



## **APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV NA ESTIMATIVA DE PARÂMETROS DE UM MODELO CINÉTICO DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO**

PABLO J. V. SILVA<sup>1</sup>, AMANDA V. L. FERREIRA<sup>1</sup>, MAILSON B. VILHENA<sup>2</sup>, CARLOS H. R. MOURA<sup>2</sup>, BERILO C. M. JUNIOR<sup>2</sup>, JOSIEL L. FERREIRA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

\*e-mail: jlobato@ufpa.br

**RESUMO** - 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 sua oxidação parcial em um leito catalítico. Neste trabalho apresentou-se uma breve abordagem desse fenômeno além do mecanismo reacional onde foram apresentadas as principais reações utilizadas junto com uma modelagem cinética presente na literatura. O modelo foi avaliado na temperatura de 1023K, sendo realizada uma análise de sensibilidade de todos os parâmetros, dos quais foram testados a dependência linear e escolhidos os parâmetros referentes à energia de ativação,  $E_{a1}$  e  $E_{a2}$ . Na sequência foram geradas medidas simuladas e a estimativa desses parâmetros foi realizada através do Método de Monte Carlos via Cadeia de Markov com algoritmo de Metropolis-Hastings. Os resultados das estimativas foram comparados com dados disponíveis na literatura e observou-se um erro relativo dos parâmetros menor que 0,04% em relação à referência.

### **INTRODUÇÃO**

Embora o consumo de energias renováveis venha aumentando, a utilização do gás natural continua sendo atraente devido à grandes reservas mundiais e principalmente para apoiar o aumento do consumo de energia nas economias asiáticas em desenvolvimento (U.S. Energy Information Administration, 2021). Além do metano o gás natural também é constituído de etano, propano, butano, nitrogênio e dióxido de carbono (Karavalakis *et al.*, 2013). Após algumas décadas de especulação sobre as fontes energéticas adequadas para o futuro, ele surge como a melhor alternativa para realizar de forma ordenada e segura a transição da sociedade industrial atual para uma nova sociedade tecnológica e ecológica.

O esgotamento das reservas de petróleo tem acelerado novas pesquisas para obtenção de energias renováveis, entre elas o hidrogênio (Adames *et al.*, 2021). Embora o hidrogênio

possa ser produzido a partir de energias renováveis ele também pode ser produzido a partir do gás natural por diversas formas, tais como: reação de reforma a vapor, reforma com dióxido de carbono, oxidação parcial, reforma autotérmica ou pela decomposição catalítica do metano.

O processo de reforma autotérmica é uma alternativa para produção de hidrogênio que consiste em uma combinação entre os processos de reforma a vapor e reforma oxidativa ou oxidação parcial. Esse é um processo autônomo em que a conversão de hidrocarbonetos é realizada em um único reator (Chaubey *et al.*, 2013). Utiliza um catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e  $O_2$ .

Dessa forma, o presente trabalho se propõe estudar, do ponto de vista da modelagem cinética, o processo de reforma autotérmica do metano para produção de hidrogênio. Realizar a revisão da literatura dos

diferentes modelos cinéticos utilizados e desenvolver um código computacional para obter uma solução direta do problema. Em seguida, realizar a análise de sensibilidade para avaliar a magnitude e dependência linear entre os parâmetros para então realizar a estimar através do Método de Monte Carlos via Cadeia de Markov (MCMC).

## METODOLOGIA

### Mecanismo Reacional

A modelagem da termodinâmica para a reforma autotérmica do metano se faz necessária para avaliar o efeito das condições operacionais sobre o equilíbrio químico, uma vez que a cinética química é limitada pelas condições de equilíbrio. Utilizou-se no presente trabalho um modelo da literatura, apresentado

por Souza *et al.* (2011), no qual as temperaturas de trabalho foram 1023K, 1073K e 1123K.

Alguns modelos cinéticos utilizados na literatura são apresentados na Tabela 1. A Equação 1 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 a 4 foram adotadas por Xu e Froment (1989). As Equações 5 e 6 foram utilizadas no trabalho de Jin *et al.* (2000). A Equação 7 vem de Groote e Froment (1996) e a Equação 8 de Tottrup (1976). Nas Equações 2 a 4 aparece o termo  $Q_r$ , que é dado pela Equação 9 e representa a adsorção de todos os componentes na superfície do catalisador.

Tabela 1: Principais modelos cinéticos utilizados no processo de reforma autotérmica.

Reação	Modelo cinético
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$R_1 = \frac{k_1 p_{CH_4} (p_{O_2})^{1/2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C (p_{O_2})^{1/2}\right)^2} \quad (1)$
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{2,5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_e^2} \right) \times \frac{1}{Q_r^2} \quad (2)$
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$R_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}} \left( p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_e^3} \right) \times \frac{1}{Q_r^2} \quad (3)$
$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	$R_4 = \frac{k_4}{p_{H_2}^{3,5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_e^4} \right) \times \frac{1}{Q_r^2} \quad (4)$
$CH_4 + (1/2)O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	$R_5 = \frac{k_5 p_{CH_4} (p_{O_2})^2}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C (p_{O_2})^2\right)^2} \quad (5)$
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$R_6 = k_6 \left( p_{CH_4} p_{CO_2} - \frac{p_{CO}^2 p_{H_2}^2}{K_e^6} \right) \quad (6)$
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	$R_7 = k_7 \left( p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^2}{K_e^7} \right) \times \frac{1}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2} \quad (7)$
$2CO \rightarrow C + CO_2$	$R_8 = \frac{k_8 p_{CO}}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^2} \quad (8)$
	$Q_r = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (9)$

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.

O diagrama das reações propostas por Souza *et al.* (2011) é mostrado na Figura 1. Nele é apresentado todas as reações que acontecem na produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica.

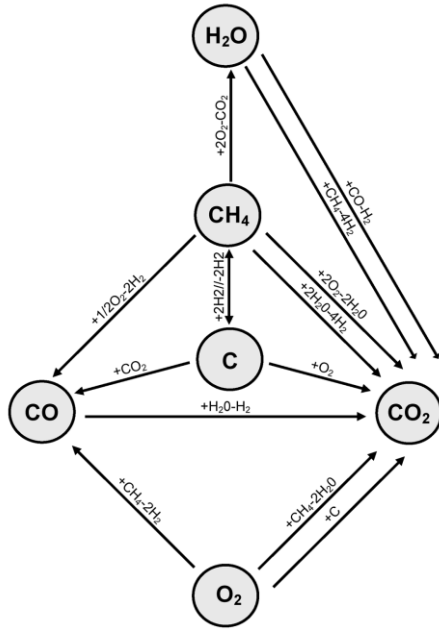


Figura 1: Diagrama das Reações Propostas.  
Fonte: Souza *et al.* (2011).

## Modelagem Matemática

Para a determinação dos termos cinéticos do mecanismo reacional para a reforma autotérmica, será utilizado um modelo de balanço de massa em um reator tubular, com fluxo pistonado e operando em estado estacionário.

