicando a Equação 5.8 por r^2 , integrando no domínio ($0 \leq r \leq R_p$) e utilizando a definição de concentração média (Equação 5.4) chega-se a Equação 5.11:

$$\tilde{C}_p = a_1 + \frac{3a_2 R_p^2}{5} \quad (5.11)$$

Subtraindo a Equação 5.11 da Equação 5.9 e substituindo o resultado na Equação 5.10:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=R_p} = \frac{5}{R_p} (C_s - \tilde{C}_p) \quad (5.12)$$

Finalmente, substituindo a Equação 5.12 na Equação 5.7:

$$\frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} = \frac{15D}{R_p^2} (C_s - \tilde{C}_p) - k(q_{\max} - q_{RQ}) \tilde{C}_p \quad (5.13)$$

Baseado nas suposições acima e no modelo da integração do balanço diferencial de massa (CAMARGO *et al.*, 2014), o seguinte modelo, com suas respectivas condições iniciais e de contornos, foi utilizado para descrever o processo de remoção de mercúrio:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_l)}{\varepsilon_l} \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} &= 0; \quad t > 0; \quad 0 < z < L \\ \frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial t} &= \frac{15D}{R_p^2} (C_s - \tilde{C}_p) - \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t}; \quad t > 0; \quad 0 < z < L \\ \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} &= k (q_{\max} - q_{RQ}) \tilde{C}_p; \quad t > 0; \quad 0 < z < L \\ C &= 0; \quad \tilde{C}_p = 0; \quad q_{RQ} = 0 \quad \text{em } t = 0 \\ C &= C_0 \quad \text{em } z = 0 \end{aligned} \tag{5.14-5.20}$$

sendo C_s dado pela relação de equilíbrio de Henry: $C_s = HC$, que representa a isoterma de adsorção, um fenômeno interfacial que ocorre na superfície da matriz sólida e que por conta disso não aparece diretamente na equação do balanço diferencial de massa na partícula, mas apenas na condição de contorno.

5.2.2 – Adimensionalização

A adimensionalização das equações que governam a transferência de massa, assim como das condições iniciais e de contornos são feitas a partir dos seguintes grupos adimensionais:

$$\tau = \frac{15Dt}{R_p^2}; \quad \xi = \frac{z}{L}; \quad \theta = \frac{C}{C_0}; \quad \psi = \frac{\tilde{C}_p(1-\varepsilon_l)}{\sigma\varepsilon_l C_0}; \quad \lambda = \frac{(q_{\max} - q_{RQ})}{q_{\max}}; \tag{5.21.a-e}$$

$$\lambda_{\max} = \frac{q_{\max}(1-\varepsilon_l)}{\sigma\varepsilon_l C_0}; \quad \varpi = \frac{vR_p^2}{\sigma 15DL}; \quad \phi = \frac{kR_p^2 q_{\max}}{15D}; \quad \kappa = \frac{H(1-\varepsilon_l)}{\sigma\varepsilon_l} \tag{5.22.a-d}$$

Portanto, as Equações 5.14-5.20 adimensionalizadas, apresentam-se da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \kappa \theta - \psi &= 0; \quad \tau > 0; \quad 0 < \xi < 1 \\
\frac{\partial \psi}{\partial \tau} &= \kappa \theta - \psi - \phi \psi \lambda; \quad \tau > 0; \quad 0 < \xi < 1 \\
\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} &= -\frac{\phi \psi \lambda}{\lambda_{\max}}; \quad \tau > 0; \quad 0 < \xi < 1 \\
\theta = 0; \quad \psi = 0; \quad \lambda = 1 &\text{ em } \tau = 0 \\
\theta = 1 \text{ em } \xi = 0 &
\end{aligned} \tag{5.23-5.29}$$

em que σ é uma variável arbitrária com valor de 10^6 , escolhida para manter a magnitude das variáveis adimensionais semelhantes (CAMARGO *et al.*, 2014).

5.3 – METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA DIRETO

5.3.1 – Método das Linhas (MOL)

Para solucionar o modelo matemático proposto na forma adimensionalizada, foi desenvolvido um procedimento matemático numérico baseado no Método das Linhas (MOL).

Segundo FERREIRA *et al.* (2012) o MOL é um procedimento geral para a solução de equações diferenciais parciais (EDPs) dependentes do tempo. A ideia básica do MOL é substituir as derivadas espaciais da EDP com aproximações algébricas, ou por diferenças finitas. Uma vez feito isso, as derivadas espaciais não são mais expressadas explicitamente em termos das variáveis espaciais independentes. Assim, só a variável tempo permanece no problema físico. Em outras palavras, com apenas uma variável independente restante, tem-se um sistema de EDOs que se aproxima do sistema de EDPs original quando a malha é muito refinada (i. e. $\Delta \xi \rightarrow 0$).

Uma vez feito isso, pode-se aplicar qualquer algoritmo de integração para o sistema de EDOs de valor inicial, a fim de computar uma solução numérica aproximada. Assim, uma das principais características do MOL é o uso de métodos numéricos para EDOs bem estabelecidos. Portanto, aproximou-se a derivada espacial da EDP (5.23), com sua respectiva condição de contorno, por fórmulas de diferenças finitas conforme apresentado a seguir. A variável axial, para o campo de velocidade, foi dividida em N_i

intervalos, conforme Figura 5.3, onde as derivadas foram aproximadas por diferenças para os nós $1 \leq i \leq N_i - 1$.

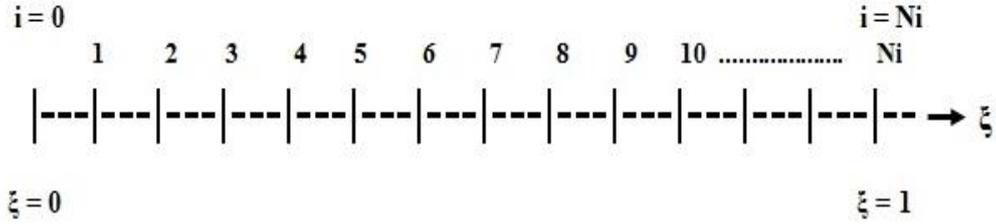


Figura 5.3 - Esquema de discretização para a variável axial do campo de concentração.

Para os nós $1 \leq i \leq N_i - 1$ adotou-se a seguinte discretização:

$$\delta_i = \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\theta_i - \theta_{i-1}}{\Delta \xi} \quad (5.30)$$

Para $i = 0$, tem-se:

$$\theta_0 = 1 \quad (5.31)$$

Para $i = N_i$, adotou-se que praticamente não há variação de concentração na fase fluida, logo:

$$\theta_{N_i} = \theta_{N_i - 1} \quad (5.32)$$

Portanto, o sistema diferencial ordinário resultante da aplicação do Método das Linhas é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_i}{d\tau} &= \sigma(\psi_i - \omega\delta_i - \kappa\theta_i); \quad \tau > 0; \quad 0 < i < N_i \\ \frac{d\psi_i}{d\tau} &= \kappa\theta_i - \psi_i - \phi\psi_i\lambda_i; \quad \tau > 0; \quad 0 < i < N_i \\ \frac{d\lambda_i}{d\tau} &= -\frac{\phi\psi\lambda_i}{\lambda_{\max}}; \quad \tau > 0; \quad 0 < i < N_i \\ \theta_i &= 0; \quad \psi_i = 0; \quad \lambda_i = 1 \text{ em } \tau = 0 \end{aligned} \quad (5.33-5.38)$$

Para solucionar o sistema de EDOs, Equações 5.33-5.38, foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação FORTRAN, onde se utilizou a rotina DIVPAG (método de Gear) da biblioteca IMSL com um erro prescrito pelo usuário de 10^{-8} .

5.3.2 – Casos de estudo

A Tabela 5.1 apresenta as condições experimentais dos dois casos estudados. O metano foi escolhido para simular o gás natural no Caso 1, uma vez que é o principal componente deste combustível e, conseqüentemente, as propriedades do gás natural são muito semelhantes às do metano. O nitrogênio (N_2) é usado como gás de arraste no Caso 2 para se concentrar apenas no mercúrio.

Tabela 5.1 – Condições experimentais.

| Propriedade | Parâmetro | Unidade | Caso 1 | Caso 2 |
|-------------------------------|-----------------|---------------|------------------------|------------------------|
| Temperatura do reator | T | K | 301 | 301 |
| Comprimento do leito | L | m | 0,005 | 0,01 |
| Velocidade linear | u_0 | $m\ s^{-1}$ | $6,4 \times 10^{-3}$ | $6,4 \times 10^{-3}$ |
| Concentração de entrada de Hg | C_0 | $kg\ m^{-3}$ | $1,25 \times 10^{-5}$ | $9,34 \times 10^{-6}$ |
| Massa específica da partícula | ρ_p | $kg\ m^{-3}$ | $2,61 \times 10^3$ | $2,61 \times 10^3$ |
| Massa específica do leito | ρ_b | $kg\ m^{-3}$ | $6,37 \times 10^2$ | $6,37 \times 10^2$ |
| Porosidade do leito | ε_l | --- | 0,75 | 0,75 |
| Massa de adsorvente | m | kg | $2,5 \times 10^{-4}$ | 5×10^{-4} |
| Capacidade máxima de fixação | q_{max} | $kg\ m^{-3}$ | 221 | 95 |
| Raio da partícula | R_p | m | $1,25 \times 10^{-4}$ | $1,25 \times 10^{-4}$ |
| Difusividade | D | $m^2\ s^{-1}$ | $4,19 \times 10^{-14}$ | $3,56 \times 10^{-15}$ |

5.4 – GERAÇÃO DAS MEDIDAS SIMULADAS

Os métodos e procedimentos computacionais dedicados à geração de variáveis aleatórias possuem características específicas de algumas das diversas distribuições teóricas de probabilidades. Uma série de procedimentos envolvendo técnicas de amostragem, estimação de parâmetros e testes de aderência, são necessários para que se possa bem determinar o tipo de distribuição teórica que determina o comportamento da(s) variável(eis) sob tratamento. Todos os métodos baseiam-se na prévia geração de um número aleatório R, uniformemente distribuído sobre o intervalo (0, 1). A geração

de distribuição pode ser contínua ou discreta e a seguir mostra-se apenas dois exemplos de distribuição contínua: uniforme e normal.

5.4.1 - Distribuição uniforme

Uma variável aleatória x tem distribuição uniforme sobre um intervalo $[a, b]$, se sua função densidade de probabilidade (FDP) é dada por:

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \quad a \leq x \leq b \quad (5.39)$$

A técnica mais utilizada para a obtenção de uma variável aleatória uniformemente distribuída é a da transformação inversa, ou seja:

$$x = a + (b - a)R \quad (5.40)$$

Os parâmetros que devem ser informados para se obter uma variável aleatória, com distribuição uniforme, são apenas os valores extremos da distribuição $[a, b]$. Uma vez definidos, os seguintes passos devem ser considerados:

1. Gerar R ;
2. Calcular $x = a + (b - a)R$.

5.4.2 - Distribuição normal

Uma variável aleatória x tem uma distribuição normal se sua FDP é dada por:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma_p^2}}, \quad -\infty < x < \infty \quad (5.41)$$

sendo μ a média da distribuição e σ_p o desvio padrão.

Um método bastante utilizado para a obtenção de uma variável normal padronizada, isto é, com $\mu = 0$ e $\sigma_p = 1$, é o método de *Box-Muller* (conforme apresentado no Apêndice II). Embora existam outras técnicas de obtenção de variáveis normalmente distribuídas, este método é facilmente programável e apresenta bons resultados.

Para o presente trabalho, inicialmente utilizou-se todos os parâmetros de entrada de CAMARGO *et al.* (2014), que foram informados na Tabela 5.1 (inclusive os estimados) para a solução do modelo direto (solução exata), em seguida gerou-se medidas simuladas, com uma distribuição normal, de média igual à concentração na saída do leito (proveniente da solução exata) e desvio padrão igual 1% e 10% em relação ao valor máximo de concentração, conforme a Equação 5.42.

$$\theta_i^{simul} = \theta_i^{exata} + \sigma_{med}\delta \quad (5.42)$$

sendo θ_i^{exata} obtida do modelo direto com parâmetros conhecidos, σ_{med} o desvio padrão das medidas e δ uma variável aleatória com distribuição normal, média zero e desvio padrão unitário. Valores negativos de θ_i^{simul} e acima da unidade não foram aceitos como medidas simuladas, por não representarem a física do problema.

5.5 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

O coeficiente de sensibilidade X_{jl} (j representa cada instante de tempo e l cada parâmetro), como definido na Equação 5.43, é uma medida da sensibilidade da concentração de mercúrio na fase fluida estimada θ_j com respeito às variações no parâmetro P_j . Pequenos valores de magnitude de X_{jl} indicam que grandes variações em P_j causam pequenas mudanças em θ_j . Nestes casos a estimativa dos parâmetros P_j pode ser extremamente difícil, basicamente porque um mesmo valor de concentração pode ser obtido para uma grande faixa de valores de P_j . De fato, quando os coeficientes de sensibilidade são pequenos tem-se que o determinante de $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ é aproximadamente zero $|\mathbf{X}^T\mathbf{X}| \approx 0$, e neste caso o problema inverso é considerado mal-condicionado

(ÖZISIK e ORLANDE (2000)). Pode ainda ser mostrado que $[\mathbf{X}^T\mathbf{X}]$ é nulo quando uma coluna de \mathbf{X} pode ser expressa como uma combinação linear de outras colunas. Sendo assim, é desejável ter coeficientes de sensibilidade linearmente independentes e de grandes magnitudes, para que uma estimativa acurada dos parâmetros possa ser obtida.

$$X_{jl} = \frac{\partial \theta_j}{\partial P_l} \quad (5.43)$$

Em problemas que envolvem parâmetros com diferentes ordens de magnitude, os coeficientes de sensibilidade com respeito aos vários parâmetros podem ser diferentes em ordens de grandeza, criando assim dificuldades na comparação e identificação da dependência linear. Esta dificuldade pode ser aliviada através de uma análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos, definidos como:

$$J_{P_{jl}} = P_l \frac{\partial \theta_j}{\partial P_l} \quad (5.44)$$

Existem diferentes abordagens no cálculo dos coeficientes de sensibilidade. ÖZISIK e ORLANDE (2000) ilustram três diferentes abordagens incluindo: solução direta analítica, o problema de valor de contorno, e a aproximação por diferenças finitas.

A aproximação por diferenças finitas pode ser empregada na determinação dos coeficientes de sensibilidade aproximando as derivadas de primeira ordem que aparecem na própria definição dos coeficientes de sensibilidade, Equação 5.43. Se uma aproximação por diferença avançada for usada, tem-se o coeficiente de sensibilidade e sensibilidade reduzido aproximados segundo as Equações 5.45a e 5.45b. Se a aproximação de primeira ordem não for suficientemente acurada, o coeficiente de sensibilidade pode ser aproximado por diferença centrada na forma dada pela Equação 5.46a e o coeficiente de sensibilidade reduzido pela Equação 5.46b, a seguir (ÖZISIK e ORLANDE (2000)):

$$X_{jl} \approx \frac{\theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l + \Delta p P_l, \dots, P_{Np}) - \theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l, \dots, P_{Np})}{\Delta p P_l} \quad (5.45a)$$

$$J_{jl} \approx \frac{\theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l + \Delta p P_l, \dots, P_{Np}) - \theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l, \dots, P_{Np})}{\Delta p} \quad (5.45b)$$

$$X_{jl} \approx \frac{\theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l + \Delta p P_l, \dots, P_{N_p}) - \theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l - \Delta p P_l, \dots, P_{N_p})}{2\Delta p P_l} \quad (5.46a)$$

$$J_{jl} \approx \frac{\theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l + \Delta p P_l, \dots, P_{N_p}) - \theta_j(P_1, P_2, \dots, P_l - \Delta p P_l, \dots, P_{N_p})}{2\Delta p} \quad (5.46b)$$

sendo Δp uma pequena perturbação provocada no parâmetro e N_p o número de parâmetros em estudo. Na análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos os seguintes parâmetros inicialmente foram considerados para análise: ϖ , κ , ϕ , R_p , D , q_{max} , C_0 , ε , u_0 . Para o cálculo dos coeficientes utilizou-se a Equação 5.46b.

5.6 – PROBLEMA INVERSO

No problema inverso aplicado ao modelo em estudo fez-se uso de medidas de concentração adimensional simuladas, para a estimativa dos parâmetros desconhecidos e que foram selecionados mediante à análise de sensibilidade. Assim como no capítulo anterior, neste capítulo será utilizada a técnica para a solução de problemas inversos como estimativa de parâmetros pelo método de Monte Carlo via Cadeia de Markov.

