

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:**  
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS**  
**EM PROCESSOS REATIVOS INDUSTRIAIS**

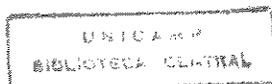
**Alexandre Tresmondi**

**Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Campinas**

**1995**



UNIDADE	73C
B. CHARTEIRA	T/UNICAMP
V. E.	T725d
TOMPO 587	28032
PROC.	66719F
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	7811,00
DATA	23/07/96
N.º CPD	

CM-00090357-2

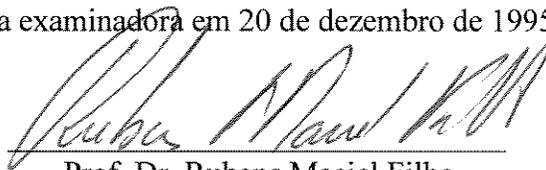
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T725d Tresmondi, Alexandre  
Determinação de parâmetros em processos reativos industriais / Alexandre Tresmondi.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Rubens Maciel Filho.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores químicos. 2. Calor - Transferência.  
3. \* Sensitividade paramétrica. I. Maciel Filho, Rubens.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado apresentada por Alexandre Tresmondi e aprovada pela banca examinadora em 20 de dezembro de 1995.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação defendida e aprovada em 20 de dezembro de 1995 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



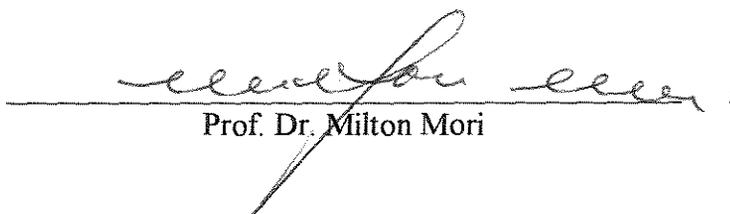
---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



---

Prof. Dr. Evaristo Chaulbaud Biscaia Junior



---

Prof. Dr. Milton Mori

Aos meus pais e irmãos.

À Ana Cláudia.

A todos meus amigos.

*“A partir de certo ponto não há mais qualquer possibilidade de retorno.  
É exatamente este o ponto que devemos alcançar ”*

Franz Kafka

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Rubens Maciel Filho cujo dom em orientar só não é maior que a sua capacidade em transmitir amizade e segurança.

Aos professores da FEQ/UNICAMP.

À Ana Claudia pela presença constante e dedicação, pelas suas valiosas críticas e sugestões.

Aos meus companheiros de pós-graduação e aos eternos amigos da graduação do DEQ/UFSCar.

Aos amigos do CPP/Rhodia pelo apoio nas etapas finais deste trabalho.

À CAPES pela ajuda financeira.

A todos aqueles que foram meus professores e que contribuíram para a minha formação.

## RESUMO

Neste trabalho, é proposto um procedimento para a estimativa de parâmetros cinéticos e de transferência de calor em reatores de leito fixo. A representação matemática do reator é feita utilizando-se um modelo pseudo-homogêneo bidimensional e estacionário, onde os fenômenos de transferência de calor são levados em consideração através de um coeficiente de condutividade térmica efetiva radial e um coeficiente de transferência de calor na parede do reator. As estimativas dos parâmetros são obtidas a partir de uma estratégia que combina o método da colocação ortogonal ao método de otimização de Marquardt, utilizando-se perfis axiais de temperatura em reatores projetados para operar em condições industriais. A escolha das melhores posições no reator para a obtenção das medidas de temperatura é feita utilizando-se critérios de sensibilidade paramétrica.

O ajuste dos parâmetros cinéticos, dentro de uma metodologia proposta, buscou considerar o problema de um reator industrial, onde diferentemente de uma operação em escala de laboratório, estão presentes acentuados gradientes de calor e massa. A utilização de uma técnica de planejamento fatorial permitiu avaliar os efeitos que os parâmetros de transferência de calor e massa causam sobre o ajuste cinético.

A metodologia proposta foi aplicada à reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo. Os resultados obtidos mostraram a eficiência do método proposto, bem como a importância da localização e do número de sensores de temperatura.

## ABSTRACT

In this work, a procedure for the estimation of kinetic and heat transfer parameters in fixed bed reactors is proposed. A two-dimensional steady-state pseudo-homogeneous model is developed for the reactor representation, where heat transfer phenomena are taken into account by an effective thermal conductivity and the wall heat transfer coefficient. Parameter estimations are obtained from a strategy that combines the orthogonal collocation method linked to Marquardt's method, using axial temperature profiles from industrial conditions operated reactors. The parametric sensitivity criteria is used to choice the best reactor positions to take experimental measures.

The parameter kinetic fit, in the proposed methodology, intended to consider an industrial reactor problem, where differently from a laboratory scale operation, accentuated heat and mass gradients are present. The utilization of a factorial design technique allowed to evaluate the effects that heat and mass transfer cause in parameter fit.

The proposed methodology was applied to the catalytic oxidation of ethyl alcohol to acetaldehyde on Fe-Mo catalyst, considering that experimental measurements came from simulated profiles obtained from a rigorous modeling at industrial conditions. The results shown the efficiency of the proposed method and the importance of the sensor location as well as the number of sensors in the system identification.

# SUMÁRIO

	página
AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
NOMENCLATURA.....	xiv
<b>Capítulo I - Introdução.....</b>	<b>1</b>
I.1 - Contexto.....	1
I.2 - Objetivos.....	2
I.3 - Organização do Documento.....	3
<b>Capítulo II - Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais.....</b>	<b>4</b>
II.1 - Introdução.....	4
II.2 - Fenômenos de Transferência de Calor e Massa.....	4
II.2.1 - Processos de Transporte de Massa no Interior de Sólidos Porosos.....	5
II.2.2 - Processos Externos de Transferência de Massa.....	6
II.2.3 - O Fenômeno da Dispersão.....	7
II.2.4 - Transferência de Calor em Reatores de Leito Fixo.....	7
II.3 - Identificação de Parâmetros de Transferência de Calor.....	9
II.3.1 - Coeficiente de Convecção na Parede do Reator.....	9
II.3.2 - Coeficiente de Condutividade Térmica Efetiva Radial.....	11
II.4 - Modelos para Reatores Tubulares de Leito Fixo.....	12
II.5 - Sensitividade Paramétrica.....	19
II.6 - Conclusões.....	21
<b>Capítulo III - Modelos Matemáticos para Reatores Tubulares de Leito Fixo.....</b>	<b>23</b>
III.1 - Introdução.....	23
III.2 - O Modelo Pseudo-Homogêneo Unidimensional.....	23

III.3 - O Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional.....	26
III.4 - Balanço Energético para o Fluido Refrigerante.....	27
III.5 - Cálculo da Temperatura da Parede.....	27
III.6 - Solução Numérica das Equações do Modelo.....	28
III.7 - Adimensionalização das Equações do Modelo.....	29
III.8 - Aplicação do Método da Colocação Ortogonal.....	31
III.9 - Simulação do Comportamento do Reator.....	35
III.9.1 - Reação de Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído.....	36
III.9.2 - Equação da Taxa.....	36
III.9.3 - Balanço Material.....	37
III.9.4 - Propriedades Físicas e Parâmetros de Projeto para a Simulação do Reator.....	42
III.10 - Avaliação do Desempenho do Programa para a Simulação do comportamento do Reator.....	46
III.11 - Conclusões.....	46
<b>Capítulo IV - Coeficientes de Sensitividade.....</b>	<b>47</b>
IV.1 - Introdução.....	47
IV.2 - Definição de Coeficientes de Sensitividade.....	47
IV.3 - Aplicações para a Estimativa de Parâmetros de Transferência de Calor.....	48
IV.4 - Colocação de Sensores.....	51
IV.5 - Conclusões.....	55
<b>Capítulo V - Estimativa de Parâmetros.....</b>	<b>56</b>
V.1 - Introdução.....	56
V.2 - Métodos para a Estimativa de Parâmetros.....	56
V.3 - O Método de Marquardt Aplicado à Estimativa de Parâmetros em Reatores de Leito Fixo.....	62
V.4 - Definição da Estratégia de Ajuste.....	62
V.5 - Interação entre Parâmetros.....	69
V.6 - Intervalos de Confiança e Teste de Significância dos Parâmetros.....	70
V.7 - O Problema das Estimativas Iniciais.....	72
V.8 - Resultados do Ajuste de Parâmetros.....	73
V.8.1 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor.....	74
V.8.1.1 - Influência da Localização e do Número de Sensores de Temperatura.....	74