Para um componente  $i$  do processo, com concentração molar  $C_i$  (mol/m<sup>3</sup>) ou pressão parcial  $p_i$  (bar), operando com taxa de reação  $R_i$  (mol.kg<sup>-1</sup>cat.s<sup>-1</sup>), obtém-se a seguinte equação de balanço:

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_i}{d\tau} + R_i = 0 \quad (10)$$

Tendo-se o tempo espacial de contato fluido-sólido,  $\tau$  (kg<sub>cat</sub>.s/m<sup>3</sup>), formula-se um sistema de equações para os reagentes e produtos envolvidos na operação, considerando a condição de contorno seguinte: na entrada do leito ( $z=0$ ), segue-se que a  $m_{cat} = 0$  (massa do catalisador), ou  $\tau = 0$ , para fins de solução da equação de balanço, quando então  $p_i = p_{i0}$  para os reagentes e  $p_i = 0$  para os produtos.

Os modelos cinéticos utilizados no presente trabalho são apresentados na Tabela 2. Cada equação representa uma reação dentre as seis mais relevantes para o processo e que foram utilizadas para a formulação do modelo.

Tabela 2: Modelos cinéticos utilizados no processo por Souza *et al.* (2011).

Reação	Modelo cinético
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	$r_1 = k_1 \frac{K_{CH_4}^{Comb} p_{CH_4} (K_{O_2} p_{O_2})^2}{\left(1 + K_{CH_4}^{Comb} p_{CH_4} + (K_{O_2} p_{O_2})^2\right)^2}$ (11)
$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	$r_2 = k_2 \frac{\left(\frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^{3,5}}\right)}{\left(1 + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2}$ (12)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$r_3 = k_3 p_{H_2} p_{CO_2}$ (13)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$r_4 = k_4 p_{O_2}$ (14)
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	$r_5 = k_5 \frac{K_{CH_4} p_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} p_{CH_4}}$ (15)
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$r_6 = k_6 p_{CO_2}^{0,5}$ (16)

Tanto os parâmetros cinéticos quanto as constantes de adsorção podem ser facilmente encontrados no trabalho de Souza *et al.* (2011), ressaltando que não há constantes de equilíbrio envolvidas nas reações, pois como os autores consideraram um número elevado de reações no mecanismo, logo a complexidade do modelo seria muito maior caso fosse considerada a reversibilidade, sobretudo na quantidade de parâmetros a serem estimados. A taxa de consumo ou formação de cada espécie (Equações 17 a 22) foi obtida com base nas reações dadas pela Tabela 2, sendo determinada pela soma das taxas de reação dessas espécies em todas as reações.

$$R_{CH_4} = -r_1 - r_2 - r_5 \quad (17)$$

$$R_{O_2} = -\frac{1}{2}r_1 - r_4 \quad (18)$$

$$R_{H_2O} = -2r_2 - r_3 \quad (19)$$

$$R_{H_2} = 2r_1 + 4r_2 + r_3 + 2r_5 \quad (20)$$

$$R_{CO} = r_1 - r_3 + 2r_6 \quad (21)$$

$$R_{CO_2} = r_2 + r_3 + r_4 - r_6 \quad (22)$$

De acordo com as reações apresentadas nas Equações 17 a 22, a partir da substituição dos modelos cinéticos conforme a Tabela 2, tem-se o modelo utilizado. O modelo composto pelas Equações 23 a 28 apresenta como resultados as variações de pressões das 6 variáveis de estado em relação ao tempo espacial.

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_{CH_4}}{d\tau} - r_1 - r_2 - r_5 = 0 \quad (23)$$

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_{O_2}}{d\tau} - \frac{1}{2}r_1 - r_4 = 0 \quad (24)$$

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_{H_2O}}{d\tau} - 2r_2 - r_3 = 0 \quad (25)$$

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_{H_2}}{d\tau} + 2r_1 + 4r_2 + r_3 + 2r_5 = 0 \quad (26)$$

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_{CO}}{d\tau} + r_1 - r_3 + 2r_6 = 0 \quad (27)$$

$$-\frac{1}{RT} \frac{dp_{CO_2}}{d\tau} + r_2 + r_3 + r_4 - r_6 = 0 \quad (28)$$

As condições iniciais para  $\tau = 0$  são:

$$p_{CH_4} = 0,147 \text{ bar}; \quad p_{O_2} = 2,85 \times 10^{-2} \text{ bar} \quad (29,30)$$

$$p_{H_2O} = 0,263 \text{ bar}; \quad p_{H_2} = 1,36 \times 10^{-3} \text{ bar} \quad (31,32)$$

$$p_{CO} = 0; \quad p_{CO_2} = 0 \quad (33,34)$$

Para  $\tau = 0$ , o valor real da pressão de hidrogênio é igual zero, porém, no modelo utilizado, o valor atribuído é pequeno e diferente de zero para que não ocorra erro de divisões por zero no programa.

## ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade é uma etapa muito importante na decisão de quais parâmetros escolher para estimar. O coeficiente de sensibilidade  $X_{ij}$  definido na Equação 35 é uma medida da sensibilidade das variáveis de estado com relação às variações no parâmetro  $P_i$  do modelo (Ferreira, 2019).

$$X_{ij} = \frac{\partial p_i}{\partial P_j} \quad (35)$$

Pequenos valores de magnitude de  $X_{ij}$  indicam que grandes variações em  $P_j$  resultarão em pequenas mudanças na pressão  $p_i$ , o que na prática significa que a estimativa desse parâmetro pode ser extremamente difícil, basicamente porque um mesmo valor de pressão pode ser obtido para uma grande faixa de valores de  $P_i$  (Özisik e Orlande, 2000). Em problemas que envolvem parâmetros com diferentes ordens de magnitude, é comum utilizar a análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos, conforme a Equação 36 (Beck *et al.*, 1985; Özisik e Orlande, 2000):

$$J_{ij} = P_j \frac{\partial p_i}{\partial P_j} \quad (36)$$

Percebe-se na Equação 36, que o coeficiente de sensibilidade reduzido tem a mesma unidade que a variável de estado, o que possibilita identificar de forma adequada as magnitudes dos coeficientes de sensibilidade e as eventuais dependências lineares entre os parâmetros estimados (Viegas, 2019). Para a análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos utilizou-se a aproximação por diferenças finitas centradas. A Equação 37 apresenta a formulação expandida da equação.

$$J_{ij} = \frac{p_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \Delta P_j, \dots, P_{Np}) - p_i(P_1, P_2, \dots, P_j - \Delta P_j, \dots, P_{Np})}{2\Delta P} \quad (37)$$

Sendo  $N_p$  o número de parâmetros desconhecidos do modelo e  $\Delta P$  representa uma pequena variação que é aplicada no parâmetro de interesse, cujo valor utilizado no presente trabalho foi de  $10^{-4}$  a fim de se evitar o aparecimento de erros numéricos ou erros de aproximação que conforme testes, apareceram para  $\Delta P$  menores ou iguais que  $10^{-5}$ .

## ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

Na estimativa dos parâmetros foram utilizadas medidas simuladas geradas a partir de uma distribuição normal, de média igual a pressão dos componentes provenientes da solução exata e desvio padrão igual 3% em relação ao valor máximo de pressão de cada componente, conforme a Equação 38.

$$p_i^{simu} = p_i^{exat} + \sigma_{med}\delta \quad (38)$$

Sendo a solução exata  $p_i$  obtida do modelo direto com parâmetros conhecidos,  $\sigma_{med}$  o desvio padrão das medidas e  $\delta$  uma variável aleatória com distribuição normal, média zero e desvio padrão unitário.

## Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC)

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov é uma versão iterativa dos métodos de Monte Carlo tradicionais, o intuito é 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 (Cotta, 2009). Devido ao seu modo de usar, que permite inclusive o tratamento de distribuições a posteriori não-analíticas, este método foi utilizado neste trabalho.

Para que a distribuição convirja a se tornar estacionária, os métodos MCMC exigem que a cadeia satisfaça três importantes propriedades (Gilks *et al.*, 1996; Mignon e Gamerman, 1999), a cadeia deve ser homogênea, irreduzível e aperiódica. Vale ressaltar que os valores iniciais (chute) influenciam bastante no comportamento da cadeia, sendo assim não se deve escolher um número de iterações pequeno, visto que as iterações iniciais são sempre descartadas, pois representam as amostras de aquecimento, onde

o valor do parâmetro ainda está oscilando muito.

O método frequentemente utilizado para analisar os estados de aquecimento 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 utilizado no presente trabalho será o de Metropolis-Hastings (Hastings, 1970).

## MCMC com Algoritmo de Metropolis-Hastings

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

Primeiramente, o contador de iterações é iniciado com cadeia  $i = 0$  e arbitra-se um valor inicial  $P^{(0)}$ , em seguida gera-se um candidato  $P^*$  da distribuição  $p(P^*|P^{(i)})$  conforme equação a seguir:

$$P^* = P^{(i)}(1 + w\varepsilon) \quad (39)$$

Em que  $\varepsilon$  é uma variável aleatória gerada de uma distribuição gaussiana com média zero e desvio padrão unitário e  $w$  é o passo de procura. A seguir é calculada a probabilidade de aceitação  $\alpha(P^{(i)}|P^*)$  do valor candidato pela Equação 40:

$$\alpha(P^{(i)}|P^*) = \min \left[ 1, \frac{\pi(P^*|Y)p(P^{(i)}|P^*)}{\pi(P^{(i)}|Y)p(P^*|P^{(i)})} \right] \quad (40)$$

Gera-se uma amostra aleatória auxiliar de uma distribuição uniforme:  $u \sim U(0,1)$ , se  $u \leq \alpha(P^{(i)}|P^*)$ , aceita-se o novo valor e faz-se  $P^{(i+1)} = P^*$ . Caso contrário faz-se  $P^{(i+1)} = P^{(i)}$ . Por fim, incrementa-se o contador de  $i$  para  $i+1$  e volta-se a gerar um candidato  $P^*$ . Para melhor estimar os parâmetros pelo método MCMC,

deve-se atentar ao valor do passo de procura  $w$ , 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  $w$  for 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 e que foi utilizada aqui é monitorar as iterações que são subsequentemente aceitas. A taxa de aceitação pode ser controlada pela escolha da distribuição da proposta  $p(P^* | P^{(i)})$ . Para isso, deve-se fazer uma análise da evolução da cadeia de Markov (Gilks *et al.*, 1996).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise dos Coeficientes de Sensibilidade

Neste trabalho, o grande número de parâmetros fez com que fosse necessária uma análise de sensibilidade na tentativa de simplificar as estimativas posteriores, visto que além de uma compreensão mais detalhada da influência destes nas variáveis de estado, é possível identificar quais são os parâmetros mais relevantes para o processo.

Como mencionado anteriormente, a análise foi feita para a temperatura de 1023K e avaliada a magnitude de todos os parâmetros para cada variável de estado. Nas Figuras 2 a 7 são apresentadas as análises de sensibilidade para os parâmetros mais sensíveis para cada variável de estado.

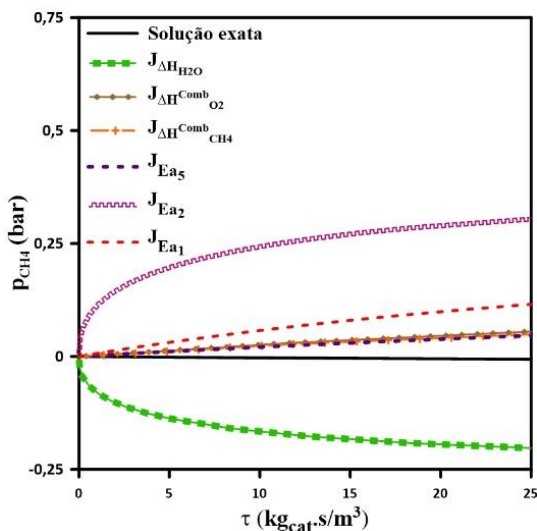


Figura 2: Parâmetros mais sensíveis para o  $\text{CH}_4$ .

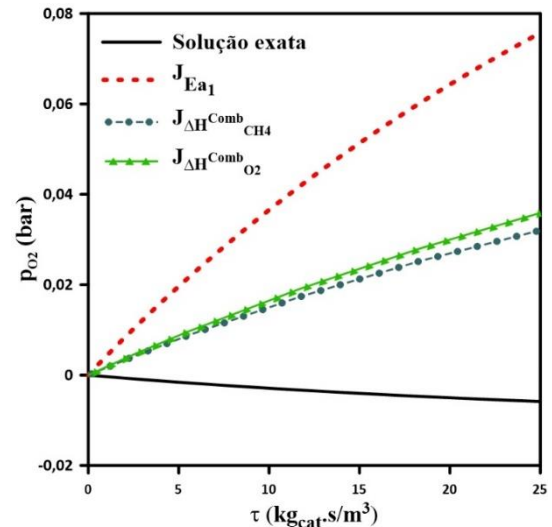


Figura 3: Parâmetros mais sensíveis para o  $\text{O}_2$ .

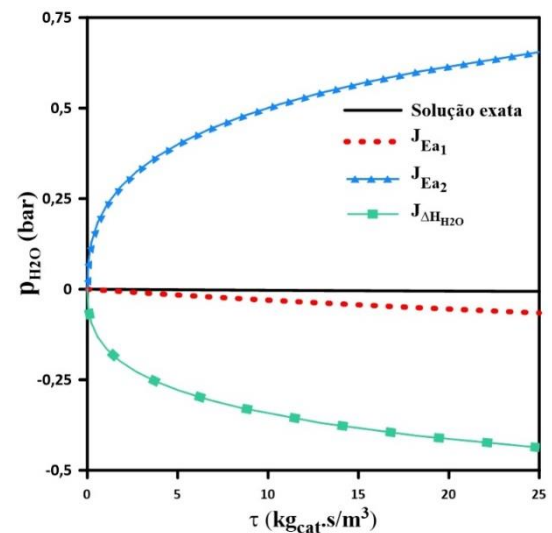


Figura 4: Parâmetros mais sensíveis para a  $\text{H}_2\text{O}$ .