5.6.1 – Estimativa de parâmetros

Considerando o modelo composto pelas Equações 5.33 a 5.38 para a formulação do problema direto, será representado como \mathbf{P} o vetor que contém os parâmetros da formulação e \mathbf{Y} o vetor que contém as medidas na seguinte forma:

$$\mathbf{P}^T \equiv [P_1, P_2, \dots, P_{N_p}] \quad (5.47)$$

$$\mathbf{Y}^T \equiv [Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_m}] \quad (5.48)$$

Em que N_p e N_m representam os números de parâmetros que aparecem na formulação do problema e de medidas, respectivamente, e \mathbf{T} representa a transposta de cada vetor. No presente capítulo, novamente será assumido que os erros de medidas além de serem aditivos, são variáveis aleatórias, com distribuição Gaussiana e média

zero, independentes do vetor de parâmetros \mathbf{P} e com a matriz de covariância das medidas \mathbf{W} , conhecida.

Neste caso, $\boldsymbol{\theta}_{i,m}(\mathbf{P}) = [\boldsymbol{\theta}_{i,m1}(\mathbf{P}), \boldsymbol{\theta}_{i,m1}(\mathbf{P}), \dots, \boldsymbol{\theta}_{i,mN_m}(\mathbf{P})]$ é o vetor que é obtido da solução do problema direto nos tempos de medidas simuladas t_i , $i = 1, 2, \dots, N_m$, com um conjunto de parâmetros \mathbf{P} , ou seja, é o vetor de concentração da fase fluida adimensional. Como já detalhado no Capítulo 4, o MCMC também foi implementado neste estudo, juntamente com o algoritmo de Metropolis-Hastings como critério de aceitação-rejeição. Os valores dos parâmetros candidatos \mathbf{P}^* também pertencem a uma distribuição de proposta $p(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(i)})$ Gaussianas, dada pela Equação 5.49.

$$\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{(i)}(1 + \boldsymbol{w}\boldsymbol{\varepsilon}) \quad (5.49)$$

em que $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma variável aleatória gerada de uma distribuição Gaussiana, com média zero e desvio padrão unitário e \boldsymbol{w} é o passo de procura;

Por se conhecer o valor de referência dos parâmetros a serem estimados, todos foram considerados independentes e as distribuições de probabilidade a priori foram consideradas Gaussianas, com média no valor de 1,5 vezes o valor de referência e desvio padrão de 10%. Na análise também foi considerado um desvio de 1% e 10% em relação ao valor máximo das medidas e a exploração do modelo utilizado foi realizada com a utilização de 5000 estados.

5.7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.7.1 – Análise de convergência para o modelo direto

Inicialmente foi realizada uma análise de convergência de malha na solução do sistema de EDOs. Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados de convergência (Caso 1) para a concentração adimensional na fase fluida, em quatro instantes de tempo para

$\xi=1$. Observa-se que a mesma apresenta uma convergência em pelo menos quatro algoritmos significativos, com tolerância de mais ou menos um algoritmo, em torno de $N_i = 210$. Portanto, para os casos estudados, o sistema diferencial ordinário foi resolvido mantendo-se o $N_i = 240$. Para todos os casos estudados o sensor que mede as concentrações está localizado na saída do leito.

Na Figura 5.4 apresentam-se algumas curvas para diferentes N_i , confirmando os resultados da Tabela 5.2 e justificando a escolha de $N_i = 240$ para as simulações finais.

Tabela 5.2 – Convergência para a concentração adimensional na fase fluida (Caso 1).

| N_i | $t = 50 \text{ h}$ | $t = 500 \text{ h}$ | $t = 1000 \text{ h}$ | $t = 1250 \text{ h}$ |
|-------|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 15 | $28,599 \times 10^{-3}$ | 0,90365 | 0,93705 | 0,93816 |
| 30 | $12,906 \times 10^{-6}$ | 0,91330 | 0,93480 | 0,93595 |
| 60 | $82,981 \times 10^{-8}$ | 0,91913 | 0,93367 | 0,93485 |
| 90 | $22,934 \times 10^{-8}$ | 0,92107 | 0,93330 | 0,93448 |
| 120 | $10,824 \times 10^{-8}$ | 0,92201 | 0,93311 | 0,93429 |
| 150 | $66,091 \times 10^{-9}$ | 0,92256 | 0,93300 | 0,93418 |
| 180 | $46,618 \times 10^{-9}$ | 0,92292 | 0,93292 | 0,93411 |
| 210 | $35,941 \times 10^{-9}$ | 0,92317 | 0,93287 | 0,93406 |
| 240 | $29,386 \times 10^{-9}$ | 0,92336 | 0,93283 | 0,93402 |
| 270 | $25,028 \times 10^{-9}$ | 0,92351 | 0,93280 | 0,93399 |
| 300 | $21,955 \times 10^{-9}$ | 0,92362 | 0,93277 | 0,93396 |

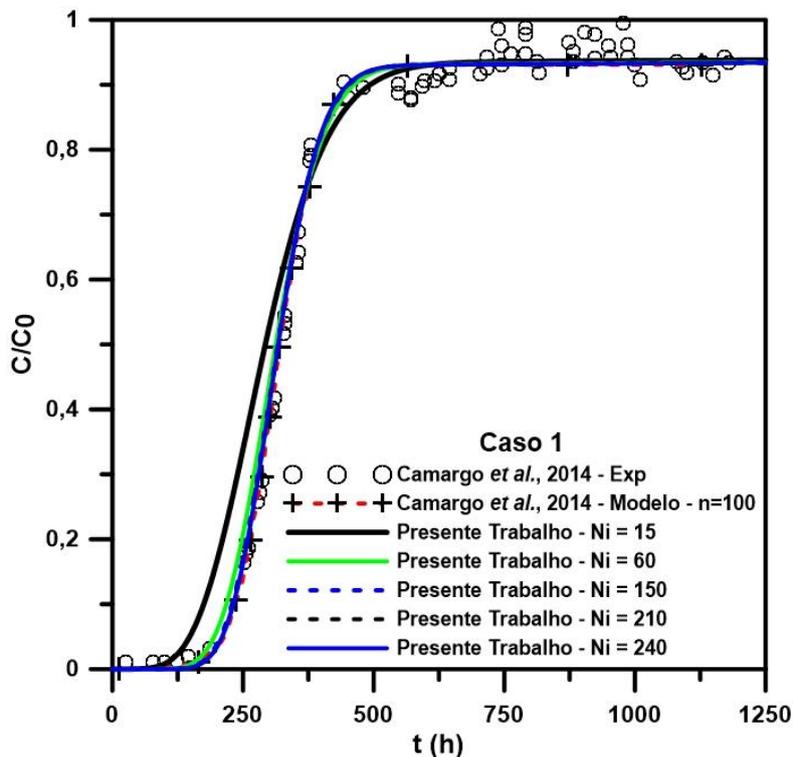


Figura 5.4 – Análise gráfica de convergência para o Caso 1.

5.7.2 - Curvas de ruptura

CAMARGO *et al.* (2014) resolveram o modelo direto, através do software Matlab, usando o método implícito de Runge-Kutta, utilizando o método de integração dos trapézios (número de discretizações igual a 100) e diferenciação de segunda ordem, consecutivamente. Neste trabalho utilizado como referência, os parâmetros estimados foram: ϖ , κ e ϕ , com as especificações já apresentadas na Tabela 5.1 para as demais variáveis estabelecidas no modelo dimensional. O parâmetro ϖ é dado por uma relação entre os termos convectivo e difusivo, na qual também aparece uma relação entre R_p e D . O parâmetro κ representa a constante de equilíbrio adimensional e ϕ é dado por uma relação entre o termo de reação e o termo difusivo.

Os parâmetros do modelo (ϖ , κ e ϕ) foram obtidos a partir do procedimento de ajuste de dados experimentais através de execuções de otimização acopladas de uma função objetivo. O uso do método determinístico no procedimento de otimização fornece uma convergência mais rápida dos valores dos parâmetros, porém requer uma boa aproximação para os parâmetros iniciais (CAMARGO *et al.*, 2014).

Métodos heurísticos têm a vantagem de encontrar o mínimo global, independente dos parâmetros iniciais. Além disso, de acordo com SCHWAAB *et al.* (2008), esses métodos requerem menos esforço computacional porque não necessitam de derivadas da função objetivo. Para tanto, CAMARGO *et al.* (2014), usaram um método híbrido de otimização: o Enxame de Partículas (PSO) e um método de Newton. Os valores dos parâmetros obtidos com o PSO foram utilizados como parâmetros iniciais para a minimização realizada pelo método determinístico de Newton.

Na Tabela 5.3 tem-se os resultados das estimativas realizadas por CAMARGO *et al.* (2014), juntamente com o valor da função objetivo (S) para os dois casos estudados.

Tabela 5.3 – Função objetivo otimizada e parâmetros obtidos pelo método híbrido de otimização.

| | S | ϖ | κ | ϕ |
|--------|--------|----------|----------|--------|
| Caso 1 | 0,0479 | 0,0424 | 1,9474 | 0,0016 |
| Caso 2 | 0,0224 | 0,2495 | 2,5089 | 0,0314 |

De posse de todos os parâmetros o programa computacional desenvolvido, no presente trabalho, foi alimentado e gerou-se as curvas de ruptura (Figuras 5.5 e 5.6) para as concentrações na saída do reator de leito fixo em todos os tempos do processo. Nota-se uma excelente concordância dos resultados, comprovando que o código consegue reproduzir de maneira satisfatória os resultados experimentais apresentados na literatura. Após a aplicação do método de estimativa de parâmetros, outros resultados podem ser obtidos, como, análise do efeito da reação química e o comportamento dinâmico da coluna de adsorção durante uma operação descontínua, o que inicialmente não foi o objetivo deste trabalho.

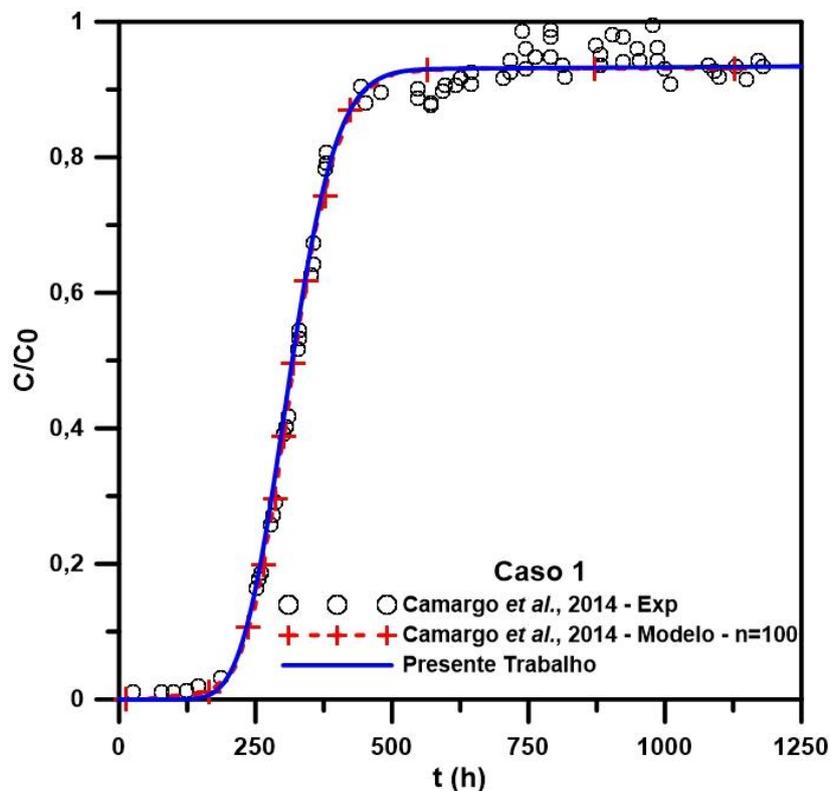


Figura 5.5 – Curva de ruptura para o Caso 1.

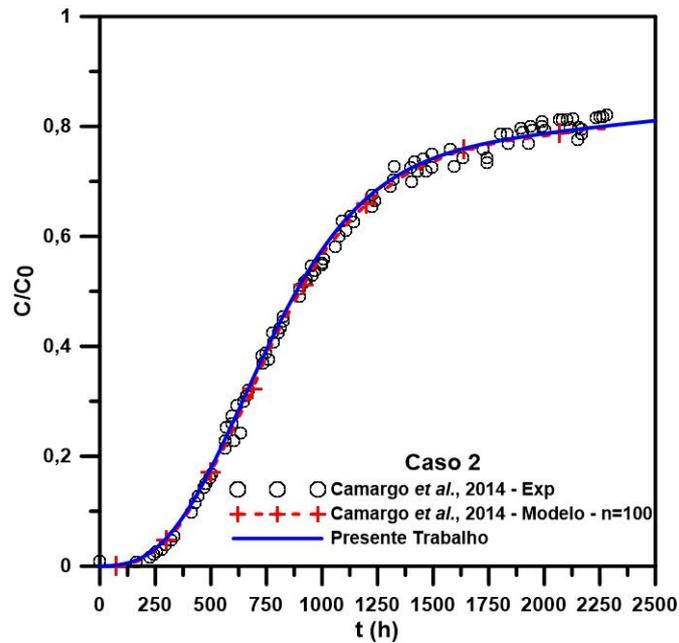


Figura 5.6 – Curva de ruptura para o Caso 2.

5.7.3 – Medidas simuladas

Com o objetivo de testar o algoritmo para a geração de uma distribuição normal com média 0 e desvio padrão igual a 1, uma amostragem de tamanho 10000 foi gerada inicialmente com distribuição uniforme (rotinas *random seed* e *random number*) e submetida ao método de *Box-Muller*. Na Figura 5.7 apresenta-se o histograma do resultado obtido. Para este caso a média encontrada foi de 0,0093 e o desvio padrão de 1,0046, o que comprova que o programa foi desenvolvido de maneira correta.

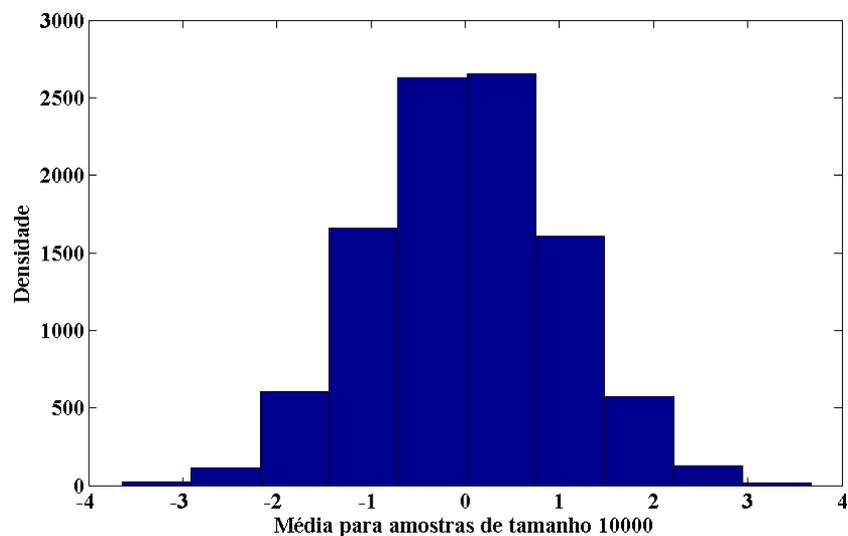


Figura 5.7 – Histograma de verificação.

Nas Figuras 5.8 e 5.9 tem-se os resultados para as medidas simuladas da concentração adimensional de mercúrio na fase fluida (Caso 1), considerando um desvio de medidas de 1% e 10% em relação ao seu valor máximo, respectivamente e um número de 51 pontos no tempo, igualmente espaçados. Nota-se que não há valores negativos nem maiores que a unidade, condição esta que foi inserida no desenvolvimento do programa computacional.