V.8.1.2 - Influência das Estimativas Iniciais.....	95
V.8.1.3 - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor.....	97
V.8.1.4 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor a partir do Perfil de Temperatura do Fluido Refrigerante.....	99
V.8.1.5 - Ajuste de Perfis com Ruído.....	103
V.8.2 - Ajuste de Parâmetros Cinéticos.....	107
V.8.2.1 - Reajuste dos Parâmetros de Transferência de Calor.....	116
V.8.2.2 - Influência dos Parâmetros de Transferência de Calor e Massa na Determinação de Parâmetros Cinéticos.....	118
V.8.2.3 - Influência do Diâmetro do Tubo ( $D_t$ ) no Ajuste de Parâmetros Cinéticos.....	120
V.8.3 - Ajuste Simultâneo dos Parâmetros de Transferência de Calor e da Cinética da Reação.....	124
V.8.3.1 - Formulação de uma Cinética Elementar.....	124
V.8.3.2 - Resultados do Ajuste Simultâneo de Parâmetros.....	125
V.9 - Conclusões	128
 <b>Capítulo VI - Conclusões e Sugestões.....</b>	 136
VI.1 - Conclusões.....	136
VI.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....	137
 <b>Referências Bibliográficas.....</b>	 138
 <b>Apêndices.....</b>	 146
A - Fluxograma do Programa para o Ajuste de Parâmetros.....	146
B - Resultados dos Ajustes Selecionados.....	148
C - Correlações para o Cálculo de Parâmetros de Transporte.....	160
C1 - Coeficiente de Convecção na Parede Externa ( $\alpha_{we}$ ).....	161
C2 - Condutividade Térmica Efetiva Radial ( $\lambda_{er}$ ) .....	161
C3 - Coeficiente de Convecção na Parede Interna ( $\alpha_{wi}$ ).....	162
C4 - Difusividade Efetiva Radial ( $D_{er}$ ) .....	162
C5 - Coeficiente Global de Transferência de Calor.....	163

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura:	página	
III.1	Representação esquemática de um reator de leito fixo com resfriamento.....	24
III.2	Perfis axiais de temperatura em três posições radiais. Comparação com os perfis de Domingues (1992).....	45
IV.1	Perfis de Sensitividade à $\lambda_{cr}$ . $\lambda_{cr} = 0.5276 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi} = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ .....	53
IV.2	Perfis de Sensitividade à $\alpha_{wi}$ . $\lambda_{cr} = 0.5276 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi} = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ . .....	54
V.1	Representação geométrica de $\Phi$ , $\nabla\Phi$ e $-\nabla\Phi$ , em um ponto P, no espaço de dois parâmetros [Himmelblau, 1970] .....	59
V.2	Metodologia Proposta para o Ajuste de Parâmetros em Reatores de Leito Fixo.....	63
V.3	Sistemática para o ajuste de parâmetros de transferência de calor, partindo-se de valores conhecidos para as constantes cinéticas.....	65
V.4	Localização dos Sensores de Temperatura em $(x, Z_{ad})$ para o Ajuste dos Parâmetros de Transferência de Calor.....	67
V.5	Sistemática para o ajuste de parâmetros cinéticos e reajuste dos parâmetros de transferência de calor.....	68
V.6	Representação dos Intervalos Individuais e Conjunto de Confiança. [Himmelblau, 1970] .....	71
V.7	Intervalos de confiança conjunto e individuais para os ajustes do Caso 1. Ensaio A1 ( $x = 0.0$ ) .....	76
V.8	Intervalos de confiança conjunto e individuais para os ajustes do Caso 1. Ensaio A6 ( $x = 0.5$ ).....	77
V.9	Intervalos de confiança conjunto e individuais para os ajustes do Caso 1. Ensaio A11 ( $x = 1.0$ ).....	78

V.10	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 1 ( $x = 0.0$ ). Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.527600$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.40499$ kcal/(h.m.K), $\alpha_{wi}^f = 209.87$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	80
V.11	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 1 ( $x = 0.5$ ). Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.527600$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.42648$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 174.83$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K) .....	81
V.12	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 1 ( $x = 1.0$ ). Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.527600$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.49188$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 130.15$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	82
V.13	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 2 ( $x = 0.0$ ). Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.527600$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.42641$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 172.38$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	84
V.14	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 2 ( $x = 0.5$ ). Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.527600$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.44681$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 148.45$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	85
V.15	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 2 ( $x = 1.0$ ). Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.527600$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.49099$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 123.50$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	86
V.16	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 3.a. Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.52760$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.41240$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 189.04$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). .....	88
V.17	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 3.b .Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.52760$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.51260$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 130.20$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	89
V.18	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 3.c. Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.527600$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.48704$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 133.88$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	90
V.19	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 4.a. Estimativas Iniciais: $\lambda_{er}^i = 0.52760$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{er}^f = 0.55721$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 116.84$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	92

<b>V.20</b>	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 4.b. Estimativas Iniciais: $\lambda_{cr}^i = 0.52760$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{cr}^f = 0.54483$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 118.85$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	93
<b>V.21</b>	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 4.c. Estimativas Iniciais: $\lambda_{cr}^i = 0.52760$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{cr}^f = 0.55977$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 116.09$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K).....	94
<b>V.22</b>	Comparação entre os perfis de temperatura do fluido refrigerante experimental e ajustado, utilizando-se os resultados do Ensaio A73.....	101
<b>V.23</b>	Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor a partir do Perfil de Temperatura do Fluido Refrigerante. Estimativas Iniciais: $\lambda_{cr}^i = 0.52760$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K); Resultados do Ajuste: $\lambda_{cr}^f = 0.43074$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 189.61$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K) .....	102
<b>V.24</b>	Ajuste de Perfis com Ruído (Ensaio A74): representação dos pontos experimentais do perfil de Domingues (1992) e dos pontos simulados com erro experimental. Caso 4.a.....	105
<b>V.25</b>	Ajuste de Perfis com Ruído: Ensaio A74, Caso 4.a. Estimativas Iniciais: $\lambda_{cr}^i = 0.52760$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^i = 142.60$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K). Resultados do Ajuste: $\lambda_{cr}^f = 1.02303$ kcal/(h.m.K); $\alpha_{wi}^f = 88.53$ kcal/(h.m <sup>2</sup> .K) .....	106
<b>V.26</b>	Perfil de temperatura experimental em $x = 0.0$ [Domingues (1992)] e representação dos intervalos para o ajuste dos parâmetros cinéticos entre $Z_{ad} = 0.0$ e $0.3$ .....	108
<b>V.27</b>	Parâmetro $K_1$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.....	111
<b>V.28</b>	Parâmetro $K_2$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.....	112
<b>V.29</b>	Parâmetro $K_3$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.....	113
<b>V.30</b>	Parâmetro $K_4$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.....	114

<b>V.31</b>	Comparação entre os perfis de temperatura obtidos com as constantes cinéticas de Maciel Filho (1985), e os perfis ajustados, utilizando-se as constantes da Tabela V.16. Parâmetros de Transferência de Calor: $\lambda_{cr} = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi} = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ .....	115
<b>V.32</b>	Reajuste dos Parâmetros de Transferência de Calor: Ensaio B11 Estimativas Iniciais: $\lambda_{cr}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ . Resultados dos Ajuste: $\lambda_{cr}^f = 0.92081 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi}^f = 74.52 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ .....	117
<b>V.33</b>	Ajuste de Parâmetros Cinéticos. Valores de $\ln K_{i,s}$ vs $1/T$ e regressões lineares. $D_{t1} = 0.0381 \text{ m}$ ; $D_{p1} = 0.0045 \text{ m}$ ; $\lambda_{cr1} = 0.9713 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi1} = 83.98 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ .....	122
<b>V.34</b>	Ajuste de Parâmetros Cinéticos. Valores de $\ln K_{i,s}$ vs $1/T$ e regressões lineares. $D_{t2} = 0.0508 \text{ m}$ ; $D_{p2} = 0.0060 \text{ m}$ ; $\lambda_{cr2} = 0.8038 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi2} = 93.75 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ .....	123
<b>V.35</b>	Ajuste simultâneo de parâmetros cinéticos e de transferência de calor utilizando-se uma cinética elementar. Estimativas Iniciais: $\lambda_{cr}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ ; $E_c^i = 75000.00 \text{ J}$ ; $P_s = 0.30$ . Resultados dos Ajuste: $\lambda_{cr}^f = 0.41260 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ; $\alpha_{wi}^f = 138.38 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ ; $E_c^f = 76216.35 \text{ J}$ .....	127
<b>A.1</b>	Fluxograma do programa para o ajuste de parâmetros utilizando-se o método de Marquardt acoplado ao método da colocação ortogonal.....	147

# ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela</b>	<b>página</b>
<b>III.1</b> - Fatores de Frequência e Energia de Ativação para o Mecanismo de Temkin. [Domingues (1992)].....	37
<b>III.2</b> - Propriedades Físicas da Mistura Reacional.....	42
<b>III.3</b> - Parâmetros de Transporte.....	43
<b>III.4</b> - Parâmetros de Projeto.....	43
<b>III.5</b> - Propriedades do Fluido Refrigerante.....	44
<b>III.6</b> - Avaliação comparativa entre o desempenho dos programas PSEUDO.FOR (Domingues, 1992) e AJUSTE.FOR (este trabalho).....	46
<b>V.1</b> - Resultados dos ajustes dos parâmetros de transferência de calor: Caso 1. Valores de $\lambda_{er}$ e $\alpha_{wi}$ e intervalos individuais de confiança.....	75
<b>V.2</b> - Caso 1: Medidas de temperatura , $T_{exp,i}$ e $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator.....	75
<b>V.3</b> - Caso 2: Medidas de temperatura , $T_{exp,i}$ e $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator.....	83
<b>V.4</b> - Caso 3: Medidas de temperatura , $T_{exp,i}$ , e suas posições no reator.....	87
<b>V.5</b> - Caso 4: Medidas de temperatura , $T_{exp,i}$ , e suas posições no reator.....	91
<b>V.6</b> - Influência das Estimativas Iniciais no Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor. Caso 1; $x = 0.0$ .....	96
<b>V.7</b> - Influência das Estimativas Iniciais no Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor. Caso 4.a.....	96
<b>V.8</b> - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor Ajuste de $\alpha_{wi}$ mantendo $\lambda_{er}$ constante. Caso 1; $x = 0.0$ .....	97
<b>V.9</b> - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor Ajuste de $\lambda_{er}$ mantendo $\alpha_{wi}$ constante. Caso 1; $x = 0.0$ .....	98
<b>V.10</b> - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor Ajuste de $\alpha_{wi}$ mantendo $\lambda_{er}$ constante. Caso 4.a.....	98

<b>V.11</b> - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor Ajuste de $\lambda_{er}$ mantendo $\alpha_{wi}$ constante. Caso 4.a.....	99
<b>V.12</b> - Medidas do perfil de temperatura do fluido refrigerante ao longo do comprimento do reator.....	100
<b>V.13</b> -Ajuste de perfis com ruído. Caso 4.a. Valores reais( $T_{exp,i}$ ), simulados com variância de 5% ( $T_{simul,i}$ ) e ajustados ( $T_{calc,i}$ ).....	104
<b>V.14</b> - Ajuste de Parâmetros Cinéticos: Resultados do Procedimento de Obtenção do Conjunto Inicial de Valores para K.....	109
<b>V.15</b> - Resultados do Ajuste de Parâmetros Cinéticos: valores de $K_i$ e temperaturas médias dos intervalos (Ensaio B7).....	110
<b>V.16</b> - Coeficientes das regressões lineares em $\ln K_i$ vs. $1/T$ (ensaio B7).....	110
<b>V.17</b> - Reajuste dos Parâmetros de Transferência de calor: Medidas de temperatura, $T_{exp,i}$ e $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator.....	116
<b>V.18</b> - Resultados de um planejamento fatorial $2^3$ .....	119
<b>V.19</b> - Efeitos Estimados para o planejamento fatorial $2^3$ da Tabela V.18.....	120
<b>V.20</b> - Ajuste Simultâneo de Parâmetros: Caso 1; medidas de temperatura, $T_{exp,i}$ e $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator.....	126
<b>B1</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 1 ( $x = 0.0$ ). Ensaio A1.....	149
<b>B2</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 1 ( $x = 0.5$ ). Ensaio A6.....	150
<b>B3</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 1 ( $x = 1.0$ ). Ensaio A11.....	151
<b>B4</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 2 ( $x = 0.0$ ). Ensaio A12.....	152
<b>B5</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 3.a. Ensaio A15.....	153
<b>B6</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 4.a. Ensaio A18.....	154

<b>B7</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 4.c. Ensaio A20.....	155
<b>B8</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor utilizando-se o perfil de temperatura do fluido refrigerante. Ensaio A73.....	156
<b>B9</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Perfis com Ruído. Caso 4.a. Ensaio A74.....	157
<b>B10</b> - Ajuste de parâmetros cinéticos: reajuste dos parâmetros de transferência de calor. Caso 1 ( $x = 0.0$ ). Ensaio B11.....	158
<b>B11</b> - Resultados do ajuste dos parâmetros simultâneo de parâmetros cinéticos e de transferência de calor, utilizando-se uma cinética elementar. Caso 1 ( $x = 0.0$ ). Ensaio C1.....	159

## NOMENCLATURA

<b>A</b>	- matriz da otimização; eqs. V.3 e V.8 [ $A=(X^T X)$ ]	
$A_i$	- área de transferência de calor do lado do leito	$m^2$
$A_R$	- área de transferência de calor do lado refrigerante	$m^2$
$A_{ml}$	- área de transferência de calor média logarítmica	$m^2$
$A_v$	- número de Avogadro	$mol^{-1}$
$a_i$	- fator de frequência	$NI/(min.g.atm)$
$A_{ij}$	- matriz da colocação ortogonal	
$b_i$	- energia de ativação (também $E_A$ )	$atm.m^3/kmol$
<b>b</b>	- matriz das estimativas iniciais dos parâmetros	
<b>B</b>	- matriz da otimização; eqs. V.3 e V.8	
$B_i$	- número de Biot	
$B_{ij}$	- matriz da colocação ortogonal	
$c_{ij}$	- elementos da matriz $(X^T X)^{-1}$	
<b>C</b>	- concentração	$kmol/m^3$
$C_0$	- concentração na alimentação	$kmol/m^3$
$C_{pg}$	- capacidade calorífica mássica do gás	$kcal/(kg K)$
$C_{pR}$	- capacidade calorífica do refrigerante	$kcal/(kg K)$
$Cov_{b_1b_2}$	- covariância dos parâmetros	
$D_{er}$	- difusividade efetiva radial	$m^2/h$
$D_p$	- diâmetro da partícula de catalisador	$m$
$D_t$	- diâmetro interno do reator	$m$
$e$	- espessura do tubo do reator	$m$
$E_A$	- energia de ativação	$atm.m^3/kmol$
$E_C$	- energia de ativação das colisões efetivas	$atm.m^3/kmol$
$f$	- função que representa um modelo, fator de atrito	
$F_i$	- fluxo molar da substância i	$kmol/h$
$G=(C_0-C)/C_0$	- concentração adimensionalizada	
$G_M$	- velocidade mássica do gás	$kg/(h.m^2)$
$K_i$	- constante da taxa de reação	$NI(min.g.atm)$

$L$	- comprimento do leito	m
$m_g$	- vazão em massa do gás reagente	kg/h
$m_R$	- vazão em massa do refrigerante	kg/h
$M_A, M_B$	- pesos moleculares das substâncias A e B	Kg/mol
$n$	- número de experimentos	
$n_i$	- número de moles da substância i	mol
$Nu$	- número de Nusselt	
$NT$	- número total de pontos da colocação ortogonal	
$p$	- número de parâmetros, emissividade térmica do sólido	
$P_{ij}$	- matriz da colocação ortogonal (eq. III.29)	
$P_0$	- pressão total do gás na alimentação	atm
$P_i$	- pressão parcial da substância i	atm
$Pe$	- número de Peclet	
$P_s$	- fração de colisões efetivas	
$Pr$	- número de Prandtl	
$q$	- fluxo de calor	kcal/(h.m <sup>2</sup> )
$r$	- coordenada radial	m
$r_A, r_B$	- raio das moléculas A e B	m
$r_{AB}$	- taxa de reação da cinética elementar	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
$R$	- constante universal do gases = 0.082057	atm.m <sup>3</sup> (kmol.K)
$R_0$	- relação molar ar-etanol na alimentação	
$R_t$	- raio interno do tubo	m
$r_W$	- taxa de reação	kmol/(h kg <sub>cat</sub> )
$Re$	- número de Reynolds	
$s_{bi}$	- variância do parâmetro i	
$s_{yi}$	- variância experimental	
$t_i$	- valor do teste de significância dos parâmetros (eq.V.18)	
$T$	- temperatura do gás	°C
$T_0$	- temperatura de alimentação do gás	°C
$T_M$	- temperatura do gás média radial	°C
$T_{NT}$	- temperatura no ponto de colocação mais próx. à parede	°C
$T_R$	- temperatura do refrigerante	°C

$T_w$	- temperatura na parede do tubo	$^{\circ}\text{C}$
$u$	- coordenada radial adimensional quadrática	
$u_i$	- raiz $i$ do polinômio ortogonal	
$u_s$	- velocidade do gás no tubo	m/h
$U$	- coef. global de transferência de calor	kcal/hm <sup>2</sup> K
$x$	- condições de operação	
$x=2r/D_t$	- coordenada radial adimensionalizada	
$X$	- conversão fracional	
$\mathbf{X}$	- matriz das derivadas parciais	
$w_i$	- pesos da função objetivo	
$y_i$	- fração molar da substância $i$	
$Y_i$	- medida experimental $i$	
$z$	- coordenada axial	m
$Z$	- matriz da otimização; eq. V.3 e V.8	
$Z_{ad} = Z/L$	- coordenada axial adimensionalizada	
$Z_{AB}$	- n <sup>o</sup> de colisões entre moléc. A e B por unidade de volume	