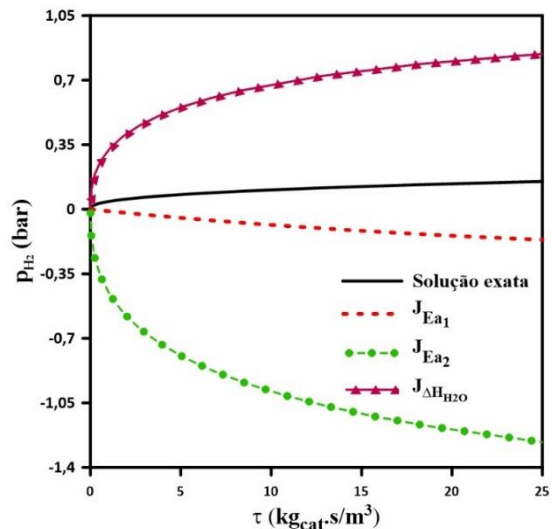


Figura 5: Parâmetros mais sensíveis para o  $\text{H}_2$ .

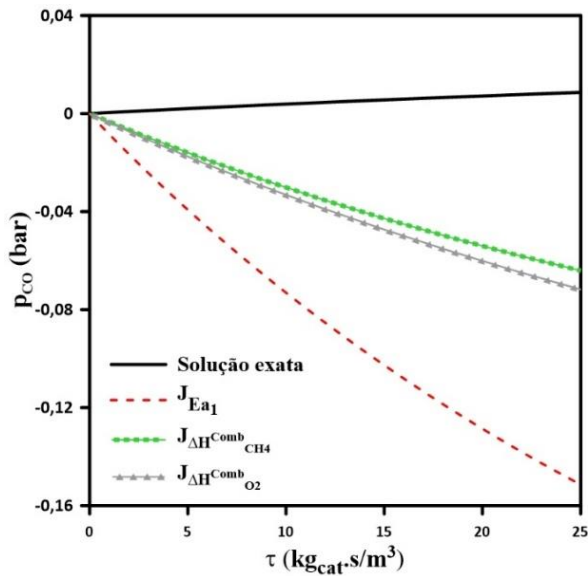


Figura 6: Parâmetros mais sensíveis para o CO.

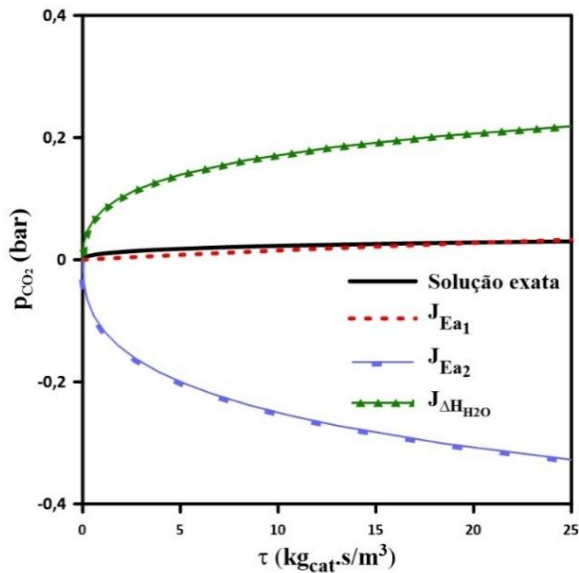


Figura 7: Parâmetros mais sensíveis para o CO<sub>2</sub>.

Os parâmetros estudados incluem os fatores pré-exponenciais cinéticos, de adsorção, combustão, suas respectivas energias de ativação, entalpias e entalpias de combustão, totalizando 20 parâmetros. Na análise das Figuras 2 a 7 apenas os parâmetros com maior sensibilidade são apresentados. Existem alguns parâmetros que apresentam perfis similares, caracterizando uma possível dependência linear. Entre eles, os principais a serem observados são os grupos Ea<sub>2</sub> e ΔH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> com Ea<sub>1</sub>, Ea<sub>5</sub>, ΔH<sub>CH<sub>4</sub></sub><sup>Comb</sup>, ΔH<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>Comb</sup>.

As Figuras 8 a 13, apresentam as análises de dependência linear para todas as variáveis de

estado, e é observado cada gráfico para identificação de possíveis dependências lineares.

As Figuras 8 e 9 apresentam as análises para o CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, respectivamente.

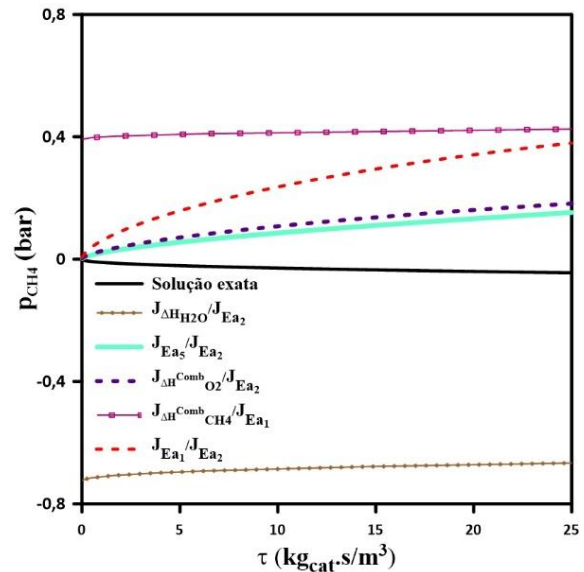


Figura 8: Dependência linear para o CH<sub>4</sub>.

Para o CH<sub>4</sub>, na Figura 8, é observado que Ea<sub>2</sub> e Ea<sub>1</sub> são linearmente independentes, porém o par Ea<sub>2</sub>, ΔH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> é linearmente dependente assim como o conjunto Ea<sub>1</sub>, Ea<sub>5</sub>, ΔH<sub>CH<sub>4</sub></sub><sup>Comb</sup>, ΔH<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>Comb</sup>. A escolha dos parâmetros Ea<sub>1</sub> e Ea<sub>2</sub> para posterior estimativa se dá pelo fato de terem elevada magnitude em comparação aos seus dependentes lineares.