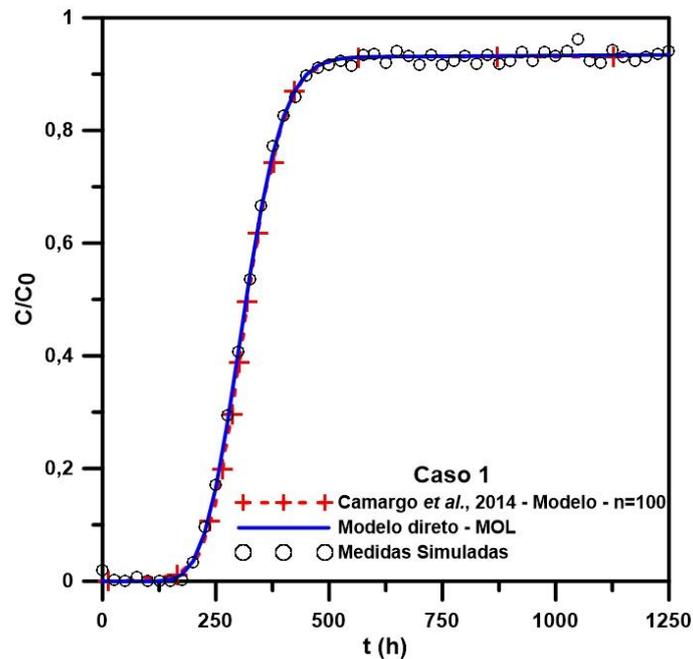


Figura 5.8 – Medidas simuladas com desvio de 1% (Caso 1).

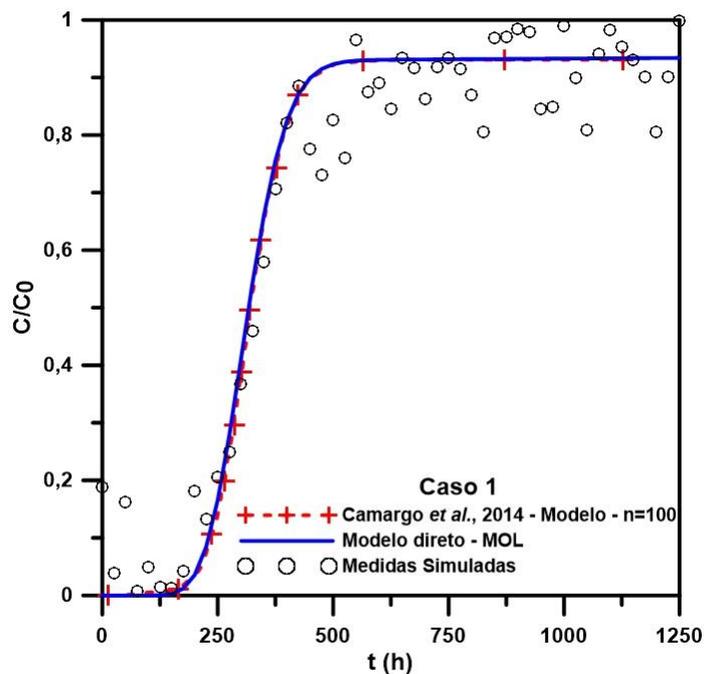


Figura 5.9 – Medidas simuladas com desvio de 10% (Caso 1).

Nas Figuras 5.10 e 5.11 tem-se os resultados para as medidas simuladas da concentração adimensional de mercúrio na fase fluida (Caso 2), considerando um desvio de medidas de 1% e 10% em relação ao seu valor máximo, respectivamente e um número de 51 pontos no tempo, igualmente espaçados. Também é possível observar que não há valores negativos nem maiores que a unidade.

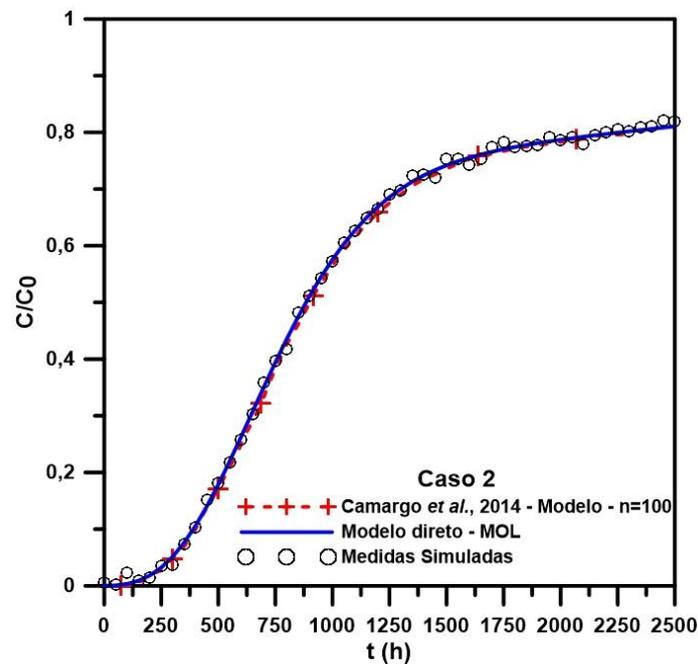


Figura 5.10 – Medidas simuladas com desvio de 1% (Caso 2).

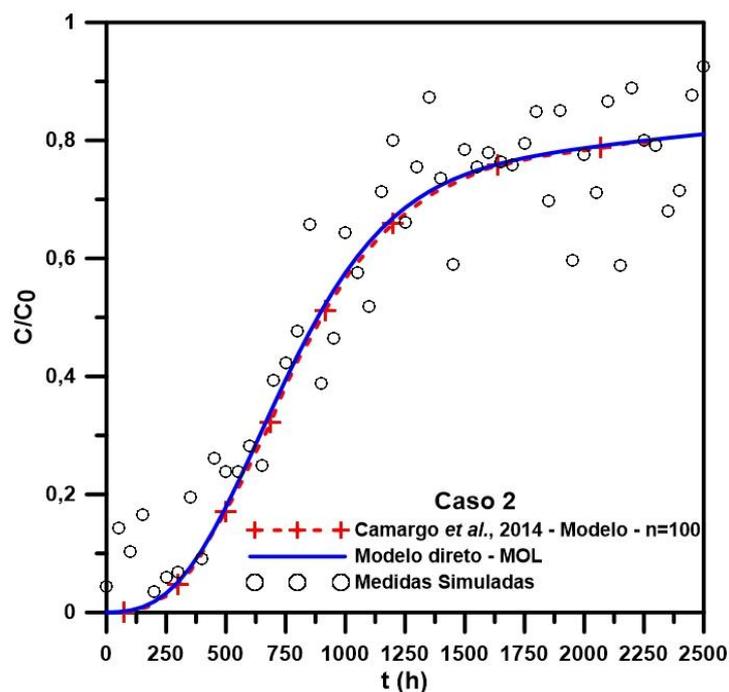


Figura 5.11 – Medidas simuladas com desvio de 10% (Caso 2).

5.7.4 - Análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos

Inicialmente fez-se uma análise do parâmetro Δp (perturbação de cada parâmetros) a fim de se definir seu menor valor possível para os resultados finais, que não apresentem oscilações numéricas. Na Figura 5.12 são apresentadas a análise de sensibilidade (Caso 1) para todos os parâmetros envolvidos. O menor valor de Δp que não apresenta oscilação numérica, para este caso foi de 10^{-4} , portanto a análise de escolha dos parâmetros a serem estimados é feita para este resultado. Na Figura 5.13 são apresentadas as análises de sensibilidade (Caso 2) para todos os parâmetros envolvidos. O menor valor de Δp que não apresenta oscilação numérica, para este caso foi de 10^{-8} .

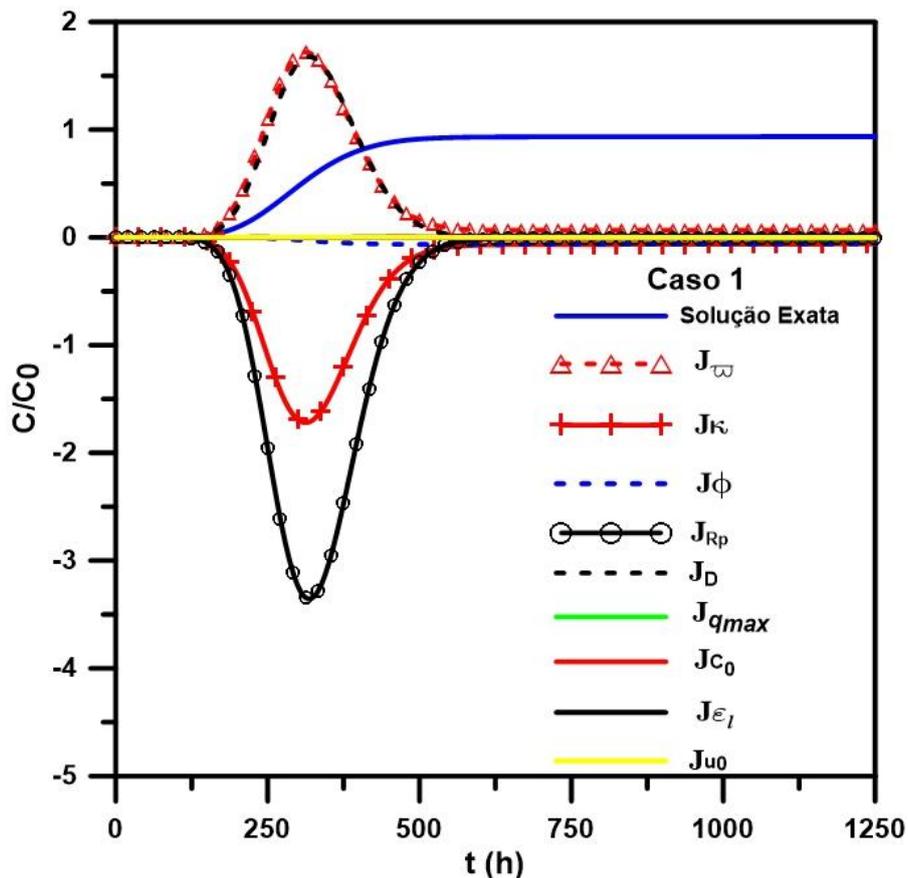


Figura 5.12 – Análise de sensibilidade com $\Delta p = 10^{-4}$ (Caso 1).

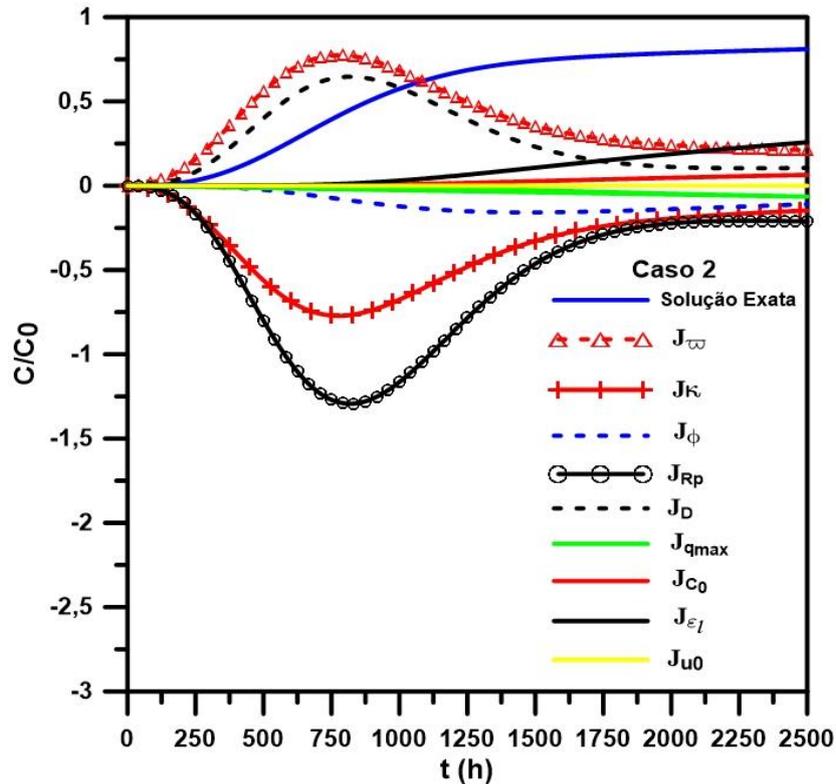


Figura 5.13 – Análise de sensibilidade com $\Delta p = 10^{-8}$ (Caso 2).

Na análise das Figuras 5.12 e 5.13 existem alguns parâmetros que além de possuírem elevada magnitude, apresentam perfis similares, caracterizando uma possível dependência linear, caso dos parâmetros ϖ , κ , R_p e D . Dentre esses, o parâmetro R_p apresenta maior magnitude. Os demais parâmetros apresentam baixa magnitude, tanto no Caso 1 quanto no Caso 2.

Para a escolha correta dos parâmetros a serem estimados é necessário verificar a dependência linear entre eles. Para tanto, analisou-se apenas os parâmetros que possuem perfis semelhantes. Nas Figuras 5.14 e 5.15 apresentam-se as análises de dependência linear para os parâmetros ϖ , κ , R_p e D , referentes aos Casos 1 e 2, respectivamente.

Nota-se que os 4 parâmetros não são linearmente dependentes, porém, ϖ , κ e R_p , D são linearmente dependentes entre si. Como ϖ e κ possuem magnitudes muito próximas, qualquer escolha seria aceitável. Para o par R_p e D , pode-se perceber que a magnitude de R_p é maior, porém o raio da partícula pode ser determinado com mais facilidade, através de uma análise granulométrica, portanto os parâmetros escolhidos para a posterior estimativa foram κ e D .

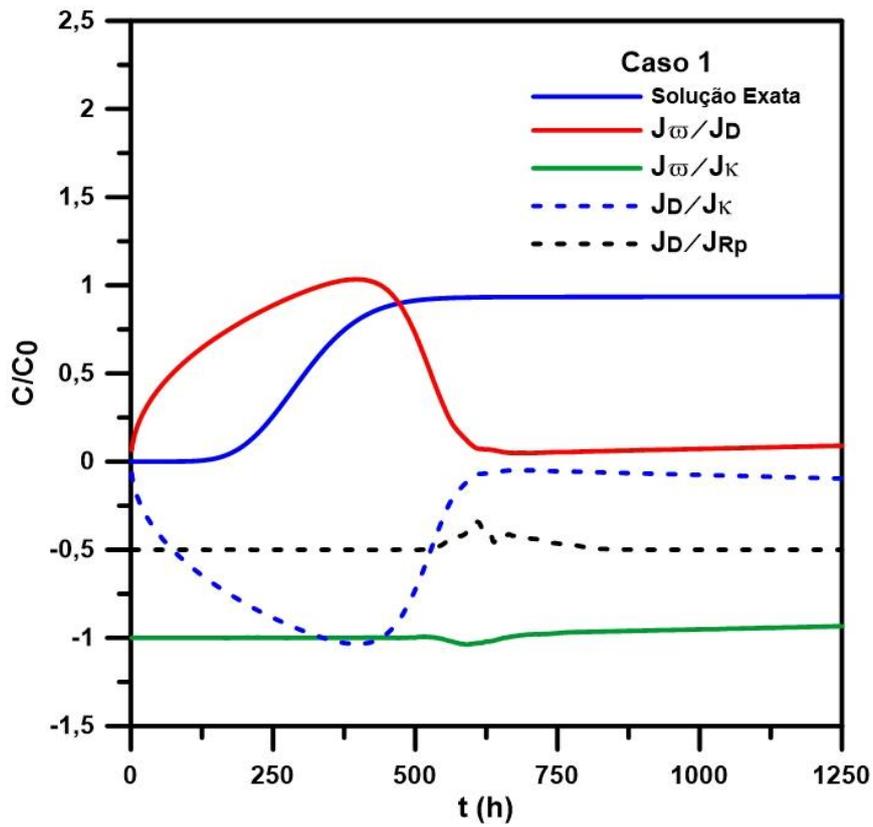


Figura 5.14 – Análise da dependência linear entre ϖ , κ , R_p e D (Caso 1).