### Letras Gregas

$\alpha$	- parâmetro da distribuição de probabilidade	
$\alpha_{we}$	- coef. de filme na parede externa	kcal/(h m <sup>2</sup> K)
$\alpha_{wi}$	- coef. de filme na parede interna	kcal/(h m <sup>2</sup> K)
$\beta$	- matriz dos parâmetros do modelo	
$\Delta H_R$	- entalpia de reação	kcal/kmol
$\varepsilon$	- porosidade do leito, tolerância do método de Marquardt	
$\gamma_{ij}$	- coeficiente de sensibilidade	
$\Phi$	- soma dos quadrados dos desvios	
$\rho_B$	- massa específica do leito catalítico	kg/m <sup>3</sup>

$\rho_g$	- massa específica do gás reagente	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_R$	- massa específica do refrigerante	kg/m <sup>3</sup>
$\lambda$	- fator do método de Marquardt	
$\lambda_{er}$	- condutividade térmica efetiva radial	kcal/(h.m.K)
$\lambda_g$	- condutividade térmica do gás reagente	kcal/(h.m.K)
$\lambda_p$	- condutividade térmica da partícula de catalisador	kcal/(h.m.K)
$\lambda_t$	- condutividade térmica do material do tubo	kcal/(h.m.K)
$\mu_g$	- viscosidade dinâmica do gás reagente	kg/(m.h)
$\mu_R$	- viscosidade dinâmica do refrigerante	kg/(m.h)
$\nu$	fator do método de Marquardt	
$\nu_i$	- coeficiente estequiométrico da substância i	
$\theta_g=T/T_0$	- temperatura adimensionalizada do gás	
$\theta_{gm}$	- temperatura adimensionalizada do gás calculada no ponto de colocação mais externo ao tubo	
$\theta_R=T_R/T_0$	- temperatura adimensionalizada do refrigerante	
$\theta_w$	- temperatura adimensionalizada da parede do tubo	
$\sigma$	- variância	
$\tau$	- fator do método de Marquardt para teste de convergência	
$\xi$	- avanço da reação	

### Subscritos

ab	- adimensionalizado
exp	- experimental
ext	- externo
er	- efetivo radial
calc	- calculado pelo modelo
g	- gás

int	-	interno
o	-	alimentação
p	-	partícula de catalisador
r	-	radial
R	-	refrigerante
t	-	tubo
w	-	parede do tubo

### **Sobrescritos**

f	-	final
i	-	inicial
n	-	número da iteração
r	-	número da iteração no método de Marquardt
T	-	transposta de uma matriz

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### I.1 - Contexto

A definição do título deste trabalho, “Determinação de Parâmetros em Processos Reativos Industriais”, foi feita com o intuito de abranger uma certa variedade de processos e equipamentos da indústria química nos quais realiza-se uma transformação química. Se as variáveis deste processo forem conhecidas e se puder ser feita uma modelagem matemática que forneça respostas confiáveis, então algum dos métodos aqui estudados poderá de alguma forma ser utilizado. Em particular, este trabalho trata de reatores tubulares de leito fixo e os parâmetros a serem determinados são parâmetros cinéticos e de transferência de calor.

A determinação precisa de parâmetros cinéticos e de transferência de calor é de fundamental importância para a qualidade das predições do comportamento de reatores químicos via modelagem matemática e simulação. Isto é particularmente verdade para o caso de reatores de leito fixo, que apresentam grande sensibilidade aos parâmetros cinéticos e de transferência, fortes não-linearidades e são sistemas de características distribuídas. Além do mais, podem existir fortes interações entre esses parâmetros de forma que uma estimativa confiável de seus valores não é uma tarefa trivial.

A solução de um problema de ajuste de parâmetros em processos químicos deve ter o seu ponto de partida na modelagem matemática adequada do processo em estudo. No que se refere à reatores de leito fixo, alguns autores têm mostrado a importância da utilização de modelos heterogêneos, onde são considerados os fluxos de calor e massa entre o gás e a partícula de catalisador. No entanto, devido ao número excessivo de parâmetros envolvidos nos modelos heterogêneos, bem como o excessivo esforço computacional necessário para a sua solução, na maioria dos trabalhos têm sido utilizados modelos pseudo-homogêneos, onde a característica heterogênea do leito é levada em conta através do uso de parâmetros efetivos.

Com relação ao método matemático de ajuste, várias opções são disponíveis na literatura e a sua escolha irá depender, entre outros fatores, do tipo do modelo que está sendo utilizado. Usualmente, utiliza-se um critério de minimização das diferenças quadráticas entre valores experimentais e os correspondentes valores obtidos através da solução do modelo. Para o caso

específico de reatores de leito fixo, é comum utilizar-se como dados experimentais, medidas de temperatura no interior do reator. Desta forma, a qualidade destas medidas é de fundamental importância para obter-se parâmetros precisamente ajustados. A escolha das melhores posições no reator, onde as medidas de temperatura deverão ser realizadas, pode ser feita utilizando-se critérios de sensibilidade paramétrica, buscado-se regiões de alta informação paramétrica.

O método aqui proposto para a estimativa dos parâmetros combina a solução das equações do modelo, através de colocação ortogonal (Villadsen e Michelsen, 1978) ao método de Otimização de Marquardt (Marquardt, 1963). A escolha das melhores posições no reator para a obtenção das medidas experimentais, é feita a partir de um estudo de sensibilidade paramétrica, conforme realizado por Sklivaniotis et al. (1988).

Como caso estudo, utiliza-se os dados da cinética intrínseca da oxidação catalítica do etanol a acetaldeído, obtidos por Maciel Filho (1985), e os perfis de temperatura obtidos por Domingues (1992) para este processo e a partir de uma simulação rigorosa em condições industriais de operação.

## **I. 2 - Objetivos**

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma sistemática para a obtenção de ajustes de parâmetros cinéticos e de transferência de calor em reatores que operam em condições industriais. O método faz uso de medidas do perfil axial de temperatura e são determinadas as melhores posições no reator onde estas medidas deveriam ser realizadas, com o intuito de obter-se parâmetros precisamente ajustados.

Para atingir-se estes objetivos, são realizados vários estudos com relação ao número e à posição dos sensores de temperatura, influência das estimativas iniciais dos parâmetros, influência dos parâmetros de transferência de calor e do diâmetro do tubo no ajuste de parâmetros cinéticos e proposição de uma cinética elementar para a equação da taxa.

### I.3 - Organização do Documento

Cada um dos capítulos deste trabalho inicia-se com uma breve introdução dos assuntos que serão tratados. Ao término dos capítulos apresenta-se um item de conclusões que fecha a idéia do capítulo e ao mesmo tempo faz a ligação entre eles.

Inicialmente, no capítulo II, são apresentados todos os aspectos teóricos que envolvem a modelagem de reatores de leito fixo. A maior parte da discussão é focalizada nos fenômenos de transferência de calor, uma vez tenha sido definido como um dos objetivos deste trabalho o ajuste de parâmetros de transferência de calor. Os aspectos relacionados aos fenômenos de transferência de massa são sucintamente apresentados, apenas para fornecer o suporte teórico necessário para o entendimento do processo e do modelo matemático como um todo. No capítulo II são também discutidos os principais tipos de modelos existentes na literatura para a representação matemática de reatores de leito fixo, sendo feita uma discussão do significado físico e dos métodos de obtenção dos parâmetros de transferência de calor presentes em uma classe especial de modelos: os modelos pseudo-homogêneos. Finalmente, é discutida a questão da sensibilidade paramétrica em reatores de leito fixo.

No capítulo III, são apresentadas as formulações matemáticas dos modelos pseudo-homogêneo uni e bidimensional, sendo este último utilizado no restante do trabalho. A seguir, é apresentada a solução numérica das equações do modelo e a simulação do comportamento de um reator de leito fixo processando a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído.

No capítulo IV, retorna-se à questão da sensibilidade paramétrica, definindo-se coeficientes de sensibilidade e aplicando-se os resultados na determinação da localização ótima de sensores de temperatura.

No capítulo V é feito o desenvolvimento da metodologia para o ajuste dos parâmetros do modelo, combinando-se a solução das equações do modelo apresentada no capítulo III ao método de otimização de Marquardt. Os resultados da sensibilidade paramétrica do capítulo IV são utilizados em um estudo da influência do número e da posição dos sensores de temperatura. Para o ajuste dos parâmetros cinéticos é desenvolvida uma metodologia particular que envolve a obtenção dos parâmetros cinéticos da reação em função dos valores de temperatura utilizados no ajuste.

Finalmente, no capítulo VI é feita uma conclusão geral dos resultados mais importantes obtidos neste trabalho e são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO DA LITERATURA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS

#### II.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os conceitos relacionados com a modelagem de reatores de leito fixo. Os fenômenos de transferência de calor e massa intra-partícula são apresentados apenas com o intuito de fornecer uma visão global sobre o assunto, uma vez estes fenômenos não serão abordados diretamente.