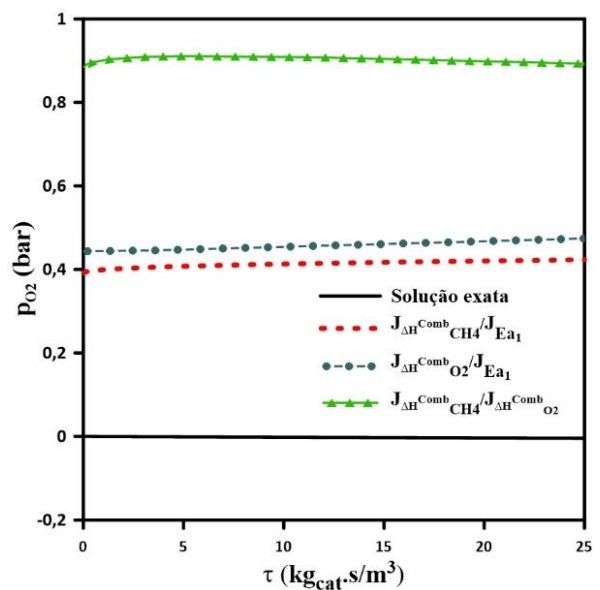


Figura 9: Dependência linear para o O<sub>2</sub>.

Para o  $O_2$  na Figura 9, nota-se que os três parâmetros analisados são linearmente dependentes entre si, logo apenas um parâmetro é escolhido, neste caso, o parâmetro  $E_{a1}$  por ter maior magnitude, como observado na Figura 3.

As Figuras 10 e 11 apresentam as análises para a  $H_2O$  e  $H_2$  respectivamente.

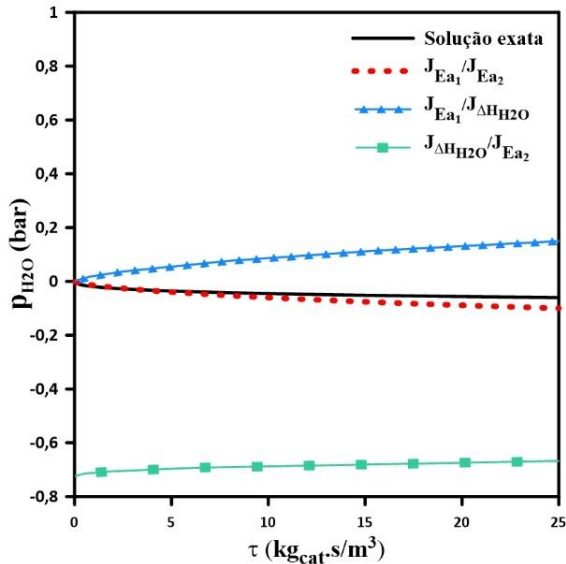


Figura 10: Dependência linear para o  $H_2O$ .

Para a  $H_2O$  na Figura 10 nota-se que  $E_{a1}$  e  $\Delta H_{H_2O}$  não são linearmente independentes, porém,  $E_{a2}$  e  $\Delta H_{H_2O}$  são linearmente dependentes entre si. Nesta análise, o parâmetro  $E_{a2}$  é escolhido por ter maior magnitude, como observado na Figura 4. Apesar do parâmetro  $E_{a1}$  possuir baixa magnitude para a  $H_2O$  ele será estimado por ser altamente sensível em outras variáveis de estado.

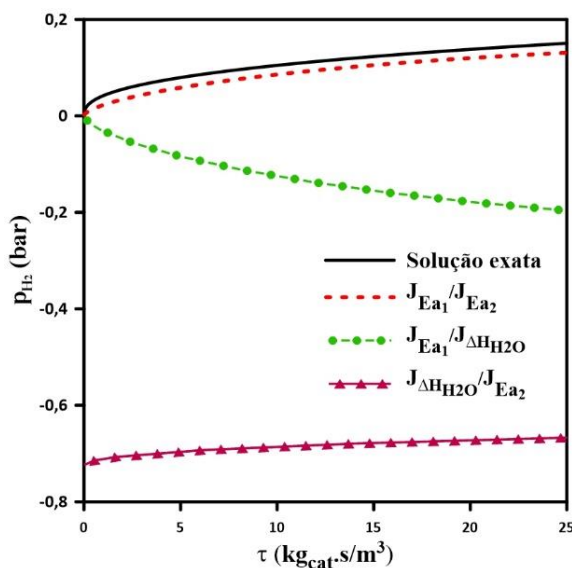


Figura 11: Dependência linear para o  $H_2$ .

Para o  $H_2$  na Figura 11, o gráfico mais simples mostra que  $E_{a2}$  e  $\Delta H_{H_2O}$  são novamente linearmente dependentes, ou seja, é necessário apenas que um deles não seja dependente da  $E_{a1}$  para que o outro não seja, o que também é comprovado, tem-se então a escolha da  $E_{a1}$  pelo fato de ser independente dos outros 2 parâmetros e a escolha da  $E_{a2}$  devido à alta magnitude.

As Figuras 12 e 13 apresentam as análises para o  $CO$  e  $CO_2$  respectivamente.

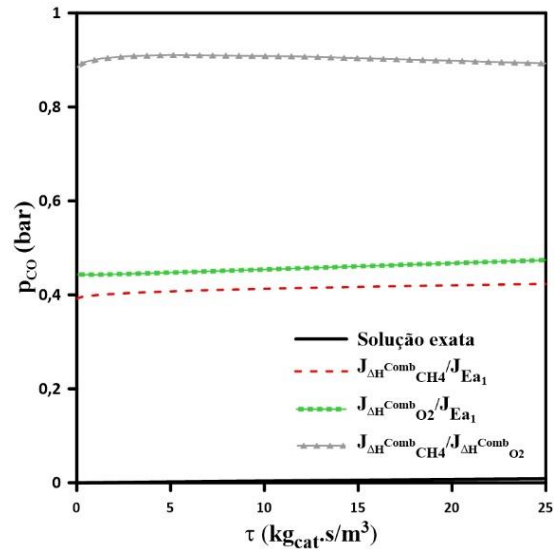


Figura 12: Dependência linear para o  $CO$ .

Para o  $CO$  na Figura 12 observou-se novamente que o parâmetro  $E_{a1}$  é linearmente dependente dos parâmetros  $\Delta H_{CH_4}^{Comb}$  e  $\Delta H_{O_2}^{Comb}$ . A escolha do parâmetro  $E_{a1}$  se dá pela alta magnitude dele em relação aos seus dependentes, como constatou-se na Figura 6.

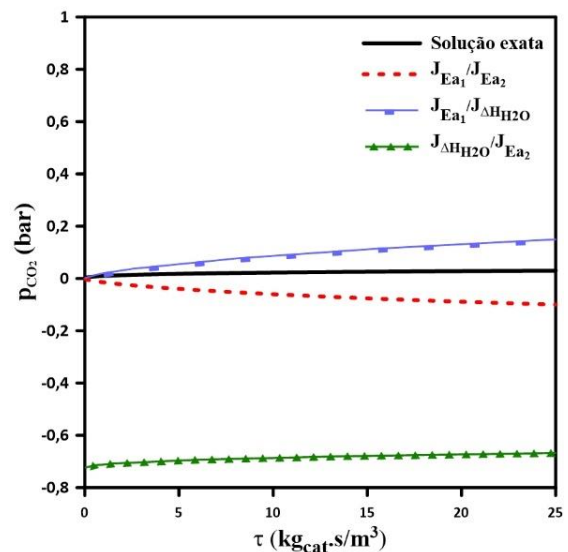


Figura 13: Dependência linear para o  $CO_2$ .