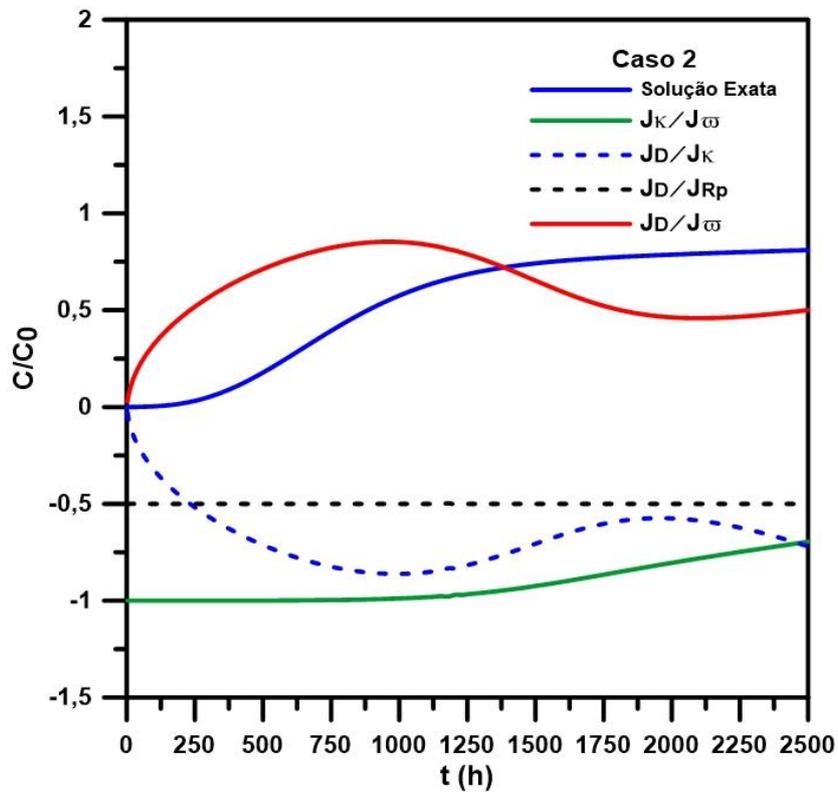


Figura 5.15 – Análise da dependência linear entre ϖ , κ , R_p e D (Caso 2).

5.7.5 – Estimativa dos parâmetros

Como mencionado anteriormente, as medidas simuladas foram geradas a partir da solução do modelo direto com todos os parâmetros de entrada de CAMARGO *et al.* (2014). Para a estimativa dos parâmetros κ e D escolheu-se os desvios de medidas de 1% e 10% e desvios dos parâmetros para a distribuição gaussiana de 10%. Os parâmetros de CAMARGO *et al.* (2014) foram tomados como referência e um chute inicial dos parâmetros a serem estimados foi de 50% acima do valor de referência.

Ao estimar os parâmetros com o MCMC, a etapa de determinação de qual valor do passo de procura, w , que seria usado, foi realizada analisando-se as cadeias de Markov e a taxa de aceitação. A Tabela 5.4 apresenta os passos de procura utilizados para cada parâmetro considerando os Casos 1 e 2 e os valores dos desvios das medidas e dos parâmetros.

Tabela 5.4 – Passos obtidos para cada parâmetro (Caso 1 e 2).

| | Desvio (medidas 1% e parâmetro 10%) | Desvio (medidas 10% e parâmetro 10%) |
|--------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| w_{κ} | 0,007 | 0,007 |
| w_D | 0,07 | 0,07 |

As Tabelas 5.5 e 5.6 apresentam os valores estimados (média \pm desvio padrão) para cada parâmetro. Para o cálculo da média e desvio padrão dessas estimativas desprezou-se o período de aquecimento, que é o número de estados necessário para o valor estimado começar a oscilar em torno de uma média. Em todos os cenários analisados foram utilizados 5000 estados na solução do modelo direto. Nota-se que em todos os casos analisados a média dos valores calculados está em excelente concordância com os valores de referência e os desvios entre eles é menor do que 3%. Os desvios de medidas de 10% causaram uma pequena variação nos parâmetros, no sentido de distanciá-los da referência; isso se explica pela maior dispersão dos dados simulados, que neste caso são bem maiores que a dispersão dos dados experimentais, conforme pode ser observado nas Figuras 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5 – Valores estimados para cada parâmetro (Caso 1).

| | Desvio (medidas 1% e parâmetro 10%) | Desvio (medidas 10% e parâmetro 10%) | Referência |
|----------|---|---|----------------------------------|
| κ | 1,9404±0,0050 | 1,9674±0,0050 | 1,9474 |
| D | 4,141450x10 ⁻¹⁴ ± 3,9563x10 ⁻¹⁵ | 4,150755x10 ⁻¹⁴ ± 3,7701x10 ⁻¹⁵ | 4,192872x10⁻¹⁴ |

Tabela 5.6 – Valores estimados para cada parâmetro (Caso 2).

| | Desvio (medidas 1% e parâmetro 10%) | Desvio (medidas 10% e parâmetro 10%) | Referência |
|----------|---|---|----------------------------------|
| κ | 2,5056±0,0068 | 2,4557±0,0655 | 2,5089 |
| D | 3,500213x10 ⁻¹⁵ ± 3,5455x10 ⁻¹⁶ | 3,485698x10 ⁻¹⁵ ± 3,6000x10 ⁻¹⁶ | 3,562667x10⁻¹⁵ |

As Figuras 5.16 a 5.31 apresentam todos os resultados para todos os cenários estudados. A análise é feita em termos da concentração adimensional (solução média ± desvio padrão) após o período de aquecimento, taxa de aceitação e as cadeias de Markov para cada parâmetro.

Nas Figuras 5.16 a 5.19 tem-se as curvas de ruptura para as medidas simuladas, bem como os resultados calculados para o modelo utilizado como base e solucionado com todas as amostras dos parâmetros estimados, desprezando o período de aquecimento. As alterações notadas nos perfis das curvas de ruptura para o Caso 1 e Caso 2 devem estar relacionadas à diferença entre os sólidos (teor de cobre) utilizados em cada experimento e as próprias condições experimentais em cada caso. De maneira geral o modelo descreve o comportamento das curvas de ruptura simuladas e a elevada capacidade de fixação de Hg. O MCMC foi capaz de recuperar os parâmetros de referência com uma boa estimativa, o que comprova a eficiência da utilização de métodos Bayesianos no tipo de problema proposto.

Conforme também observado por CAMARGO *et al.* (2014) tanto no Caso 1 quanto no Caso 2 a saturação do leito não é alcançada de maneira completa. Para tempos pequenos quando a concentração nos sólidos ainda é baixa, as curvas de ruptura sofrem mais influência da afinidade do Hg com a matriz sólida. O parâmetro que expressa essa afinidade é o parâmetro κ , pois está intimamente ligado à constante de adsorção H , ou seja, quanto mais elevado o valor de H , maior o valor do parâmetro κ . Observou-se que no Caso 2 o valor de κ foi maior que no Caso 1, o que conferiu maior afinidade do Hg com o sólido, isso pode estar relacionado ao método de adição de cobre que foi utilizado em cada caso. E em tempos mais elevados, à medida que o leito

começa a saturar, mas não totalmente, a reação química é a etapa controladora do processo, o que influencia diretamente no comportamento das curvas. Isso também pode ser explicado analisando o parâmetro $\phi = kR_p^2 q_{\max} / 15D$, que representa a relação entre o termo reativo e difusivo. Para o Caso 1, ϕ assume o valor de 0,0016 e para o Caso 2, ϕ assume o valor de 0,0314, ou seja, quanto maior o valor deste parâmetro, maior a influência da reação química.

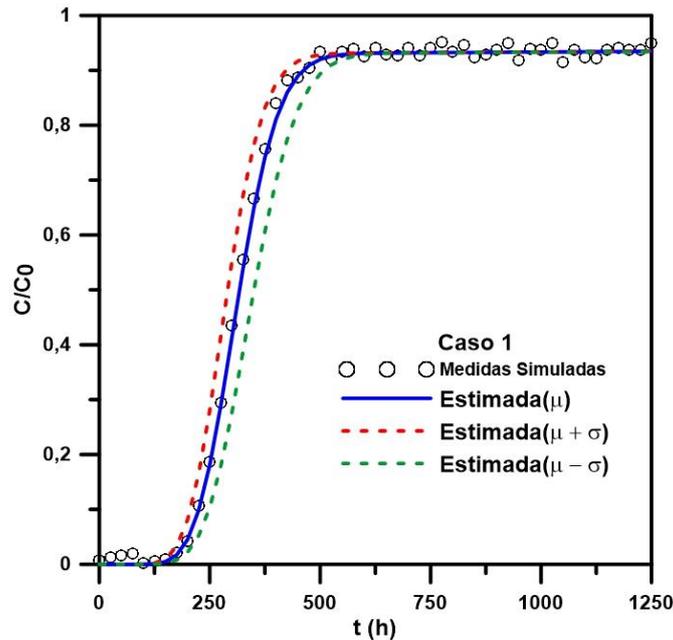


Figura 5.16 – Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 1).

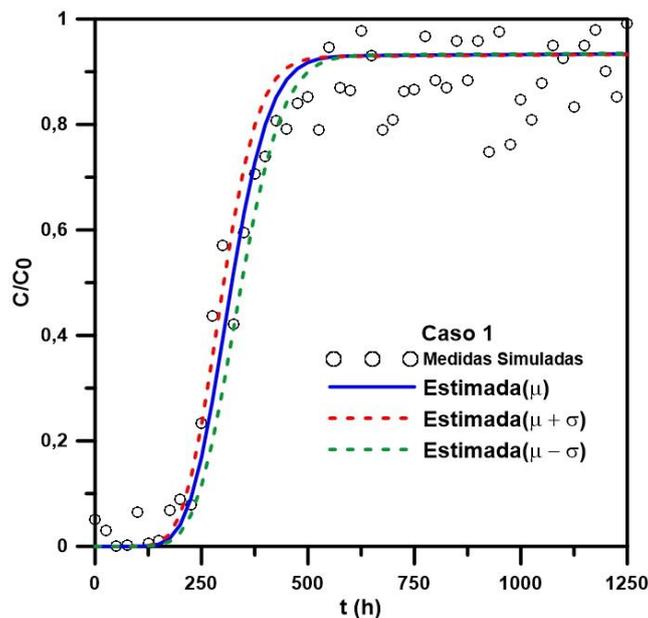


Figura 5.17 – Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 1).

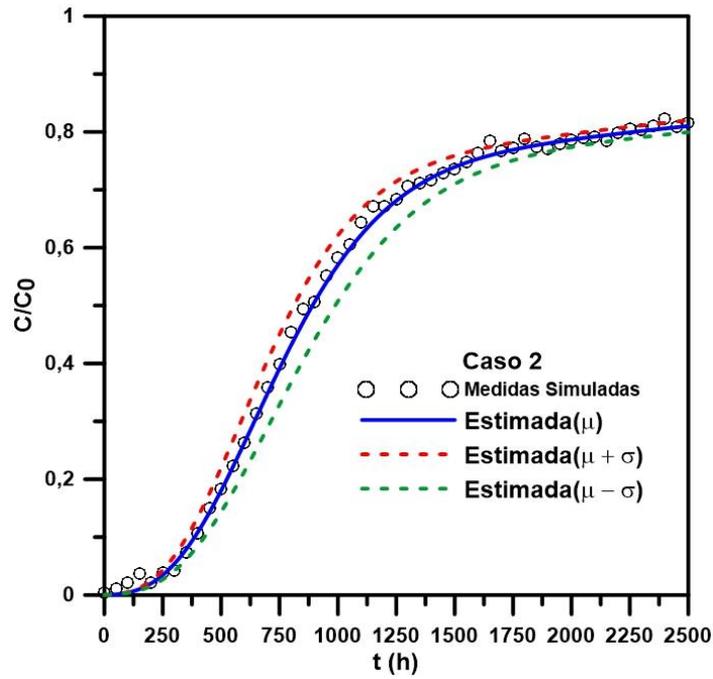


Figura 5.18 – Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 2).

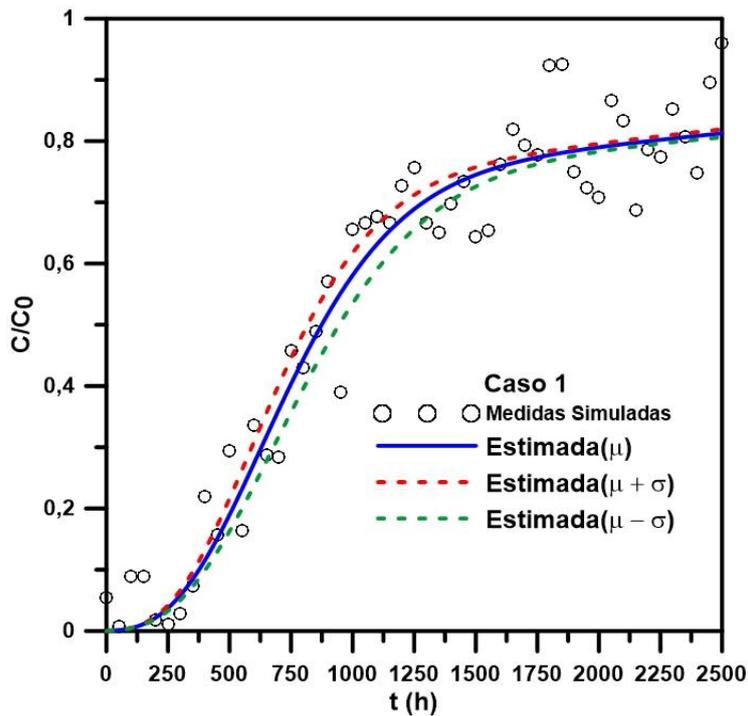


Figura 5.19 – Concentração adimensional estimada para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 2).

Nas Figuras 5.20 a 5.23 apresentam-se as taxas de aceitação, valores que sofrem influência direta do passo de procura utilizado e que impactam nos cálculos estatísticos

nas distribuições de probabilidades a posteriori. É possível notar que para os valores dos passos de procura utilizados, a taxa de aceitação fica em torno de 40% para os desvios de medidas de 1%, tanto para o Caso 1 quanto para o Caso 2 e em torno de 80% para ambos os casos. Isso mostra que quanto maior os desvios das medidas uma quantidade maior de parâmetros foi aceita, o que pode ajudar a explicar as diferenças também encontradas nas Tabelas 5.5 e 5.6.

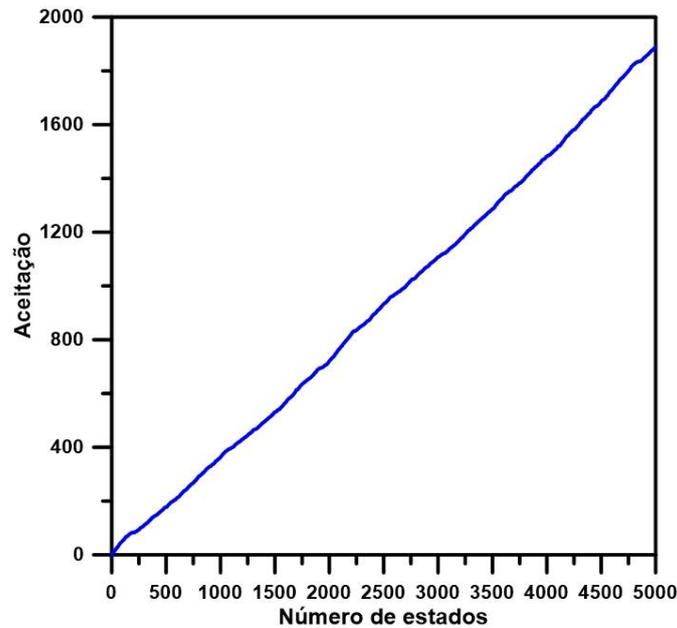


Figura 5.20 – Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 1).

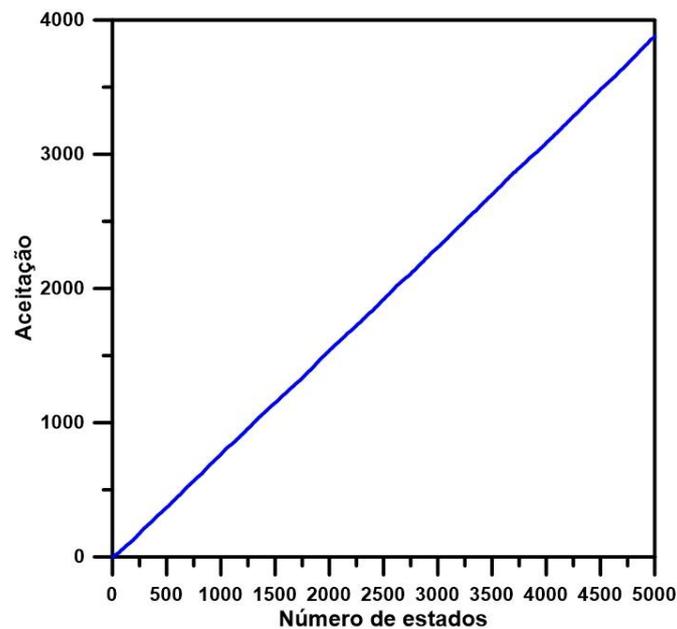


Figura 5.21 – Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 1).