De maior importância para este trabalho, são os aspectos relacionados com a identificação de parâmetros de transferência de calor, a apresentação dos tipos de modelos existentes para a representação matemática de reatores de leito fixo e, por último, os estudos de sensibilidade paramétrica.

#### II.2 Fenômenos de Transferência de Calor e Massa

O estudo dos fenômenos de transferência de calor e massa em reatores de leito fixo envolve processos relativos às interações fluido-partícula e internos à partícula. Uma reação química catalisada por um sólido ocorre através da interação entre um substrato sólido e moléculas de reagente em uma fase fluida e, para uma utilização efetiva do catalisador, deve-se garantir que moléculas de reagente sejam fornecidas e moléculas de produto sejam removidas continuamente da superfície da partícula de catalisador. Além do mais, deve ser estabelecido o equilíbrio químico no fluido adjacente à superfície do sólido assim como devem ser procuradas condições operacionais de forma a priorizar a reação desejada. O transporte de reagentes através do fluido até a superfície externa do catalisador requer uma força-motriz, ou seja, uma diferença de concentração. Esta diferença de concentração depende fundamentalmente das características do escoamento próximo da superfície, das propriedades físicas do fluido e da taxa intrínseca da reação química no catalisador. Assim sendo, esta diferença de concentração é função do coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a superfície e da constante da taxa para a reação catalítica. A concentração do reagente é menor na superfície do que na fase fluida e, assim,

a taxa observada é menor do que a taxa intrínseca avaliada na concentração do reagente na fase fluida.

As mesmas razões sugerem que haverá uma diferença de temperatura entre o fluido e a superfície do catalisador. Sua magnitude depende essencialmente do coeficiente de transferência de calor entre o fluido e a superfície do catalisador, da constante da taxa e do calor de reação. Se a reação é endotérmica, a temperatura da superfície do catalisador será menor do que na fase fluida, e a taxa observada será menor do que a correspondente na temperatura da fase fluida. Por outro lado, se a reação é exotérmica, a temperatura da superfície do catalisador será maior do que na fase fluida. A taxa global poderá ser maior ou menor do que a correspondente às condições na fase fluida, sendo aumentada como efeito da elevação da temperatura e abaixada devido à diminuição na concentração dos reagentes [Smith (1981)].

## **II.2.1 Processos de Transporte de Massa no Interior de Sólidos Porosos**

Catalisadores sólidos porosos, usados para reações catalíticas gasosas, possuem áreas superficiais de dezenas a centenas de metros quadrados por grama. Esta enorme quantidade de área superficial resulta principalmente da fina interconexão porosa na partícula de catalisador. Se uma reação química é muito rápida, ela procede apenas na superfície externa da partícula. Se, entretanto, a reação é muito lenta, o gás reagente pode difundir-se profundamente nos poros da partícula, e mesmo até seu centro, e a reação química ocorre uniformemente em qualquer local da partícula de catalisador [Wakao e Kaguei (1982)].

No entanto, apenas a queda de pressão ao longo do leito catalítico não é suficiente para forçar qualquer quantidade perceptível de fluido através de poros muito pequenos. Se os reagentes entram em contato com a superfície interna das partículas do catalisador, eles devem fazê-lo por difusão. Hill (1977) enfatiza que, devido à natureza extremamente complexa da geometria dos poros, e pela existência de diferentes fenômenos moleculares, é usual caracterizar os processos de transferência de massa em termos de uma "difusividade efetiva". No entanto, as difusividades efetivas não podem ser calculadas diretamente por correção das difusividades da fase fluida. Para tanto, deve-se converter as difusividades combinadas, as quais em geral incluem a difusão ordinária, a difusão de Knudsen e a difusão superficial, em difusividades efetivas, as quais podem ser calculadas assumindo-se algum tipo de modelo realístico para a geometria dos poros.

A indicação de quanto da área superficial interna do catalisador está sendo utilizada, em uma dada reação, é feita através de um fator de efetividade. Segundo Wakao e Kaguei (1982), o

fator de efetividade não depende apenas da taxa intrínseca da reação química, mas também das taxas dos processos difusivos. Se a reação ocorre apenas na superfície externa, o fator de efetividade do catalisador é baixo, enquanto que, se os poros internos estão sendo utilizados efetivamente para a reação química, o fator é grande.

Os detalhes a respeito do cálculo do fator de efetividade, para as diferentes geometrias de partículas de catalisador e ordens de reação, não estão dentro dos objetivos deste trabalho e poderão ser encontrados em inúmeros livros texto [entre outros, Froment e Bischoff (1990), Wakao e Kagueli (1982), Smith (1981) e Hill (1977)].

### **II.2.2 Processos Externos de Transferência de Massa**

Um dos parâmetros importantes necessários no projeto de sistemas de leito fixo é o coeficiente de transferência de massa entre a partícula e o fluido. Segundo Wakao e Kagueli (1982), quando ocorre transferência de massa entre um fluido escoando em um leito fixo e a superfície de uma partícula sobre a qual a concentração das espécies é constante, a resistência à transferência de massa é considerada residindo no lado do fluido. Também, conforme apontado por Smith (1981), nas regiões próximas à superfície externa da partícula, e em particular próximo aos pontos de contato entre as partículas, a velocidade do fluido é pequena e, nestas regiões, a transferência de massa (e de calor) entre o fluido e a superfície do catalisador ocorrerá primeiramente por condução, ao passo que, fora destas regiões, um mecanismo convectivo será dominante.

Devido à complexidade das características do escoamento ao redor de uma partícula de catalisador individual suspensa na corrente fluida, com a presença de interações entre as partículas e entre elementos de fluido, com variações na seção transversal disponível para o fluxo e variações nas propriedades físicas do fluido, as taxas de transporte são normalmente definidas em termos de coeficientes de transferência de calor e massa médios. De acordo com Hill (1977) e Smith (1981), os erros que resultam de coeficientes médios não são tão sérios quanto pode ser esperado, uma vez as correlações para estes coeficientes são baseadas em dados experimentais de leitos de partículas, ou seja, os resultados experimentais são, em geral, para valores médios destes coeficientes. Uma análise dimensional das variáveis características da transferência de massa sob condições de fluxo, sugere que os coeficientes médios de transporte entre a fase fluida e a superfície da partícula, podem ser correlacionados em termos dos grupos adimensionais relativos aos números de Reynolds, Schmidt e Sherwood.

### II.2.3 - O Fenômeno da Dispersão

Os processos de transferência de calor e massa podem ainda ser tratados em termos das dispersões axial e radial.

De acordo com Wakao e Kaguei (1982), a dispersão propriamente dita é um fenômeno hidrodinâmico que ocorre quando o fluido está escoando no espaço intersticial do leito, e deverá ser independente daquilo que está ocorrendo no interior da partícula (no caso de válida a hipótese de simetria radial da concentração intrapartícula). Segundo os autores, tem sido assumido que o coeficiente de dispersão para espécies reagentes é o mesmo que para um sistema inerte, embora Wakao et al. (1978) tenham encontrado uma considerável diferença entre estes dois casos.

Do ponto de vista da modelagem de reatores de leito fixo, a dispersão axial somente tem sido considerada em modelos unidimensionais. Este tipo de modelo será discutido posteriormente, no ítem Modelos para Reatores de Leito Fixo e Tubular, mas, antecipadamente, pode-se aqui ressaltar que o efeito da dispersão axial é considerado desprezível para a maioria dos reatores encontrados na prática industrial [Froment e Bischoff (1990), Hill (1977)].

Segundo Hill (1977), em reatores de leito fixo a dispersão radial resulta não apenas de uma difusão molecular ordinária e da turbulência, os quais também existem em leitos sem empacotamento, mas também devido à mistura e à defleções laterais, que surgem como efeito da presença das partículas de catalisador. O autor afirma ainda que estes efeitos constituem nas contribuições predominantes ao transporte radial, com os números de Reynolds normalmente empregados em reatores comerciais.

### II.2.4 Transferência de Calor em Reatores de Leito Fixo

A modelagem da transferência de calor em leitos fixos é um ponto de grande importância na análise e projeto de reatores catalíticos.

Os mecanismos que contribuem para a transferência de calor em reatores de leito fixo foram inicialmente divididos em duas partes, uma independente e a outra dependente das condições de escoamento [Yagi e Kunii (1957)]. Uma generalização destes mecanismos pode ser apresentada, conforme Feyo de Azevedo et al. (1990), em:

- (a) condução térmica através de partículas sólidas;
- (b) condução térmica através da superfície de contato entre duas partículas adjacentes;
- (c) condução térmica através do filme de gás ao redor da superfície de contato entre duas partículas;
- (d) radiação entre as partículas;
- (e) condução térmica molecular dentro do gás;
- (f) dispersão térmica do gás;
- (g) radiação entre vazios vizinhos;
- (h) transferência convectiva sólido-fluido;
- (i) transferência convectiva do fluido para a parede do leito;
- (j) transferência condutiva das partículas para a parede do leito;
- (l) radiação entre as partículas e a parede do leito;
- (m) transferência de calor entre a parede e as vizinhanças.