Para o  $\text{CO}_2$  na Figura 13, observa-se que a dependência linear depende entre  $E_{a2}$  e  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ , e que não apresentam dependência com  $E_{a1}$ . Assim, também pode-se justificar a escolha de  $E_{a1}$  e  $E_{a2}$ , este último por possuir maior magnitude em relação ao  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$  como notado na Figura 7.

### Medidas Simuladas e Solução Estimada

Uma amostragem com 50 medidas foi gerada inicialmente, com distribuição normal, com média igual a pressão dos componentes provenientes da solução exata de Souza *et al.* (2011) e desvio padrão igual 3% em relação ao valor máximo de pressão de cada componente. A solução exata é obtida partir da solução do modelo direto com todos os parâmetros de entrada do referido artigo. Nas Figuras 14 a 19 tem-se os resultados para as medidas simuladas das pressões parciais dos componentes, juntamente com as médias da solução estimada e  $\pm$  o seu desvio padrão. Na geração desses resultados foram considerados 5000 estados na solução do problema direto e foi desprezado o período de aquecimento, período no qual as cadeias de Markov ainda não alcançaram a convergência, o que será analisado posteriormente. No desenvolvimento do programa computacional foram inseridas condições para que não houvessem valores negativos nas medidas simuladas.

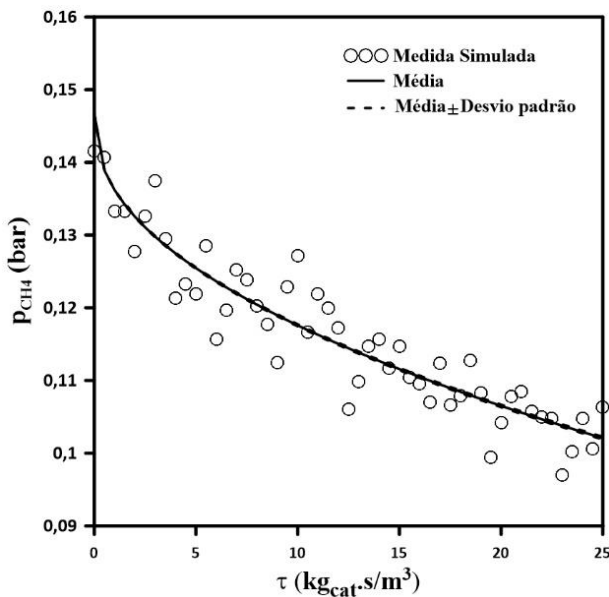


Figura 14: Medidas simuladas com desvio de 3% e estimada para o  $\text{CH}_4$ .

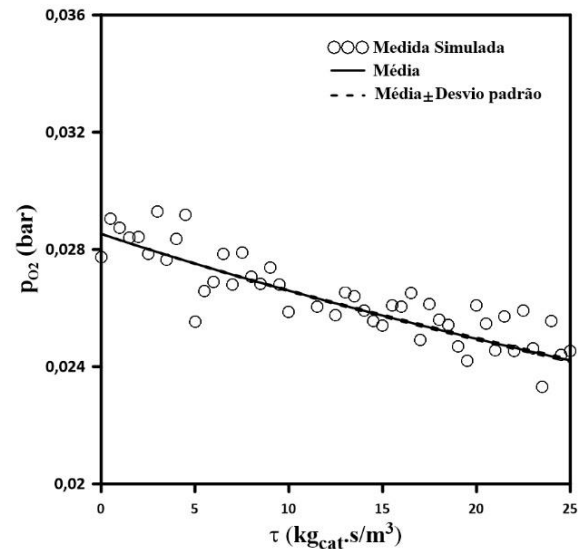


Figura 15: Medidas simuladas com desvio de 3% e estimada para o  $\text{O}_2$ .

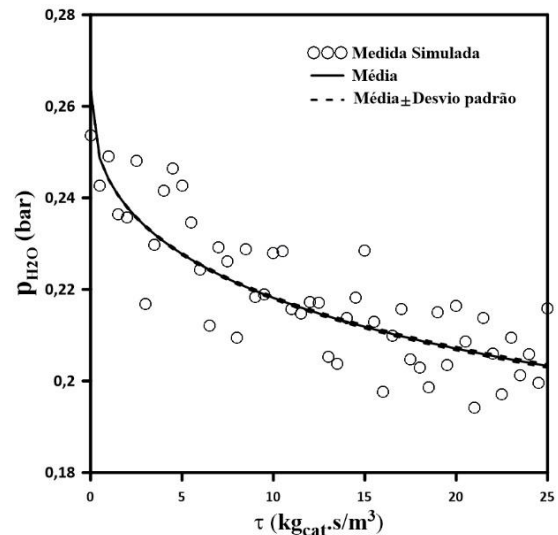


Figura 16: Medidas simuladas com desvio de 3% e estimada para a  $\text{H}_2\text{O}$ .

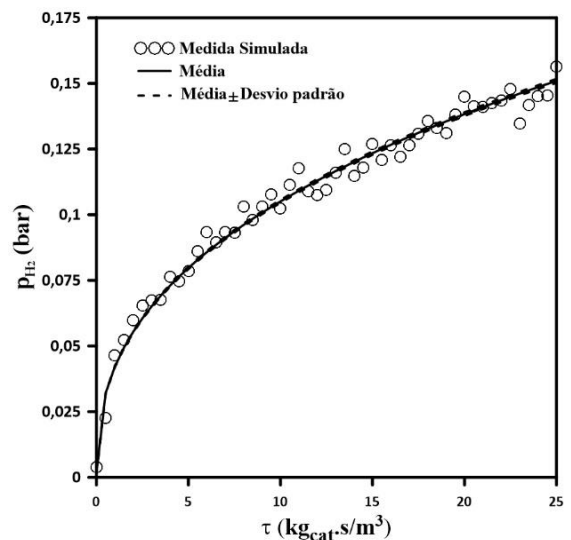


Figura 17: Medidas simuladas com desvio de 3% e estimada para o  $\text{H}_2$ .