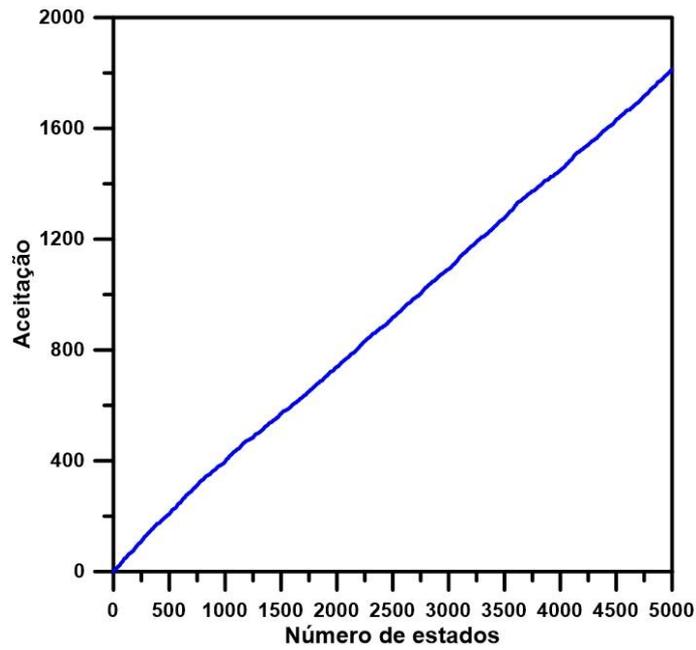


Figura 5.22 – Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 2).

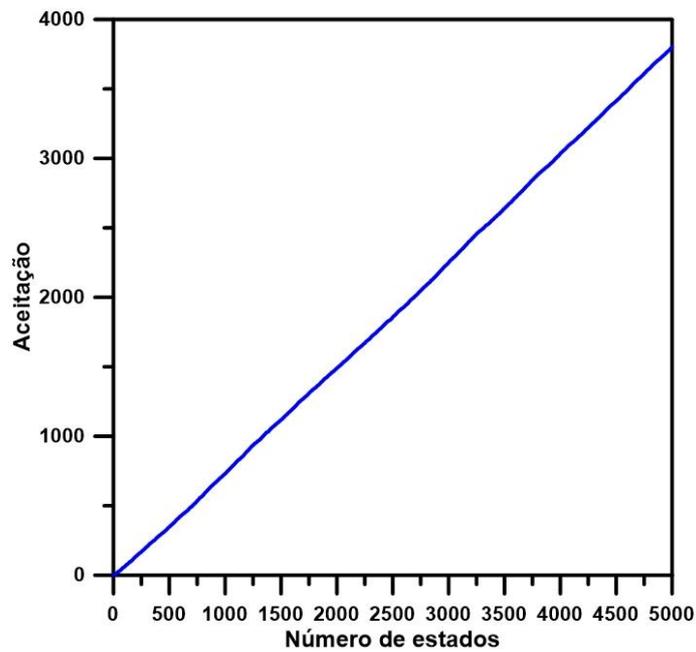
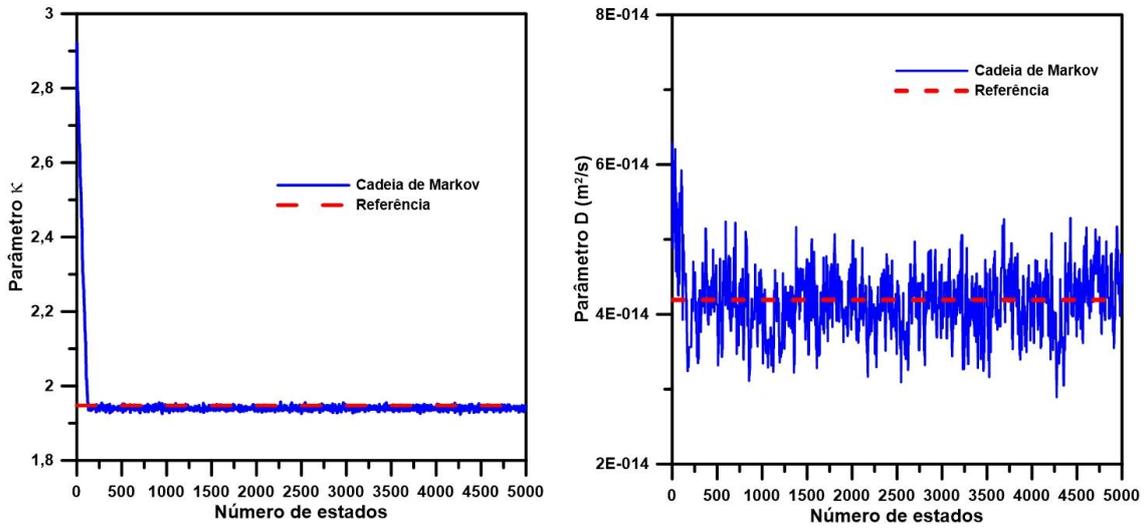


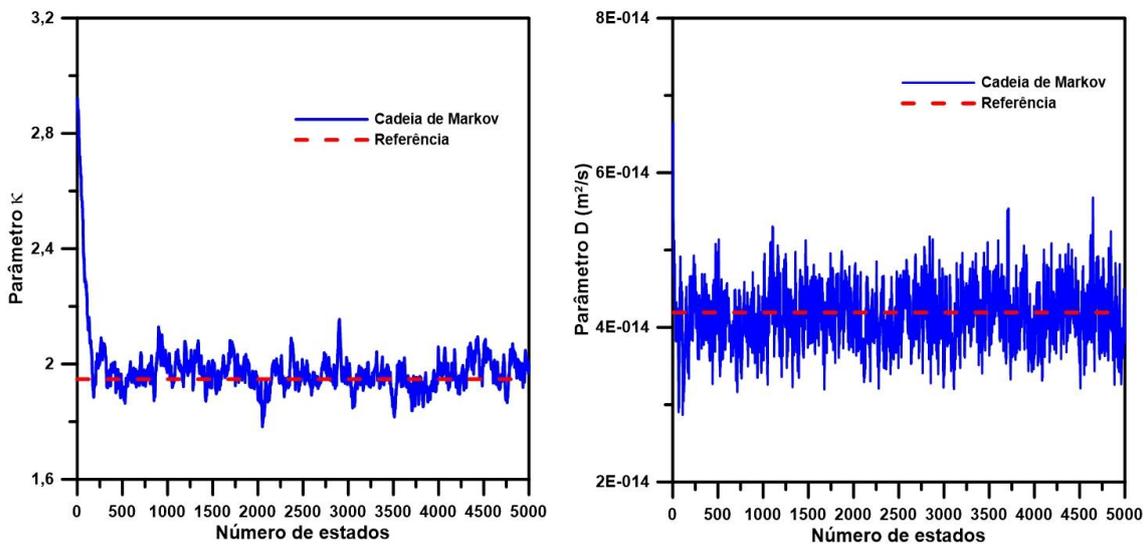
Figura 5.23 – Aceitação das estimativas para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 2).

As Figuras 5.24 a 5.31 mostram as cadeias de Markov para os parâmetros estimados (K e D). Verifica-se que as cadeias referentes ao parâmetro K chegaram ao equilíbrio após aproximadamente 250 estados em todos os cenários analisados. Em

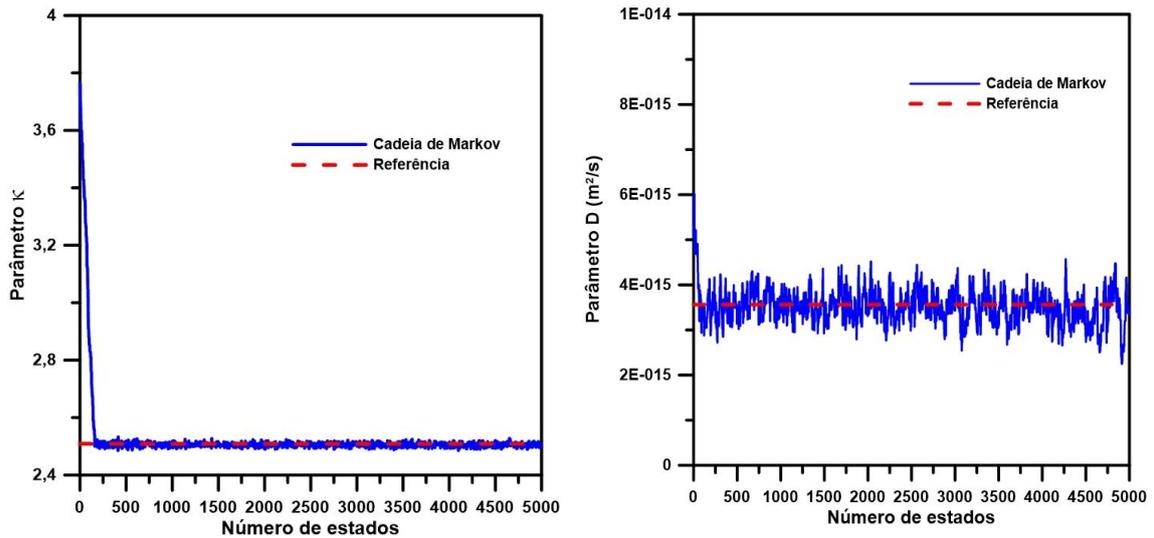
relação as cadeias referentes ao parâmetro D verificou-se uma convergência mais acelerada, em torno de aproximadamente 100 estados, em todos os casos de estudo.



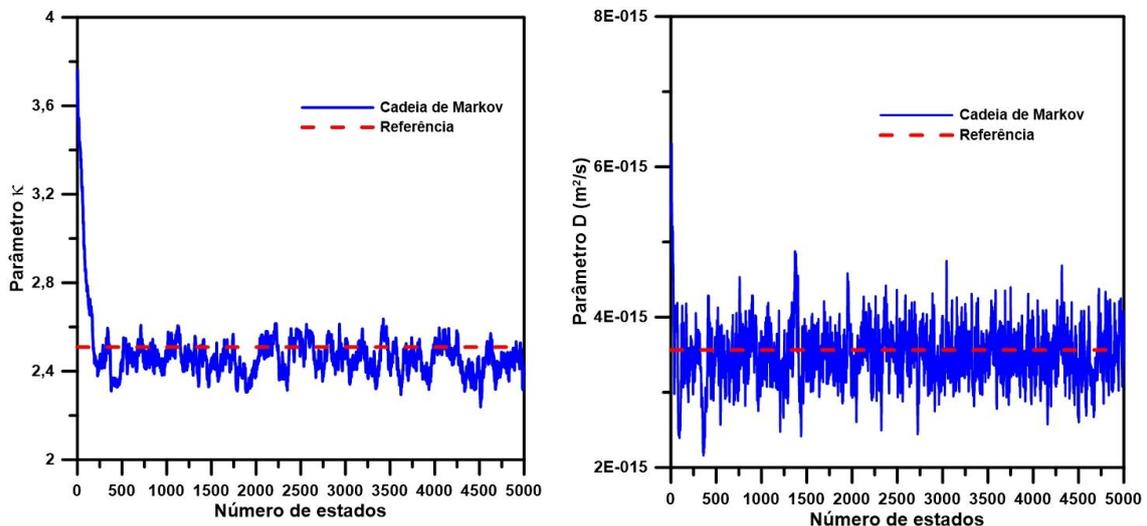
Figuras 5.24 e 5.25 – Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 1).



Figuras 5.26 e 5.27 – Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 1).



Figuras 5.28 e 5.29 – Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 1% e parâmetro de 10% (Caso 2).



Figuras 5.30 e 5.31 – Cadeias de Markov (κ e D) para desvio de medidas de 10% e parâmetro de 10% (Caso 2).

5.8 – CONCLUSÕES

No presente capítulo foi desenvolvido um estudo teórico do processo de adsorção de mercúrio em hidroxapatitas modificadas com sulfeto de cobre. Este estudo foi realizado através da modelagem dos processos de transferência no leito e a solução das equações resultantes do modelo foi obtida através da aplicação do Método das Linhas (MOL), juntamente com uma geração de medidas simuladas, análise de sensibilidades dos parâmetros envolvidos no processo e estimativa dos parâmetros através do Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov.

O modelo fenomenológico que foi utilizado foi capaz de descrever o processo de remoção de mercúrio gasoso em um leito fixo. As hidroxapatitas modificadas com sulfeto de cobre como adsorventes têm elevada capacidade de fixação de mercúrio, diminuindo consideravelmente a reemissão deste para o meio ambiente. O mecanismo de fixação de mercúrio foi descrito com base na adsorção do mercúrio na superfície da matriz sólida e a difusão intrapartícula, acompanhada por uma reação química entre o mercúrio e o sólido adsorvente.

O Método das Linhas mostrou-se eficiente na resolução do problema direto, uma vez que os resultados apresentaram excelente ajuste com os dados experimentais e com o próprio modelo de CAMARGO *et al.* (2014).

As medidas simuladas apresentaram concordância com a física do problema, uma vez que não se obteve valores negativos de concentração nem valores maiores que a unidade para a concentração adimensional. O método de *Box-Muller* foi implementado de forma correta na transformação de números aleatórios com distribuição uniforme para uma distribuição normal.

A análise de sensibilidade (magnitude e dependência linear) forneceu os parâmetros que foram estimados, κ e D , e que foram obtidos em dois casos de estudo de curvas de ruptura, analisando diferentes cenários de desvios de medidas e mantendo fixo o desvio padrão dos parâmetros.

Os resultados obtidos pelo MCMC foram extremamente satisfatórios, uma vez que recuperou-se os parâmetros de referência para todos os casos estudados e com desvios entre o valor estimado e o valor de referência menor do que 3% em todos os casos analisados.

5.9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMARGO, C. L. M.; RESENDE, N. S.; OLIVEIRA, A. G.; SALIM, V. M. M.; TAVARES, F. W., Investigation of adsorption-enhanced reaction process of mercury removal from simulated natural gas by mathematical modeling. **Fuel**, v. 129, p. 129-137, 2014.

FERREIRA, J. L.; MACÊDO, E. N.; QUARESMA, J. N. N. MANESCHY, C. E. A.; **Modelagem e Simulação de uma Coluna de Adsorção de Gases em Leito Fixo**. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2012, São Luís.

LIU, J.; QU, W.; JOO, S. W.; ZHENG C., Effect of SO₂ on mercury binding on carbonaceous surfaces. **Chem. Eng. J.**, v. 184, p. 163–167, 2012.

NELSON, P. F.; MORRISON, A. L.; MALFROY, H. J.; COPE, M.; LEE, S.; HIBBERD M. L.; MEYER, C. P.; MCGREGOR, J., Atmospheric mercury emissions in Australia from anthropogenic, natural and recycled sources. **Atmos. Environ.**, v. 62, p. 291–302, 2012.

ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B., **Inverse Heat Transfer**. New York: Taylor & Francis, 2000.

RYZHOV, V. V.; MASHYANOV, N. R.; OZEROVA, N. A.; POGAREV, S. E., Regular variations of the mercury concentration in natural gas. **Sci. Total Environ.**, v. 304, p. 145–152, 2003.

SCHWAAB, M.; BISCAIA Jr, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C., Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chem Eng Sci.**, v. 63, p. 1542–1552, 2008.

SHAFAWI, A.; EBDON, L.; FOULKES, M.; STOCKWELL, P.; CORNS, W., Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry. **Analyst.**, v. 124, p. 185–189, 1999.

UNEP Chemicals Branch. **The global atmospheric mercury assessment: sources, emissions and transport**. UNEP - Chemicals, Geneva, Switzerland; 2008.

VAISMAN, A. G.; LACERDA, L. D., Estimated heavy metal emissions to the atmosphere due to projected changes in the Brazilian energy generation matrix. **Reg. Environ. Chan.**, v. 3, p. 140–145, 2003.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 – CONCLUSÕES GERAIS

Um estudo da aplicação de técnicas Bayesianas em processos envolvendo sistemas reativos foi desenvolvido neste trabalho. Foram utilizados modelos da literatura em termos de taxas de reação para o processo de reforma autotérmica do metano e um modelo baseado em equações de conservação para descrever o processo de remoção de mercúrio gasoso em um leito fixo.