Os mecanismos (a) e (d) são considerados como sendo aqueles que contribuem para a condutividade efetiva do sólido e exibem comportamento isotrópico. O mecanismo (f) pode ser subdividido em contribuições axial e radial e, junto com os mecanismos (e) e (g), constituem na descrição mecanística da transferência de calor através do fluido. Os mecanismos de (i) a (l) são responsáveis pela troca de energia entre o leito e a parede do reator.

Conforme apontado por Balakrishnan e Pei (1979) e por Feyo de Azevedo et al. (1990), vários destes mecanismos podem ocorrer simultaneamente nas direções axial e radial e em série ou paralelo. Estes mecanismos podem também interagir um com o outro, sendo esta uma das principais razões das dificuldades na obtenção de correlações para os parâmetros de transferência de calor, bem como na análise do significado de dados experimentais.

Feyo de Azevedo et al. (1990) citam o trabalho de Vortmeyer (1980), no qual foi observado que, para temperaturas da parede do reator próximas a 600 K, a contribuição da radiação, ao coeficiente de transferência de calor na parede, pode alcançar 20 %. No entanto, os autores afirmam que embora a exclusão do transporte de calor por radiação possa produzir erros substanciais, é difícil determinar precisamente os efeitos da sua inclusão em casos particulares, devido à falta de conhecimento dos valores da emissividade da partícula, a qual é necessária no cálculo do fator de transferência de calor por radiação.

Neste trabalho, o efeito da radiação poderá ser desprezado sem maiores consequências, visto que as temperaturas empregadas não deverão chegar à níveis muito elevados.

### **II.3 Identificação de Parâmetros de Transferência de Calor**

De uma maneira geral, conforme apresentado por Dixon (1985), os principais efeitos de transferência de calor em reatores de leito fixo podem ser representados por coeficientes de condutividade e de convecção. Segundo o autor, o leito pode essencialmente ser dividido em uma fase de mistura (fluido escoando) e uma fase de condução (sólido mais fluido estagnado). Desta forma, são distinguidos dois coeficientes axiais e dois radiais de condutividade térmica, um para cada fase. A transferência de calor entre as fases pode ser representada por um único coeficiente convectivo e, nas proximidades da parede do reator, são distinguidos dois coeficientes convectivos, um para cada fase.

Os reatores de leito fixo são frequentemente representados por modelos pseudo-contínuos, os quais podem ser uni ou bidimensionais, dependendo se os perfis radiais de temperatura são importantes, e podem explicitamente incluir ambas as fases ou apenas uma única fase pseudo-homogênea. Os processos de transporte de calor são incluídos nos modelos bidimensionais sob a forma de condutividades térmicas axial e radial e através de um coeficiente de transferência de calor na parede. O modelo unidimensional agrega todas as resistências radiais em um único coeficiente global de transferência de calor. Conforme o nível de complexidade dos modelos aumenta, o número de parâmetros de transferência de calor necessários para descrever o sistema também aumenta. Detalhes a respeito destes e de outros modelos são fornecidos no próximo item deste capítulo.

Neste trabalho será empregado um modelo pseudo-homogêneo bidimensional, o qual utiliza um parâmetro efetivo para a condutividade térmica radial e um parâmetro convectivo para a transferência de calor na parede do reator. Assim sendo, estes dois parâmetros são analisados a seguir, discutindo-se os seus significados e os métodos para a sua determinação.

#### **II.3.1 Coeficiente de Convecção na Parede do Reator**

Segundo De Wasch e Froment (1972), a presença do coeficiente de transferência de calor na parede do reator pode ser detectada através de medidas experimentais de transferência de calor em leitos fixos, onde é observado que a condutividade efetiva tem o seu valor fortemente

diminuído nas vizinhanças da parede. Os autores ponderam que este efeito sugere a existência de uma resistência suplementar próximo à parede, a qual seria provavelmente devida à variações na densidade do empacotamento e do fluxo.

A preocupação com a operação segura em reatores catalíticos exotérmicos com resfriamento na parede, cai diretamente sobre o coeficiente de convecção na parede do reator, uma vez este parâmetro irá determinar os fluxos de calor do reator para o fluido refrigerante, e estes fluxos determinam a performance do reator. Apesar da importância deste parâmetro, tem-se verificado que as correlações e as medidas experimentais disponíveis na literatura apresentam uma grande dispersão [Paterson e Carberry (1983), Dixon e Cresswell (1979), Li e Finlayson (1977)]. Estes desvios são consideráveis para números de Reynolds menores do que aproximadamente 400, sendo que a maioria dos reatores catalíticos de leito fixo encontrados na prática estão dentro deste intervalo [Vortmeyer e Haidegger (1991)].

Por esta razão, o conceito de coeficiente de transferência de calor na parede do reator tem sido inúmeras vezes contestado. De fato, trabalhos recentes lançam algumas dúvidas a respeito do significado físico deste parâmetro. Tsotsas e Schlünder (1990) fazem algumas considerações neste sentido. Segundo eles, se a extensão espacial da região onde a resistência à transferência de calor está localizada for pequena com relação ao diâmetro do tubo, então o uso deste parâmetro em uma condição de contorno é justificável e, deste forma, pode-se esperar que o modelo padrão apresente bons resultados. Por outro lado, o coeficiente convectivo pode ser um parâmetro agregado que leva em conta todos os efeitos que porventura tenham sido negligenciados na equação do modelo, tais como a dispersão axial de calor e a distribuição não-uniforme da velocidade do fluido. Nestes casos, os autores concluem que o parâmetro seria apenas um operador matemático e o modelo padrão não teria mais nenhum significado físico.

Na literatura são apresentados vários trabalhos que resumem resultados experimentais de transferência de calor em reatores de leito fixo, fornecendo correlações para o cálculo de parâmetros. Entre outros, destacam-se os trabalhos de Li e Finlayson (1977) e Balakrishnan e Pei (1979). Os primeiros apresentam um trabalho bastante crítico na análise dos dados experimentais disponíveis na literatura até 1977, apontando, inclusive, falhas em vários destes trabalhos.

Entre as correlações disponíveis na literatura para o cálculo do coeficiente de transferência de calor na parede do reator, as mais citadas são as de Yagi e Kunii (1960), Leva (1947) e Leva et al. (1948), a generalização de Jakob (1957) para a expressão de Colburn (1931) e os trabalhos de Dixon e Cresswell (1979) e Dixon (1985).

A estimativa deste parâmetro também pode ser feita através de um procedimento de ajuste a partir de medidas do perfil de temperatura. Neste sentido, pode-se citar os trabalhos de Lerou e

Froment (1978), Wijngaarden e Westerterp (1992), Baiker e Bergougan (1985), Borkink e Westerterp (1992), entre outros.

Com relação às medidas experimentais de temperatura para o ajuste, Slivaniotis et al. (1988) observaram que em muitos estas medidas apresentam uma forte dependência na direção radial e costumam ser feitas na saída do leito. Por outro lado, Olbrich e Potter (1972) mostraram que medidas do perfil axial de temperatura são melhores para o ajuste de parâmetros de transferência de calor em reatores de pequeno diâmetro.

### II.3.2 Coeficiente de Condutividade Térmica Efetiva Radial

Conforme discutido anteriormente, a transferência de energia no interior de leitos fixos é um processo extremamente complexo, devido aos múltiplos mecanismos que ocorrem dentro de uma estrutura geométrica complexa. Conseqüentemente, é conveniente utilizar-se condutividades térmicas efetivas, as quais englobam todas as contribuições ao transporte de energia térmica, exceto a convecção na direção do fluxo [Hill (1977)]. O segundo parâmetro que surge em um modelo pseudo-homogêneo bidimensional é, portanto, o coeficiente de condutividade térmica efetiva radial (considerando-se desprezível o termo referente à condutividade axial).

A condutividade térmica efetiva radial (bem como a axial) depende de variáveis como a temperatura, o tipo de escoamento, condutividades térmicas das fases sólida e gasosa, diâmetro da partícula e porosidade, geometria do empacotamento e da emissividade do sólido [Hill (1977) e Smith (1981)].

Alguns autores têm verificado que a condutividade térmica efetiva radial domina a transferência de calor em leitos fixos, especialmente para valores elevados da razão  $D_t/D_p$  [Feyo de Azevedo et al. (1990)] e que, também, a estimativa do coeficiente de transferência de calor efetivo radial seria mais precisa do que a estimativa do coeficiente convectivo na parede do reator [Baiker e Bergougnan (1985)]. Este último resultado pode ser contestado baseado no trabalho de Lerou e Froment (1977), que encontraram um resultado oposto a este e atribuíram esta diferença à escolha dos parâmetros a serem estimados, visto que muitos autores utilizam os números de Peclet efetivo radial e de Biot, ao invés da escolha mais adequada que seria justamente os parâmetros fundamentais de transferência de calor. De fato, alguns autores não consideram o parâmetro de convecção na parede do reator, mas consideram, por outro lado, uma variação radial na condutividade térmica efetiva, caracterizando a resistência adicional existente nas

proximidades da parede do reator através de uma diminuição no seu valor [Ahmed e Fahien (1980) e Delmas e Froment (1988)].