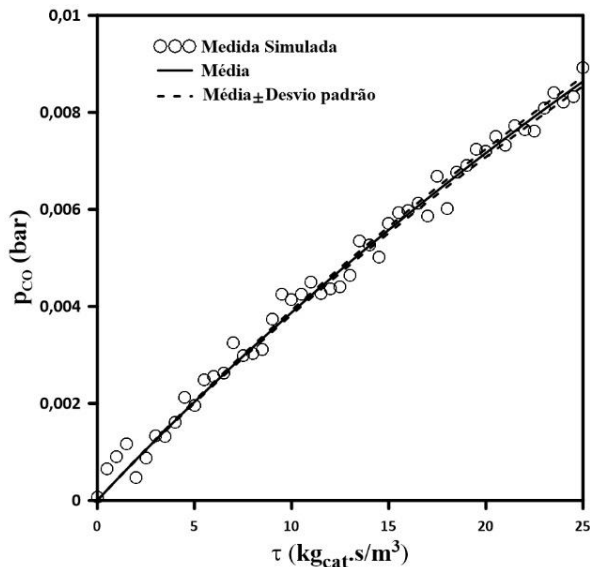


Figura 18: Medidas simuladas com desvio de 3% e estimada para o CO.

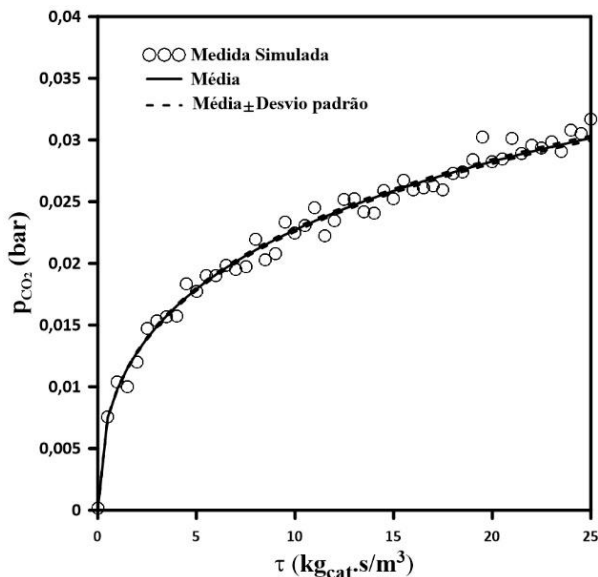


Figura 19: Medidas simuladas com desvio de 3% e estimada para o CO<sub>2</sub>.

De posse das medidas simuladas foi possível utilizar a técnica Bayesiana, Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov. Para a estimativa dos parâmetros  $E_{a1}$  e  $E_{a2}$  foi escolhido o desvio dos parâmetros de 10% para uma distribuição gaussiana. O chute inicial foi de 20% acima do valor de referência apresentados por Souza *et al.* (2011). Nota-se nas Figuras 14 a 19 que o código computacional desenvolvido foi capaz de recuperar de forma satisfatória as medidas simuladas geradas e o MCMC juntamente com o algoritmo de Metropolis-Hastings foram eficazes na estimativa. Os valores médios das pressões e

seus desvios padrão estão em excelente concordância com as medidas utilizadas.

### Estimativa dos Parâmetros

As Figuras 20 a 22 apresentam os gráficos de aceitação e as cadeias de Markov dos parâmetros  $E_{a1}$  e  $E_{a2}$ , respectivamente. Ao estimar os parâmetros com o método MCMC, um parâmetro de estudo foi o passo de procura e após a análise das cadeias de Markov o valor escolhido foi  $w=3 \times 10^{-4}$ , um valor aceitável para o trabalho, pois forneceu uma boa taxa de aceitação. Nota-se na Figura 20 que a aceitação dos parâmetros está em quase 50% e nas Figuras 21 e 22 observa-se que as cadeias convergiram em aproximadamente 3000 estados para o parâmetro  $E_{a1}$  e 1500 estados para o parâmetro  $E_{a2}$ .

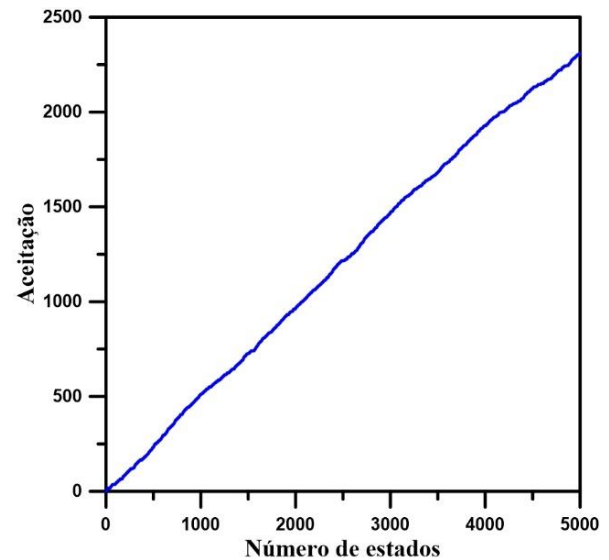


Figura 20: Taxa de aceitação das estimativas.

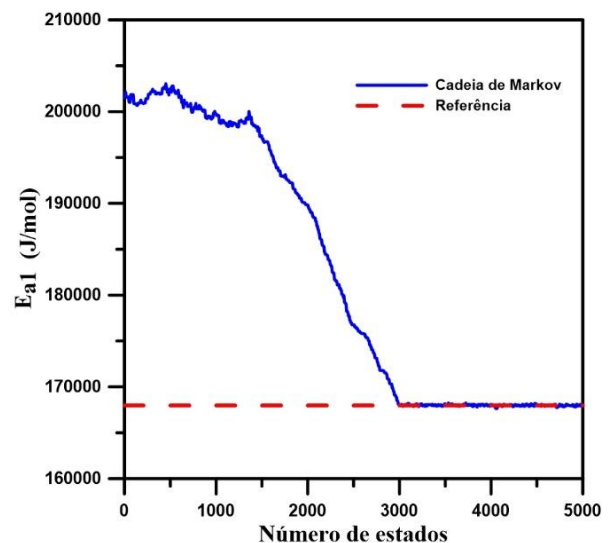


Figura 21: Cadeia de Markov para o parâmetro  $E_{a1}$ .

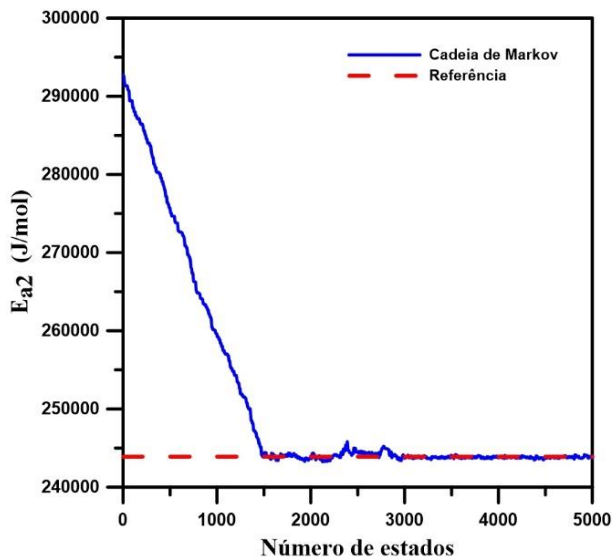


Figura 22: Cadeia de Markov para o parâmetro  $E_{a2}$ .