No estudo apresentado no Capítulo 3 foi realizada a caracterização de um catalisador comercial e avaliação experimental da influência da variação da concentração de oxigênio no processo de reforma autotérmica do metano. Na caracterização do catalisador comercial se determinou sua composição, a fase da alumina que compõe o suporte catalítico e o perfil de redução. Os três picos de redução que foram encontrados corroboraram as fases cristalinas presentes do níquel na forma de óxido, identificadas no DRX e também observou-se a presença de Ni^{2+} na superfície do catalisador. Os experimentos foram realizados em condições de alimentação que buscaram desfavorecer a formação de coque. Excelentes resultados de conversão de metano e oxigênio e produção de hidrogênio foram obtidos em altas temperaturas, sendo os melhores resultados a partir de 750°C para a razão molar de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ de 4,5/1/7,85.

No Capítulo 4, o modelo cinético apresentado para descrever as principais reações envolvidas na reforma autotérmica foi utilizado nas estimativas dos parâmetros, que foram selecionados após uma análise de sensibilidade dos mesmos. A aplicação do MCMC no processo de reforma autotérmica do metano, mostrou-se eficaz na estimativa dos parâmetros estudados, dado a coerência física dos valores obtidos quando comparados com os dados disponíveis em diversos trabalhos apresentados. A própria literatura mostrou diferentes resultados em termos de constantes cinéticas mesmo quando se utiliza catalisadores de níquel suportados em alumina. Os resultados demonstraram que mesmo com uma grande incerteza em relação as medidas das taxas

da água, foi possível estimar os parâmetros para o modelo cinético utilizado. Estes parâmetros são muito próximos dos que foram comparados na literatura.

O Capítulo 5 abordou um estudo teórico do problema de remoção de mercúrio de gás natural, utilizando um modelo da literatura, em estudos que foram realizados utilizando como matriz sólida, hidroxiapatitas modificadas com sulfeto de cobre. Nos dois estudos de casos (Caso 1 e Caso 2) que foram usados como referência, foram utilizados sólidos com métodos diferentes de preparo e com pequenas mudanças nas condições experimentais. Foi realizada a estimativa de dois parâmetros (κ e D) que foram selecionados após uma análise de sensibilidade, no que diz respeito à magnitude e dependência linear. A aplicação do MCMC na estimativas destes parâmetros também mostrou-se eficaz, pois foi capaz de recuperar os valores de referência e com um baixo nível de incerteza em todos os cenários analisados. Dessa forma tem-se um vasto campo a ser explorado, no que diz respeito à aplicabilidade dos métodos Bayesianos, devido à escassez de trabalhos nos quais se aplicam esses métodos em dados de reforma, sobretudo autotérmica e em sistemas reativos em geral.

6.2 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos que podem ser feitos para promover uma continuação da pesquisa desenvolvida no presente trabalho propõe-se:

- Realizar a validação de modelos cinéticos em outros tipos de reforma do metano, utilizando dados experimentais que possam ser utilizados em modelos de transporte de massa.

- Validação de novos modelos propostos para o processo de remoção de Hg de correntes gasosas, que possam ser utilizados na descrição de dados experimentais obtidos em condições experimentais diferentes, mas usando sólidos semelhantes ou utilizando condições experimentais semelhantes com diferentes tipos de sólidos.

- Realizar uma nova análise de sensibilidade utilizando diferentes equações no cálculo do coeficiente de sensibilidade.

- Aplicar o MCMC na estimativa de parâmetros nos novos modelos propostos juntamente com outras técnicas Bayesianas como, por exemplo, a técnica de Computação Bayesiana Aproximada (ABC).

APÊNDICE I

CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO DO CATALISADOR A PARTIR DOS RESULTADOS DE TPR

I.1 – CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE H₂ EXPERIMENTAIS

$$t_{Área} = \frac{A}{D} \quad (I.1)$$

$$V = F_{H_2/Ar} t_{Área} y_{H_2} \quad (I.2)$$

$$N_{exp} = \frac{V}{Z} \quad (I.3)$$

em que:

A: área do pico de redução do catalisador ($1,89 \times 10^{-10}$ mV min) (Figura I.1);

D: altura do degrau ($2,83 \times 10^{-11}$ mV);

$t_{Área}$: tempo de consumo de hidrogênio (min);

V: volume do hidrogênio consumido (mL);

$F_{H_2/Ar}$: vazão de H₂/Ar na análise (30 mL min^{-1});

y_{H_2} : fração molar de H₂ na mistura gasosa (0,018);

Z: fator de conversão (22400);

N_{exp} : número de mols de hidrogênio experimentais.

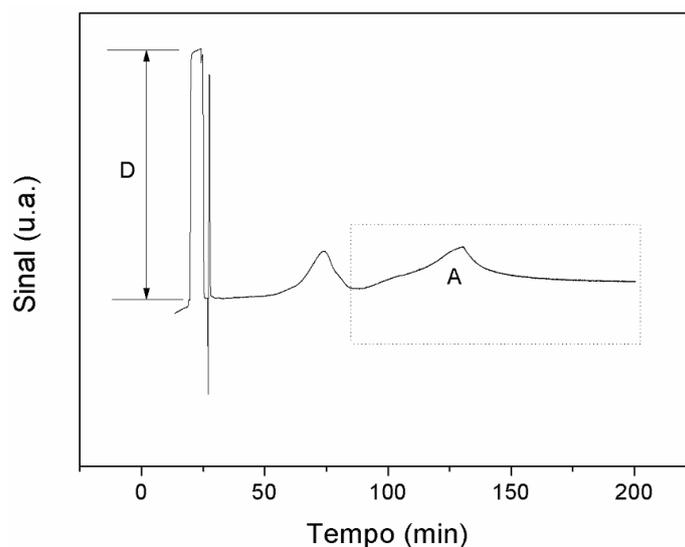
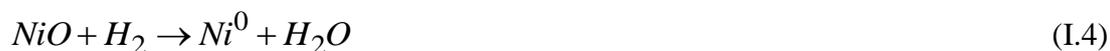


Figura I.1 - Perfil de consumo de hidrogênio típico e os valores A e D usados para o cálculo do grau de redução.

I.2 – CÁLCULO DO NÚMERO DE MOLS DE H₂ TEÓRICOS

Reação de redução do níquel:



$$N_{NiO} = mPM_{NiO}X_{NiO} \quad (I.5)$$

em que:

m: massa do catalisador (0,0697 g);

PM_{NiO} : massa molecular do NiO (74,69 g mol⁻¹);

X_{NiO} : fração em massa do NiO no catalisador (0,14611);

N_{NiO} : número de mols de hidrogênio de acordo com a reação de redução do níquel.

I.3 – CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO

$$GR_{NiO}(\%) = \frac{100 \times (N_{NiO} - N_{exp})}{N_{NiO}} \quad (I.6)$$

APÊNDICE II

MÉTODO DE BOX-MULLER

Considerando duas variáveis normais padronizadas, Z_1 e Z_2 , as quais correspondem às coordenadas de um ponto no plano (Figura II.1).

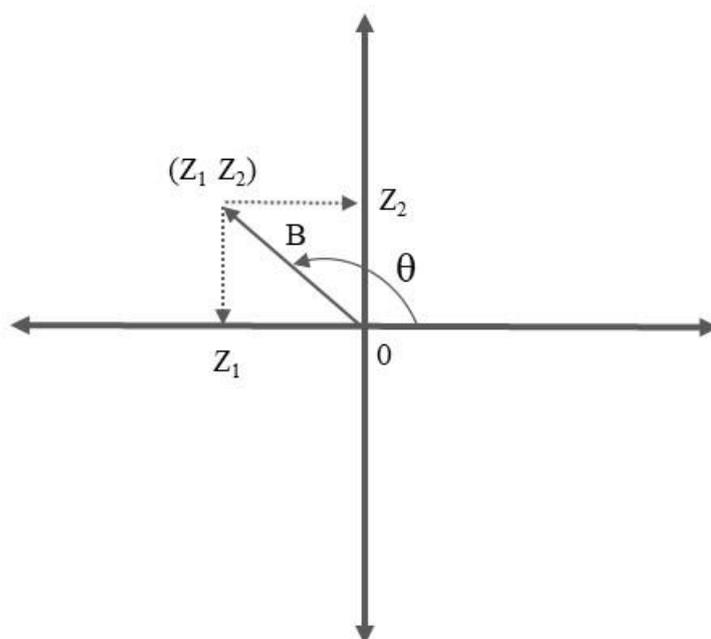


Figura II.1 - Representação polar do par de variáveis normais padronizadas.

Este ponto pode ser representado em coordenadas polares:

$$\begin{aligned} Z_1 &= B \cos \theta \\ Z_2 &= B \sin \theta \end{aligned} \tag{II.1, II.2}$$

Após algumas transformações matemáticas, é possível demonstrar que o raio B pode ser obtido por:

$$B = (-2 \ln R)^{\frac{1}{2}} \tag{II.3}$$

Demonstra-se, também que o ângulo θ é uniformemente distribuído entre 0 e 2π . A combinação destas relações nos fornece as Equações II.4 e II.5, as quais permitem a obtenção de um par de variáveis aleatórias com distribuição normal padronizada, a partir de dois números aleatórios R_1 e R_2 .

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sqrt{-2 \ln R_1} \cos(2\pi R_2) \\ Z_2 &= \sqrt{-2 \ln R_1} \operatorname{sen}(2\pi R_2) \end{aligned} \quad (\text{II.4, II.5})$$

No presente trabalho utilizou-se a solução direta do problema proposto (com a concentração assumindo o papel da média), gerou-se, primeiramente, um vetor de números aleatórios com distribuição uniforme e em seguida foi utilizado o método de Box-Muller para transformar essa distribuição uniforme em uma distribuição normal. O código utilizado na geração de medidas simuladas foi desenvolvido em linguagem de programação FORTRAN.

Com o conhecimento físico do fenômeno em estudo sabe-se que a concentração não pode assumir valores negativos e como trabalhou-se com a concentração adimensional na fase fluida, ela também não deve ultrapassar a unidade. Essas informações foram adicionadas ao programa desenvolvido a fim de se gerar resultados coerentes com a física do problema.

APÊNDICE III

CADEIAS DE MARKOV

Como mencionado no Capítulo 4, apenas os parâmetros que foram liberados, isto é, que se distanciaram da referência inicial, serão mostradas a evolução das cadeias de Markov para cada caso estudado.

III.1 – CASO 1

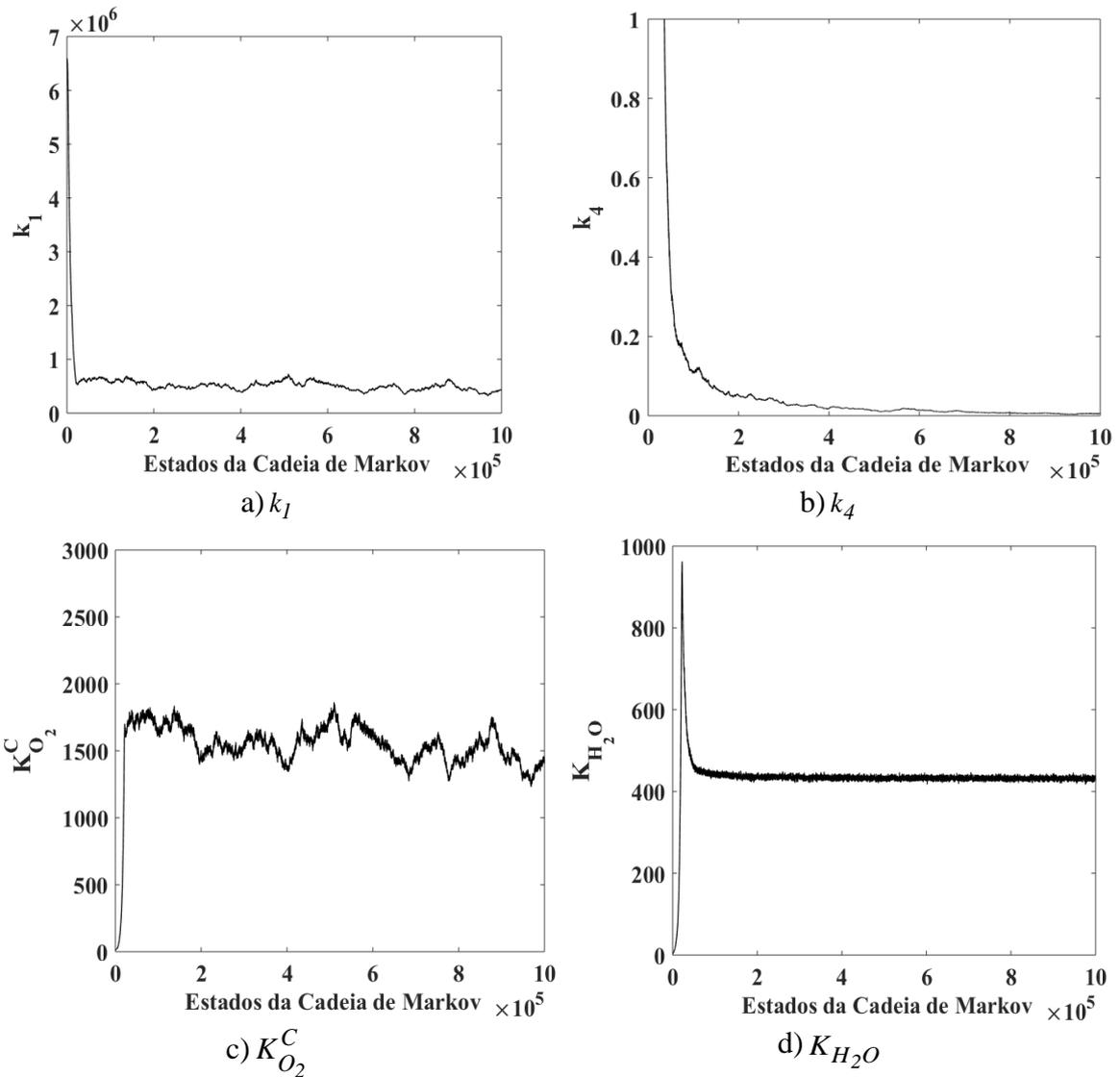


Figura III.1 – Cadeias de Markov para o Caso 1 ($T = 700^\circ\text{C}$).

III.2 – CASO 2

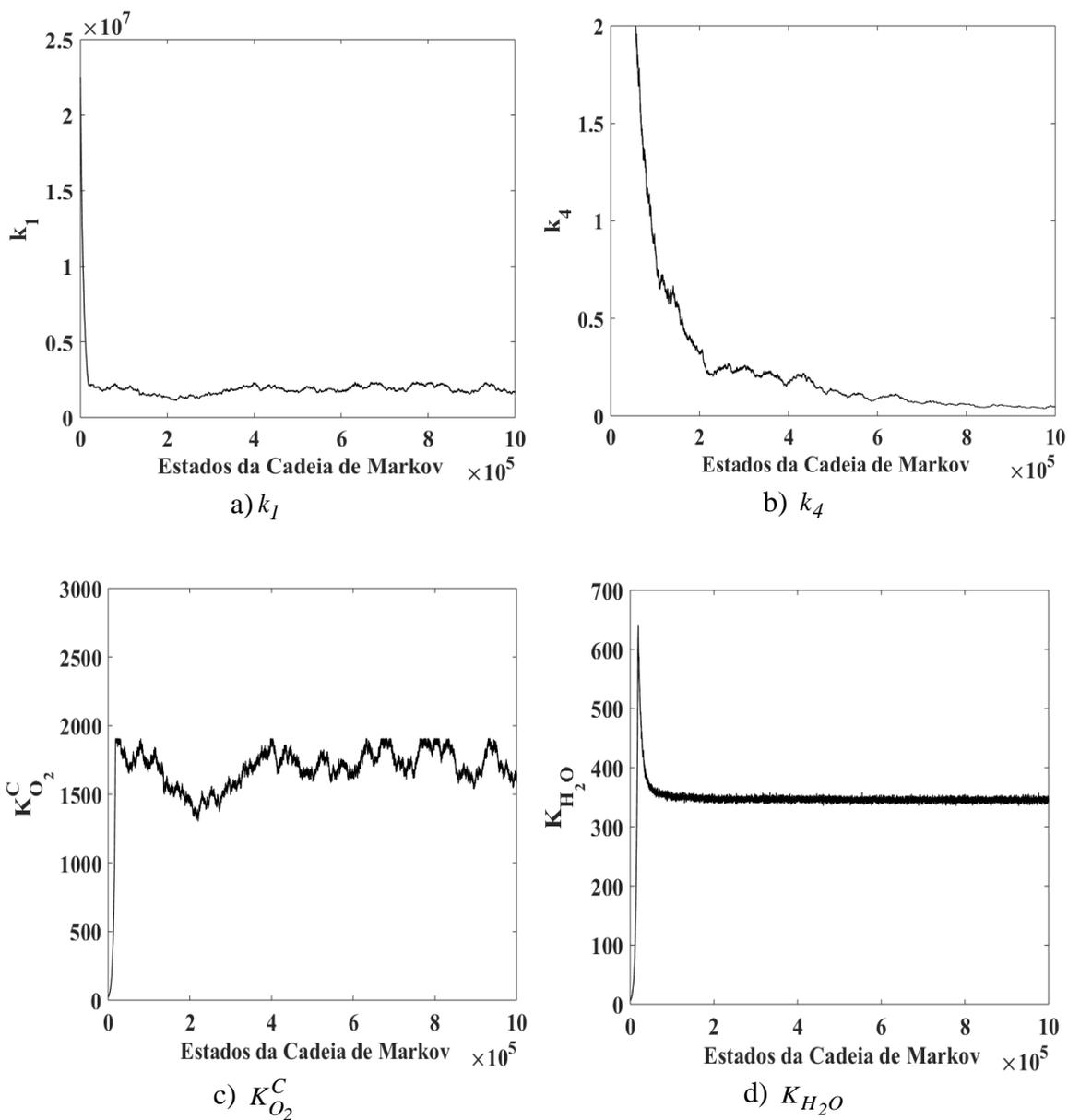


Figura III.2 – Cadeias de Markov para o Caso 2 ($T = 750^\circ\text{C}$).