Da mesma maneira que para o coeficiente de convecção na parede, existem na literatura vários trabalhos que apresentam uma revisão dos experimentos e das correlações para o cálculo da condutividade térmica efetiva radial, podendo-se destacar, novamente, o trabalho de Balakrishnan e Pei (1979).

Entre as correlações que se destacam na literatura, estão aquelas que consideram o fluxo efetivo de calor por condução através de duas contribuições, a primeira dinâmica (isto é, dependente das condições do escoamento) e a segunda estática. Esta forma de correlação que teve início com os trabalhos de Yagi e Kunii (1957) e Kunii e Smith (1960), apresenta os parâmetros de transferência de calor como sendo lineares quando colocados como função do número de Reynolds referido ao diâmetro da partícula. Posteriormente, De Wasch e Froment (1972) reforçaram estes estudos apresentando uma modificação ao cálculo da contribuição dinâmica. As correlações de Dixon e Cresswell (1979) e Dixon (1985) também têm sido muitas vezes utilizadas para o cálculo das condutividades térmicas em leitos fixos.

Juntamente com o parâmetro de transferência de calor por convecção na parede do reator, a condutividade térmica efetiva radial também tem sido inúmeras vezes obtida a partir do ajuste de perfis de temperatura.

#### **II.4 Modelos para Reatores de Leito Fixo e Tubulares**

A modelagem de reatores tubulares de leito fixo tem sido largamente estudada, apresentando-se modelos com diferentes níveis de sofisticação, capazes de fornecer respostas suficientemente precisas com relação aos fenômenos observados experimentalmente. O nível de sofisticação do modelo deve estar diretamente ligado às características do processo, tais como do esquema reacional e sensibilidade à perturbações nas condições de operação.

Um procedimento geral para a escolha de um modelo pode ser resumido da seguinte maneira [Feyo de Azevedo et al. (1990)]:

- a) o modelo não deve ser mais detalhado do que o absolutamente necessário para o propósito particular envolvido;
- b) o modelo deve conter um número mínimo possível de parâmetros;

- c) devem existir correlações disponíveis para os parâmetros do modelo;
- d) o esforço matemático/computacional necessário para a solução do modelo deve ser razoável.

O item (d) merece especial atenção em cálculos de otimização e controle, onde as equações do modelo devem ser resolvidas várias vezes, e o tempo adicional necessário para um modelo mais complicado, pode tornar-se significativamente expensivo, sem grandes ganhos para a representabilidade do reator. A literatura pertinente aos reatores tubulares de leito fixo, apesar de apresentar-se vasta, relativamente às correlações para os parâmetros dos modelos, pode ser considerada insuficiente, pois tem-se verificado, na maioria dos casos, desvios significativos com relação ao comportamento experimental e, desta forma, a seleção apropriada destas correlações pode significar o sucesso ou não do projeto do reator.

De uma maneira mais específica, os aspectos a serem tratados na modelagem de reatores de leito fixo dividem-se em fenômenos microscópicos e macroscópicos. Os fenômenos microscópicos estão relacionados às partículas do catalisador e são normalmente tratados em estudos cinéticos, nos quais a etapa de controle da reação é identificada e modelada. Também em uma escala microscópica estão os transportes interfacial e intrapartícula de reagentes e produtos, bem como os respectivos gradientes de concentração e temperatura.

Os fenômenos macroscópicos tratam dos aspectos relacionados ao reator e dos processos globais de transferência de calor e massa. Neste sentido, são considerados o tipo de escoamento, os fenômenos de dispersão axial e radial e a distribuição da porosidade do leito.

Um modelo geral para reatores tubulares de leito fixo deveria levar em conta os transportes interfacial e intrapartícula de calor e massa. Os modelos mais complexos são os chamados modelos heterogêneos e distinguem entre as condições de concentração e temperatura no fluido e na superfície das partículas de catalisador, ou até mesmo no interior das partículas.

Em condições de estado estacionário e se a difusão intrapartícula for rápida, a diferença entre as condições locais de temperatura e concentração entre o fluido e a partícula podem existir, mas os perfis globais são considerados idênticos e esta simplificação leva aos chamados modelos pseudo-homogêneos, sendo que, nestes casos, a natureza heterogênea é introduzida considerando-se parâmetros efetivos de transporte.

Quanto à dimensionalidade, os modelos podem ser unidimensionais ou bidimensionais. Os modelos unidimensionais negligenciam a resistência à transferência de calor e massa na direção radial e, portanto, predizem temperaturas e conversões uniformes na secção transversal. No entanto, tem sido mostrado que a temperatura "média" predita por esses modelos difere significativamente do verdadeiro valor radial médio [De Wash e Froment (1972)].

Ahmed e Fahien (1980) apontam que o modelo pseudo-homogêneo unidimensional apresenta bons resultados em caso de operação isotérmica e adiabática e, no caso de reações exotérmicas com resfriamento na parede do reator, este modelo apenas daria bons resultados se: (1) a taxa da reação fosse aproximadamente linear com a temperatura e a conversão (de forma que a taxa de reação nos valores médios de temperatura e conversão seriam iguais à verdadeira taxa média na secção transversal) e, (2) uma estimativa precisa do coeficiente de transferência de calor fosse disponível para a predição da perda de calor para as redondezas. Ainda com relação a este tipo de modelo, Quinta Ferreira et al. (1992) observam que ele prediz temperaturas de ponto quente menores que o correspondente modelo bidimensional.

No modelo pseudo-homogêneo bidimensional, a transferência de calor na direção radial é superposta sobre a transferência de calor por convecção na direção do fluxo. O empacotamento e o fluido são usualmente tomados como contínuos e toda a transferência de calor na direção radial é considerada através de uma "condução efetiva", que contém contribuições da condução no fluido e no sólido, convecção na direção radial e radiação, novamente em ambas as fases. Usualmente, este modelo é caracterizado por dois parâmetros, sendo que um deles representa a condutividade térmica efetiva radial e o outro representa a transferência de calor na parede.

De acordo com Froment e Bischoff (1990), a utilização de um modelo heterogêneo pode tornar-se necessária para reações muito rápidas com importantes efeitos térmicos. No entanto, os autores apresentam resultados de perfis de temperatura obtidos por modelos pseudo-homogêneos e por modelos heterogêneos estacionários e verificam que praticamente não há diferença entre os resultados obtidos, desde que o modelo seja bidimensional.

Wijngaarden e Westerterp (1993) apresentam perfis de temperatura modelados considerando-se a heterogeneidade do leito, desprezando a condução de calor através da superfície de contato entre as partículas. Por considerar que o perfil de temperatura é descontínuo entre as partículas de catalisador e o fluido, os autores obtiveram, ao invés de um perfil suavemente parabólico, um perfil cheio de pulos e desvios. Eles observaram ainda que, a despeito dos desvios, os resultados obtidos após ter-se uniformizado o leito através de sucessivas fluidizações [Wijngaarden e Westerterp (1992)] apresentaram um valor médio razoavelmente suave.

Quinta Ferreira et al. (1992) apresentam um modelo heterogêneo bidimensional completo, levando em conta a difusão intrapartícula e a convecção e comparam os resultados com os modelos bidimensionais heterogêneo e pseudo-homogêneo. Os autores concluem que, aparentemente, o modelo pseudo-homogêneo poderia substituir o modelo heterogêneo completo, após uma escolha adequada dos parâmetros radiais. No entanto, ponderam que deve-se ter

cuidado, pois no sistema por eles analisado, o modelo pseudo-homogêneo mostrou uma sensibilidade extremamente alta a tais parâmetros, levando a um abrupto aumento no valor do ponto-quente.

Borkink e Westerterp (1992) estudaram a influência do diâmetro do tubo ( $d_t$ ) e do diâmetro ( $d_p$ ) e do formato da partícula sobre o transporte radial de calor em leitos fixos. Os autores afirmam que a característica heterogênea e discreta do leito é possivelmente mais importante do que tem sido assumido, especialmente para baixos  $D_p/D_t$ .

Uma tentativa de se aproximar da situação física real, sem no entanto envolver-se com a complicação matemática inerente aos modelos heterogêneos, é a utilização de modelos pseudo-homogêneos com algumas modificações, as quais na maioria das vezes estão na consideração da existência de perfis radiais de velocidade e porosidade e a inclusão da dispersão axial sobre o escoamento ou sobre o perfil de temperatura e concentração na entrada do leito.