Por fim, foram desprezados os 3000 primeiros estados chamados de período de aquecimento, que é o número de estados necessário para o valor estimado começar a oscilar em torno de uma média. A Tabela 3 apresenta os valores estimados (média  $\pm$  desvio padrão) para cada parâmetro comparando com o valor de referência.

Tabela 3: Valores estimados para cada parâmetro (média  $\pm$  desvio padrão).

Parâmetros	Média $\pm$ desvio padrão	Referência
$E_{a1}$ (J/mol)	167.998,39 $\pm$ 85,761	167.970
$E_{a2}$ (J/mol)	243.822,19 $\pm$ 111,517	243.900

Os valores da Tabela 3 foram muito satisfatórios, uma vez que os dois parâmetros estão bem próximos da referência utilizada, com erros relativos dos valores médios dos parâmetros menores que 0,04% em relação à referência. A boa concordância das estimativas também foi corroborada com a análise gráfica anterior.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho foram utilizadas apenas medidas simuladas, visando avaliar a aplicação da metodologia proposta. Portanto, novos estudos devem ser realizados utilizando dados experimentais para uma nova estimativa dos

parâmetros, assim como o estudo nas outras temperaturas de trabalho. Foi realizada uma análise de sensibilidade, através dos coeficientes de sensibilidade reduzidos, para um modelo de reforma autotérmica do metano. Para a estimativa, foram analisadas a magnitude e dependência linear dos parâmetros. Os resultados obtidos pelo método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, utilizando o algoritmo Metropolis-Hastings, são bastante satisfatórios para a estimativa dos dois parâmetros escolhidos no modelo de reforma autotérmica do metano para a temperatura de operação escolhida. As Cadeias de Markov atingiram o equilíbrio total em aproximadamente 3000 iterações e os parâmetros obtidos apresentam erros relativos inferiores a 0,04% em relação à referência.

## NOMENCLATURA

$E_{ai}$	Energia de ativação (J/mol)
$J_{ij}$	Coefficiente de sensibilidade reduzido (bar)
$k_i$	Constante cinética (dimensão variável)
$K_i$	Constante de adsorção (dimensão variável)
$K_i^{Comb}$	Constante de combustão (dimensão variável)
$K_{e_i}$	Constante de equilíbrio (-)
$m_{cat}$	Massa de catalisador (kg)
$p_i$	Pressão dos componentes (bar)
$P$	Vetor de parâmetros
$R$	Constante universal dos gases (J/mol K)
$R_i$	Taxa de reação ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$w$	Passo de procura (-)
$X_{ij}$	Coefficiente de sensibilidade (dimensão variável)
$\Delta H_i$	Entalpia (J/mol)
$\Delta H_i^{Comb}$	Entalpia de combustão (J/mol)
$\tau$	Tempo espacial de contato ( $\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{m}^3$ )

## REFERÊNCIAS

ADAMES, L. V., PIRES, L. O., ADORNO, M. Â. T., MAINTINGUER, S. I. (2021), Produção de Hidrogênio em Reator Anaeróbio de Fluxo Contínuo Utilizando Glicerol Bruto Oriundo da Produção de Biodiesel, Revista Matéria, Vol 26, n. 2, p.1-11.

- BECK, J. V., BLACKWELL, B., ST. CLAIR, C. R. (1985), *Inverse Heat Conduction: Ill-Posed Problems*, Wiley-Interscience, New York.
- CHAUBEY, R., SAHU, S., JAMES, O. O., MAITY, S. (2013), A Review on Development of Industrial Processes and Emerging Techniques for Production of Hydrogen from Renewable and Sustainable Sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 23, p. 443-462.
- COTTA, C. P. N. (2009), *Problemas Inversos de Condução de Calor em Meios Heterogêneos: Análise Teórico-Experimental via Transformação Integral, Inferência Bayesiana e Termografia por Infravermelho*. COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro – PA, 288p. (tese de doutorado).
- FERREIRA, J. L. (2019), *Estimativa de Parâmetros Aplicada a Sistemas Reativos Usando Técnicas Experimentais e Bayesianas*. PRODERNA/UFPA – Belém – PA, 242p. (tese de doutorado).
- GILKS, W. R.; RICHARDSON, S.; SPIEGELHALTER, D. (1996), *Markov Chain Monte Carlo in Practice*. Chapman & Hall-CRC, London.
- GROOTE, A. M.; FROMENT, G. F. (1996), Simulation of the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Appl. Catal. A: General*, Vol 138, p. 245–264.
- HASTINGS, W. K. (1970), Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and their Application, *Biometrika*, Vol 57, p. 97-109.
- HOANG, D. L.; CHAN, S. H. (2004), Modeling of a Catalytic Autothermal Methane Reformer for Fuel Cell Applications. *App. Cat. A: Gen.*, Vol 268, p. 207-216.
- JIN, W.; GU, X.; LI, S.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J. (2000), Experimental and Simulation Study on a Catalyst Packed Tubular Dense Membrane Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas. *Chem. Eng. Sci.*, Vol 55, p. 2617-2625.
- KAIPIO, J. P.; SOMERSALO, E. (2004), *Statistical and Computational Inverse Problems*. Springer-Verlag, New York.
- KARAVALAKIS, G.; HAJBABAEI, M.; DURBIN, T. D.; JOHNSON, K. C.; ZHENG, Z.; MILLER, W. J. (2013), The Effect of Natural Gas Composition on the Regulated Emissions, Gaseous Toxic Pollutants, and Ultrafine Particle Number Emissions from a Refuse Hauler Vehicle. *Energy*, Vol 50, p. 280-291.
- MA, L.; TRIMM, D. L.; JIANG, C. (1996), 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*, Vol 138, p. 275–283.
- MIGNON, H. S.; GAMERMAN, D. (1999), *Statistical Inference an Integrate Approach*. Arnold, London.
- ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B. (2000), *Inverse Heat Transfer*. New York: Taylor & Francis.
- SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTE-FILHO, V. O.; FILHO, N. M. L.; ABREU, C. A. M. (2011), Kinetic-Operational Mechanism to Autothermal Reforming of Methane. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 50, p. 2585-2599.
- TOTTRUP, P. B. (1976), Kinetics of Decomposition of Carbon Monoxide on a Supported Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis*, Vol 42, p. 29–36.
- U. S., ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. (2021) *International Energy Outlook 2021*.
- VIEGAS, B. M. (2019), *Proposta de Modelo Matemático e Estimativa de Parâmetros Cinéticos da Lixiviação da Lama Vermelha Através de Técnicas Bayesianas*. PRODERNA/UFPA – Belém – PA, 284p. (tese de doutorado).
- XU, J.; FROMENT, G. F. (1989), Methane Steam Limitations and Reforming: II. Diffusional Reactor Simulation. *AIChE Journal*, Vol 35, p. 88–96.