III.3 – CASO 3

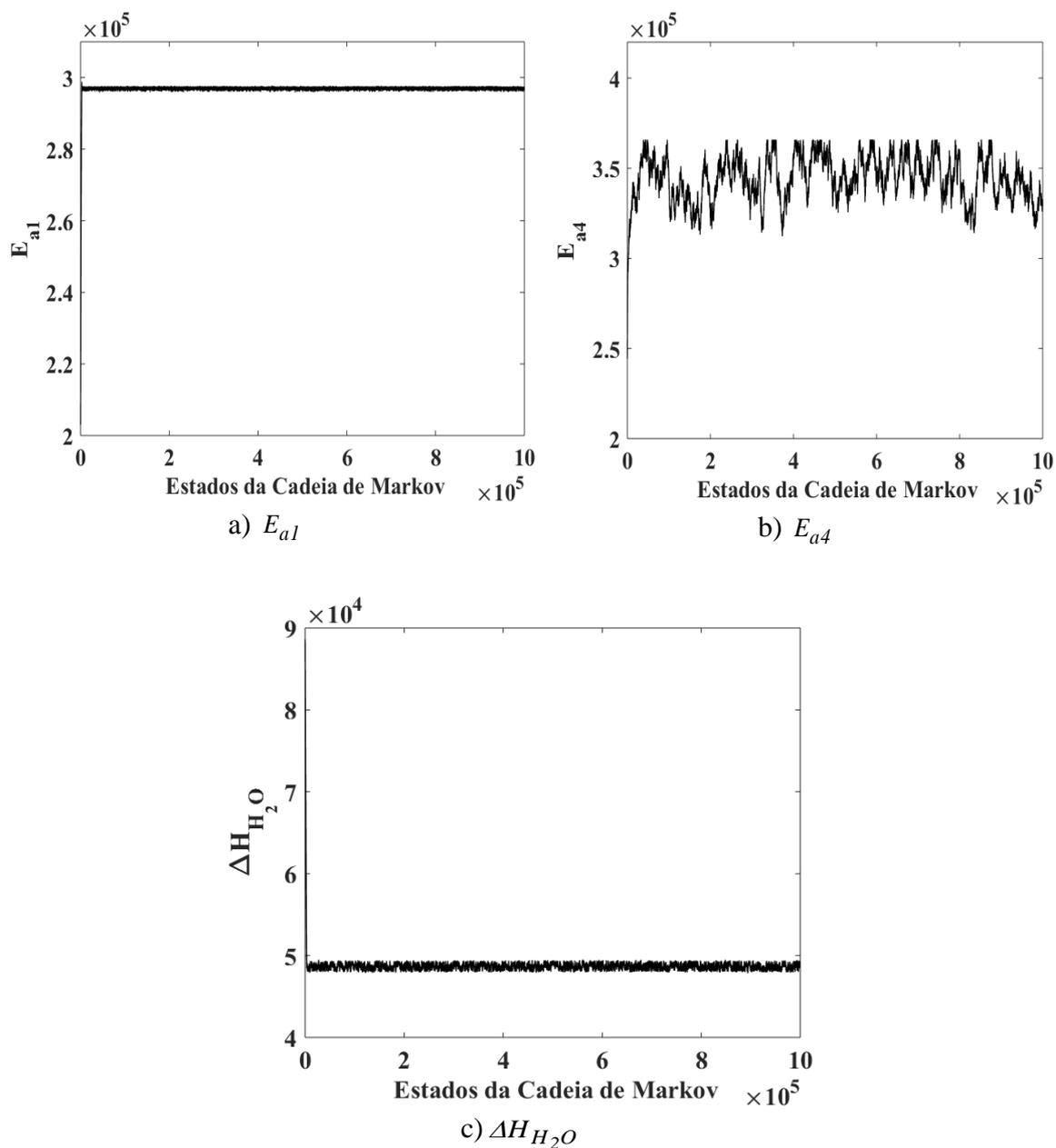


Figura III.3 – Cadeias de Markov para o Caso 3 ($T = 700^\circ\text{C}$).

III.4 – CASO 4

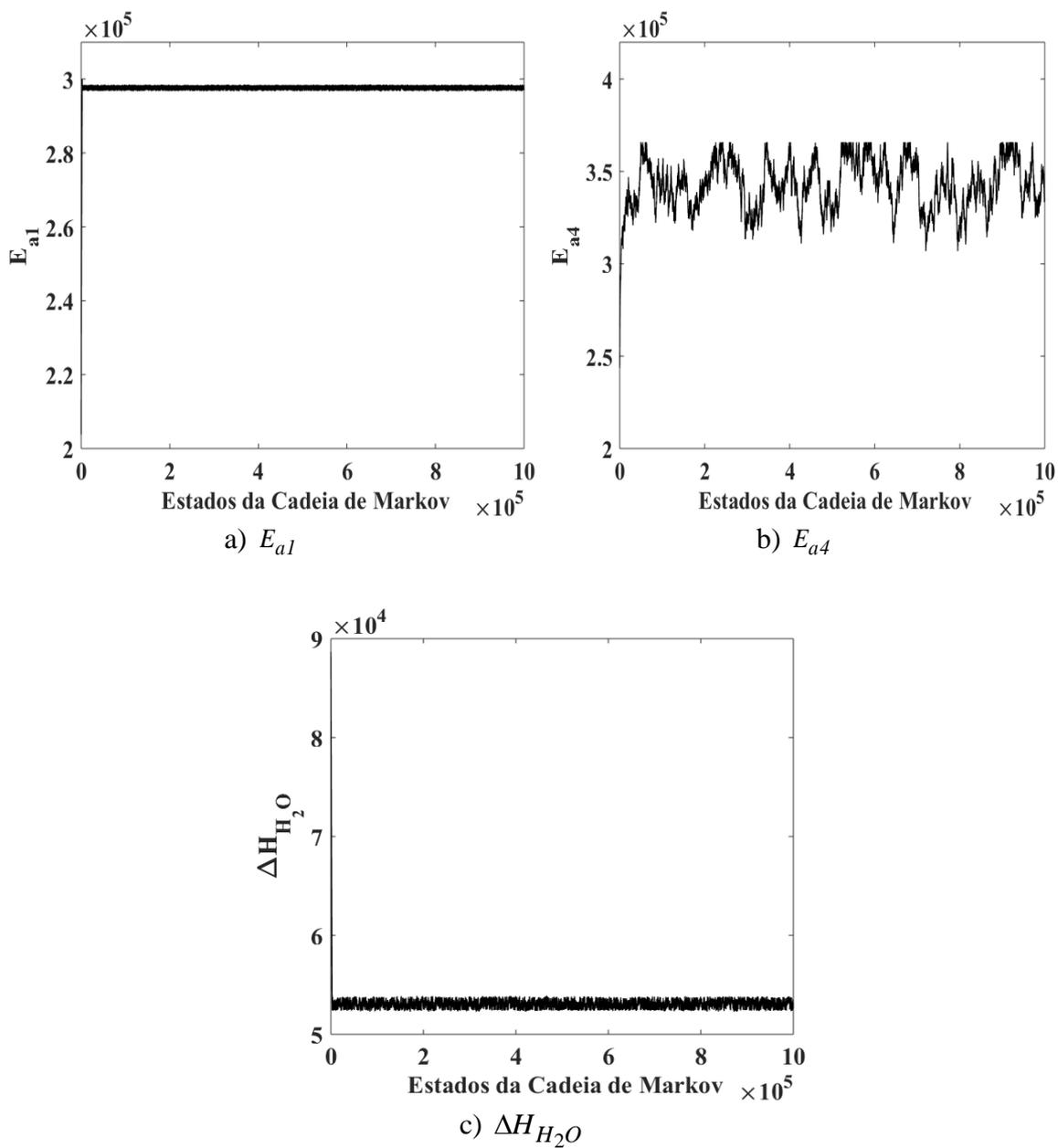


Figura III.4 – Cadeias de Markov para o Caso 4 ($T = 750^\circ\text{C}$).

III.5 – CASO 5

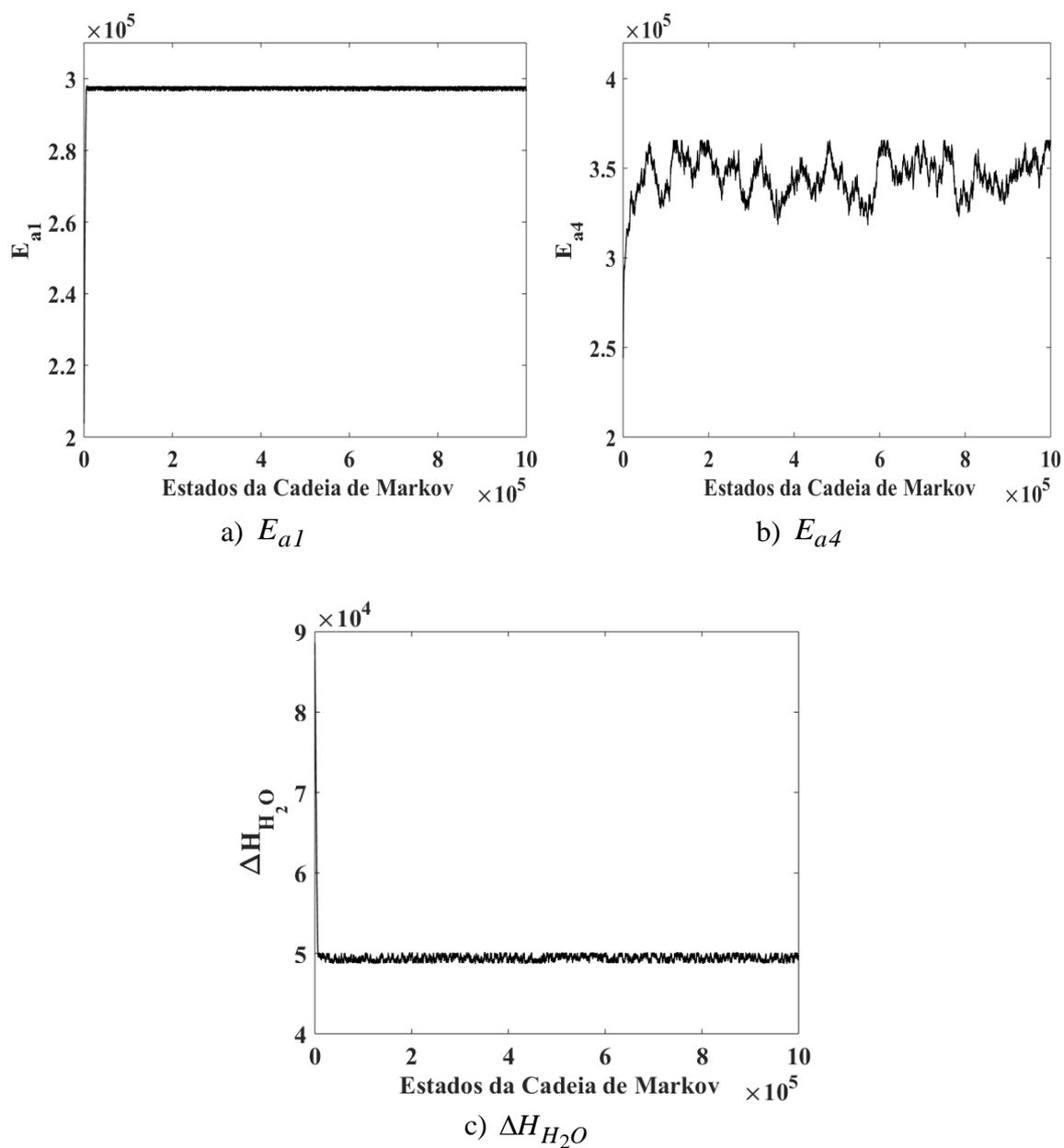


Figura III.5 – Cadeias de Markov para o Caso 5 ($T = 700^\circ$ e 750°C).

III.6 – CASO 6

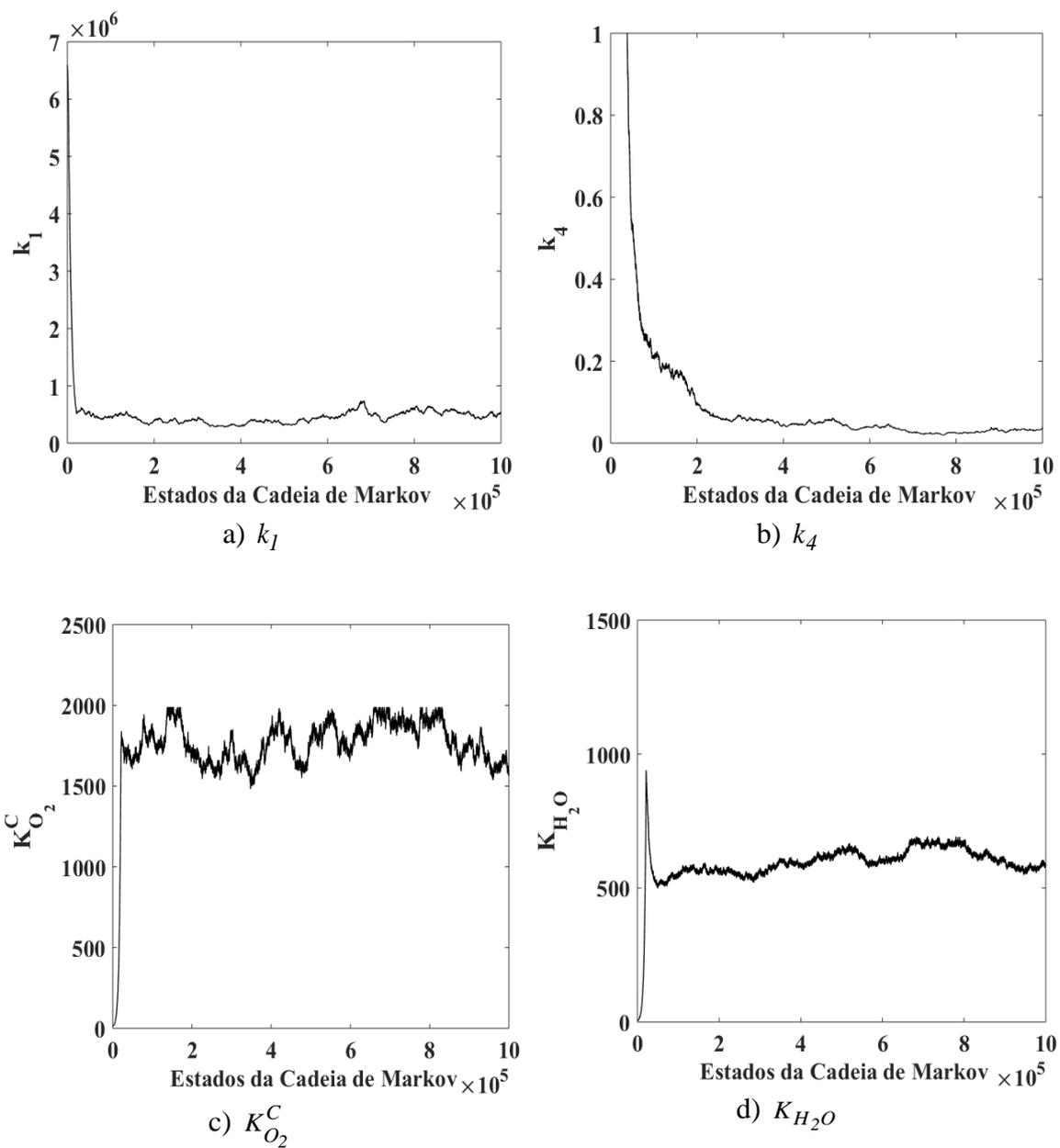


Figura III.6 – Cadeias de Markov para o Caso 6 ($T = 700^\circ\text{C}$).

III.7 – CASO 7

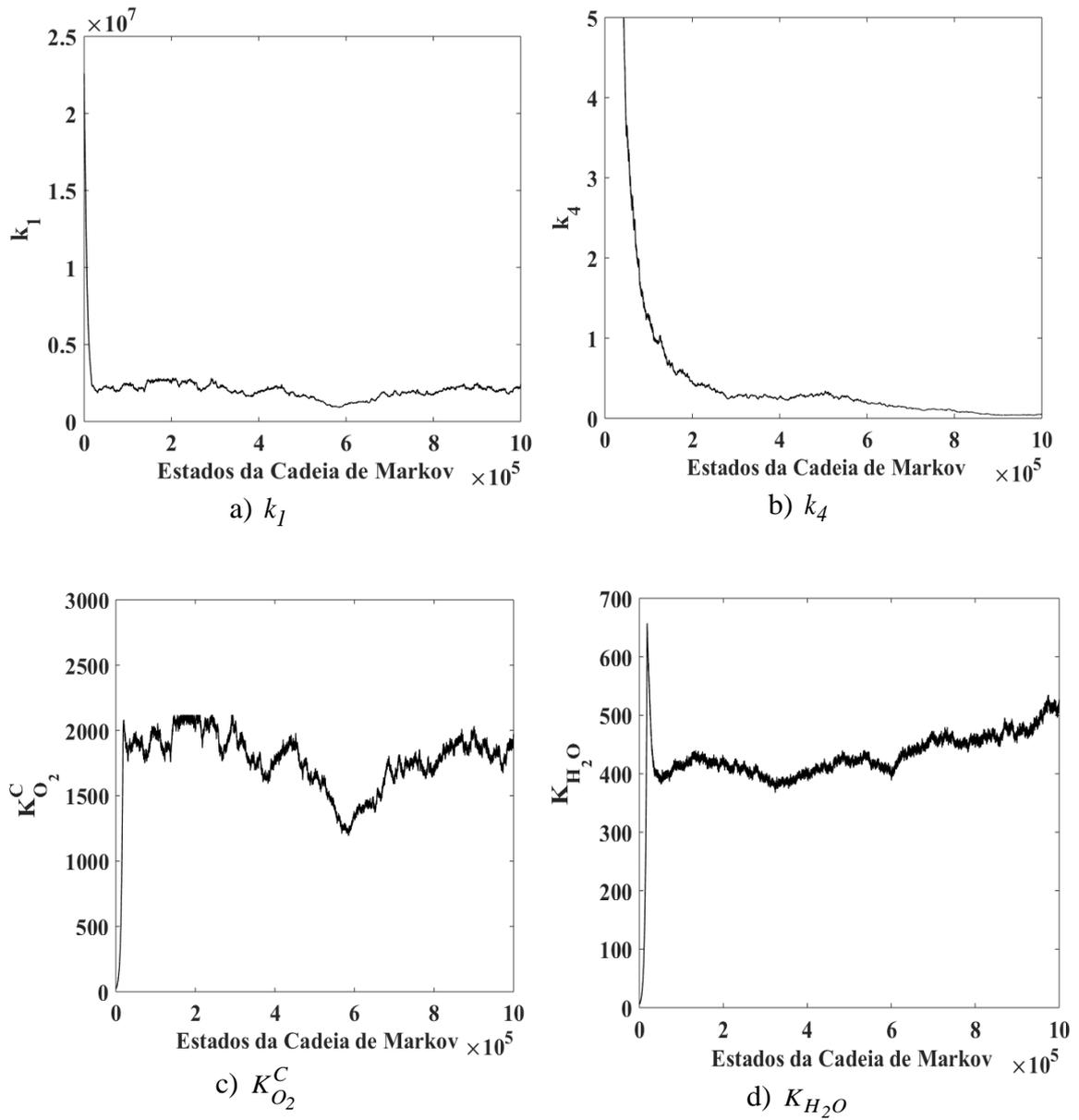


Figura III.7 – Cadeias de Markov para o Caso 7 ($T = 750^\circ\text{C}$).

III.8 – CASO 8

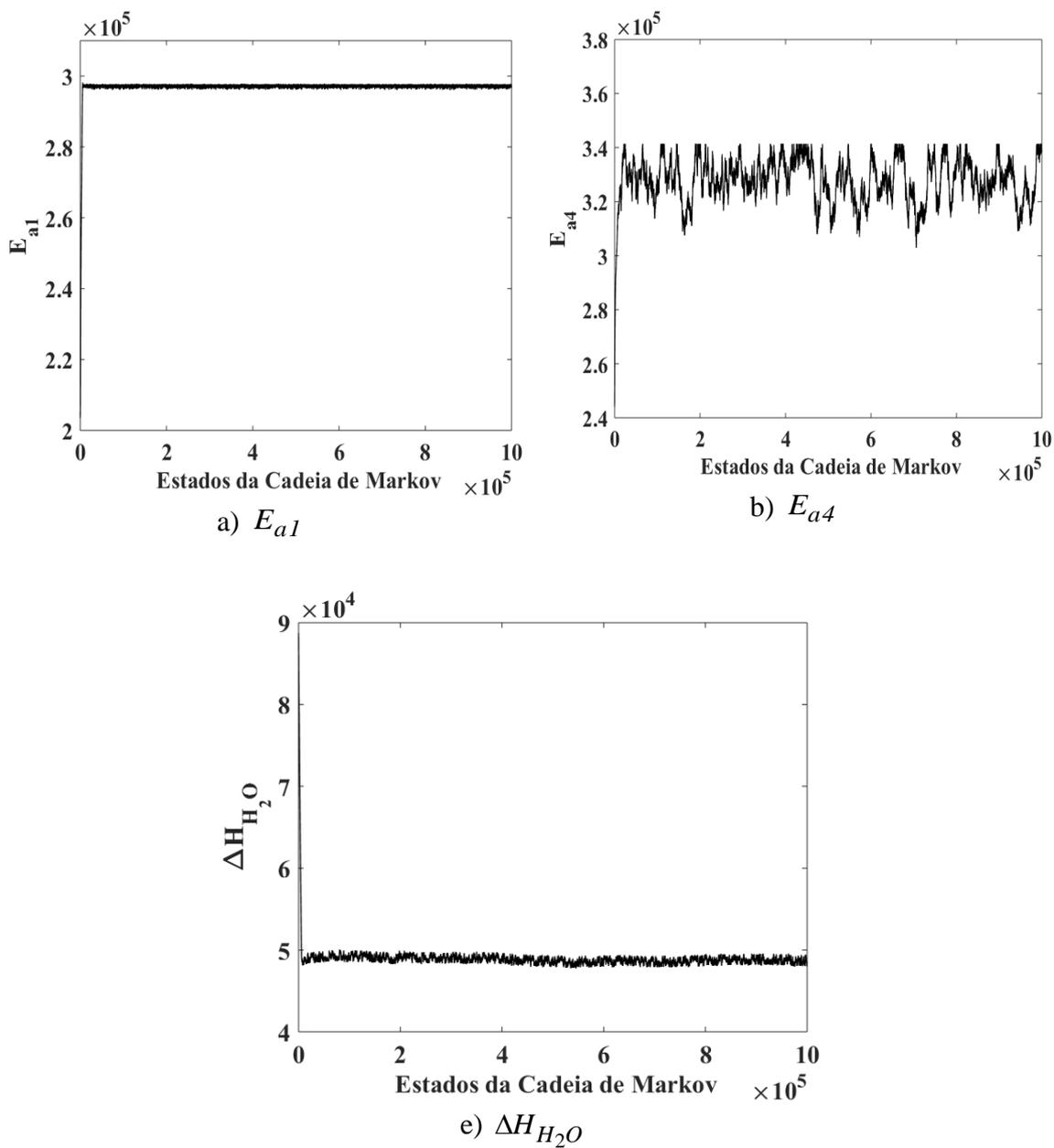


Figura III.8 – Cadeias de Markov para o Caso 8 ($T = 700^\circ\text{C}$).

III.9 – CASO 9

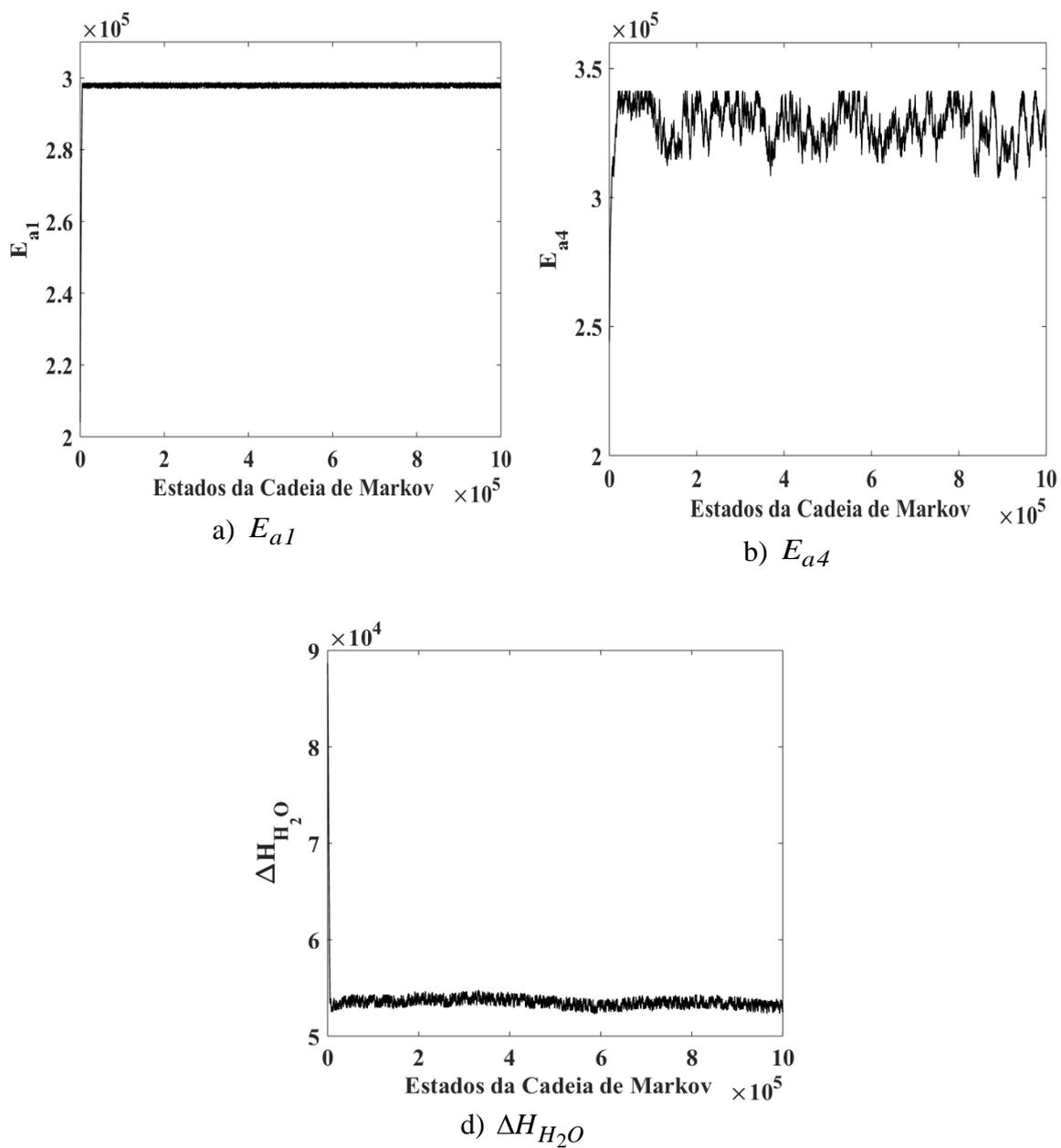


Figura III.9 – Cadeias de Markov para o Caso 9 ($T = 750^\circ\text{C}$).

III.10 – CASO 10

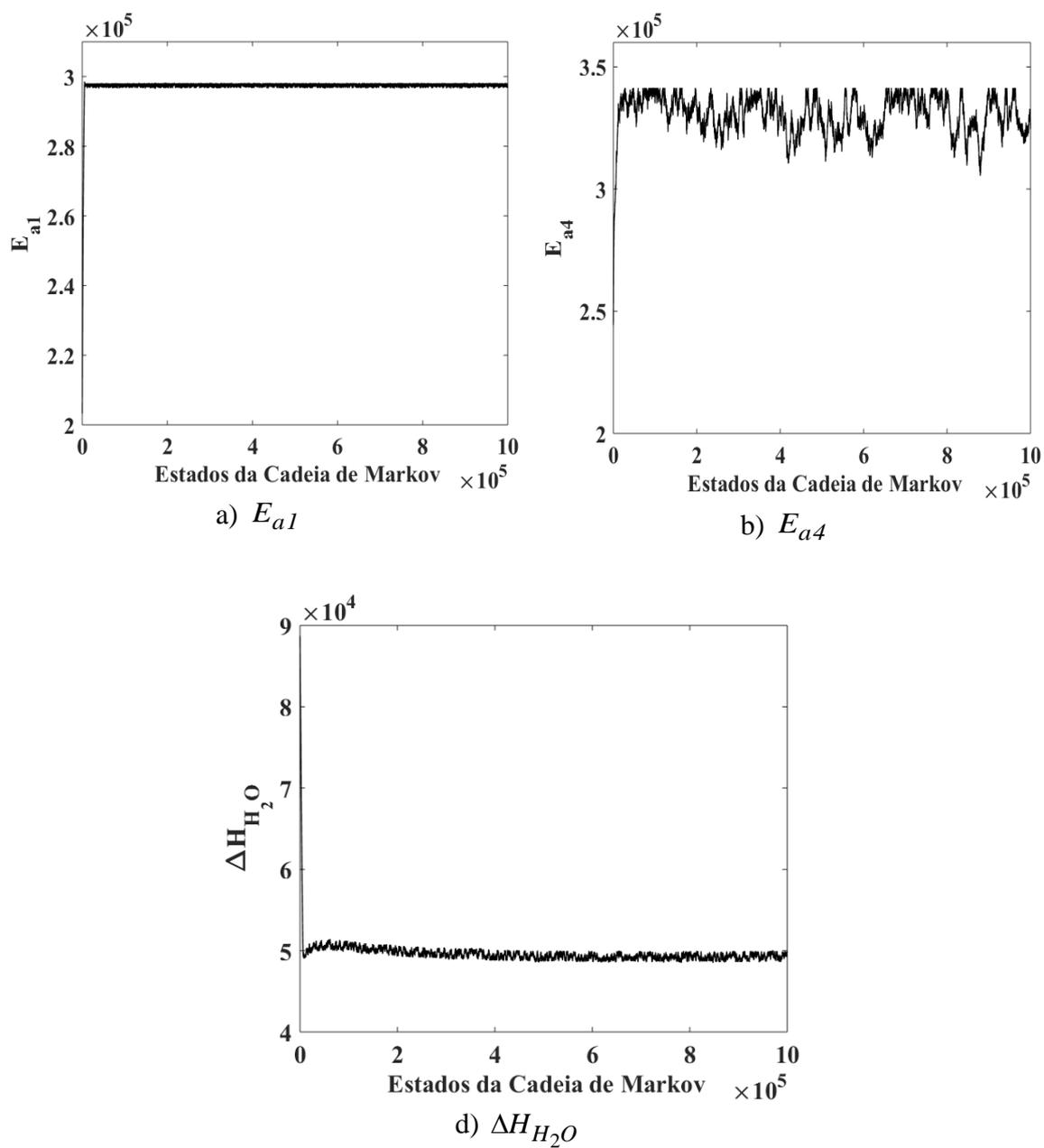


Figura III.10 – Cadeias de Markov para o Caso 10 ($T = 700^\circ$ e 750°C).