Inicialmente, pode-se considerar o modelo unidimensional com mistura na direção axial, conforme Froment e Bischoff (1990). A mistura na direção axial, que é devida à turbulência e ao empacotamento das partículas do catalisador, é levada em conta pela superposição de um mecanismo de transporte "efetivo" sobre o transporte global por "plug-flow". O fluxo devido a este mecanismo é descrito por uma fórmula análoga à Lei de Fick para transferência de massa ou pela Lei de Fourier para a transferência de calor por condução. As constantes de proporcionalidade são difusividades ou condutividades "efetivas". Devido às hipóteses envolvidas na sua derivação, estes parâmetros contém o efeito do perfil de velocidade. No entanto, tem sido mostrado [Carberry e Wendel (1963)] que para os fluxos de velocidade usados na prática industrial, o efeito da dispersão axial de calor e massa sobre a conversão é negligenciável quando a profundidade do leito excede cerca de 50 vezes o diâmetro da partícula. Portanto, o comprimento dos reatores de leito fixo industriais remove a necessidade da modelagem incluindo a difusão axial.

Ahmed e Fahien (1980) desenvolveram um modelo bidimensional com perfil de velocidade radial e com variações na difusividade e na condutividade térmica radiais. Neste modelo, ao invés de considerar-se um coeficiente de transferência de calor na parede, é levada em conta a maior resistência ao fluxo de calor na região próxima à parede do reator, utilizando-se um valor menor para a condutividade térmica. São considerados também os efeitos dos perfis de temperatura e concentração na entrada do leito, considerando-se a difusão axial na zona de pré-reação. Na segunda parte do trabalho, os autores desenvolveram um modelo unidimensional modificado, utilizando cinco equações diferenciais ordinárias descrevendo variações axiais da conversão e temperatura na linha central do reator, conversão e temperaturas médias e, finalmente, a

conversão na parede do reator. Os autores observaram que este modelo unidimensional modificado apresentou resultados com precisão comparável ao modelo bidimensional, mas requerendo apenas metade do tempo computacional.

Delmas e Froment (1988) também apresentam um modelo com variações radiais de porosidade e velocidade. Os autores observam que a fração de vazios varia da parede para o eixo do leito de uma maneira bastante oscilatória, e apresentam uma correlação para o cálculo do perfil radial de porosidade. A ligação entre os efeitos da velocidade radial e da fração de vazios é feita através de uma equação para a perda de carga no leito, tendo-se utilizado a equação de Ergun modificada [Foscolo et al. (1983)].

Kalthoff e Vortmeyer (1980) comparam as temperaturas de ignição/extinção e os perfis de temperatura medidos para a reação de oxidação exotérmica do etano em um reator de leito fixo com resfriamento na parede, com as soluções correspondentes para o modelo pseudo-homogêneo bidimensional. Obteve-se uma melhor concordância com os experimentos quando as equações do modelo incorporaram as distribuições radiais de velocidade e porosidade. Para o modelo com fluxo em "plug-flow", a concordância entre os resultados foi razoável e, da mesma maneira que Lerou e Froment (1977), os autores observaram que neste caso os perfis axiais de temperatura foram menores comparados ao modelo completo, o que poderia resultar em uma condição de "runaway" do reator onde era esperado uma operação segura.

Daszkowski e Eigenberger (1992) estudaram o problema de transferência de calor em reatores com fluxo industrial com e sem reação química. Eles concluíram que a reação e a transferência de calor podem ser modeladas com parâmetros independentes apenas se a variação radial do perfil de velocidade for apropriadamente considerada. Neste caso, os parâmetros de transferência de calor obtidos foram de 20 a 40% menores do que aqueles obtidos a partir das correlações que são baseadas no modelo com fluxo em "plug-flow". Além disso, os autores verificaram que os parâmetros do modelo com fluxo em "plug-flow" apresentaram uma dependência com o comprimento do reator, enquanto que para o modelo com fluxo detalhado isto não ocorreu. Os autores obtiveram os perfis de temperatura e concentração, axiais e radiais, para a reação de oxidação do propano e concluíram que apenas o modelo com fluxo detalhado foi capaz de modelar os experimentos com a precisão desejada. Observaram, também, que as maiores diferenças entre os modelos foram localizadas na região próxima à parede, onde a reação foi rápida o bastante para produzir razoáveis valores de "hot spot" e conversão. No entanto, os autores finalizam apontando que este modelo requer um elevado tempo computacional para a sua execução.

Hunt e Tien (1990) apresentam um modelo onde o perfil de velocidade é determinado através de uma equação de momento e com uma condição de contorno baseada na temperatura da parede. Os autores enfatizam que os modelos tradicionais não são baseados em taxas de transferência de calor e que, no caso de processos reativos exotérmicos, existe uma fonte de calor que na maioria das vezes não é considerada e que, portanto, estes modelos não poderiam ser usados para prever as taxas de resfriamento na parede do reator. Para a avaliação dos resultados, os autores idealizaram uma reação irreversível de primeira ordem e compararam os resultados entre o modelo convencional e o modelo por eles apresentado. Ao final, os autores reafirmam seu ponto-de-vista com relação às condições de contorno dos modelos convencionais e atentam para o fato de que, para um mesmo fluxo de calor, o gradiente de calor próximo à parede é muito maior no caso em que é assumido um perfil de velocidade variável.

Vortmeyer et al. (1992) apresentam um modelo onde é considerada a interação entre o fluxo e a temperatura. Este tratamento é justificado pela observação da dependência da velocidade do gás com a temperatura, de forma que é esperado que os perfis de fluxo - quer seja "plug-flow" ou de qualquer outro tipo - não permaneçam constantes ao longo do comprimento do reator. A relação entre a temperatura e a densidade do gás foi considerada através da Lei dos Gases Ideais e a distribuição da porosidade segundo Vortmeyer e Schuster (1983). Os autores verificaram que, apesar dos modelos convencionais apresentarem temperaturas menores que o modelo por eles proposto, esta diferença não foi muito grande (e tendem a tornar-se cada vez menores à medida que aumentam as taxas de fluxo e o comprimento da zona de reação). Desta forma, devido às dificuldades inerentes, em particular para os dados cinéticos globais, não é recomendável até o presente momento utilizar-se uma modelagem que inclua a interação entre o fluxo e temperatura.

Paterson e Carberry (1983) fazem algumas considerações sobre as eventuais falhas do modelo pseudo-homogêneo sem variações radiais nos perfis de velocidade e porosidade e sem dispersão axial, o chamado modelo convencional. Essas falhas são apontadas principalmente com a super predição sistemática do ponto-quente e a diminuição da condutividade efetiva com o aumento da profundidade do leito. Assim, o primeiro ponto implicaria que o modelo convencional subestima as taxas de remoção de calor do leito através da parede, sendo que a correlação por eles proposta apresenta, para o cálculo do coeficiente de convecção na parede, um valor muito maior do que aqueles usualmente encontrados. Com relação ao segundo ponto, os autores afirmam que a introdução do termo da dispersão axial remove a anomalia da dependência com o comprimento, resultando em um melhor ajuste dos dados experimentais. No entanto, os autores afirmam que o modelo convencional frequentemente se adapta aos dados experimentais através de um processo de ajuste, o qual usualmente envolve um aumento nos valores dos

parâmetros. Froment e Bischoff (1990) contestam este ponto de vista, por considerar que um ajuste arbitrário dos parâmetros poderia levar à inconsistências, com perda do significado físico destes parâmetros.

A discussão da modelagem de reatores tubulares de leito fixo foi feita, até aqui, através de modelos contínuos, levando a um sistema de equações diferenciais onde os efeitos de mistura são expressos em termos de condução e difusão efetivas. Uma outra aproximação clássica à esta descrição determinística é o modelo de células de Deans e Lapidus (1960), onde os interstícios entre os elementos do empacotamento são idealizados como reatores de mistura perfeita, os quais representam o comportamento de dispersão. No regime permanente, um par de equações algébricas deve ser resolvido por célula. Este tipo de modelo foi originalmente introduzido quando a solução de um grande número de equações algébricas para o estado estacionário (ou equações diferenciais ordinárias para o estado não-estacionário) era mais simples do que a correspondente solução das equações diferenciais parciais dos modelos contínuos.

Através da apresentação feita até o momento, pode-se perceber que na literatura são apresentadas várias opções para a modelagem dos reatores tubulares de leito fixo, e que os modelos podem ser simples ou complexos. Uma das maneiras de se escolher um modelo adequado para um certo processo é, dispondo de vários modelos, efetuar-se um análise de discriminação na qual os modelos que não satisfizerem um critério inicial serão rejeitados. Neste sentido, Vortmeyer e Haidegger (1991) apresentam uma discriminação entre três modelos pseudo-homogêneos onde dados experimentais, comparados com os resultados previstos pelos modelos, são utilizados para escolher o melhor entre os modelos considerados. O primeiro e o segundo modelo estudados assumem que não há variações radiais de velocidade e porosidade, sendo que no primeiro modelo foi utilizada uma condição de contorno baseada na temperatura da parede do reator e, no segundo, uma condição levando em conta o fluxo de calor próximo à parede. O terceiro modelo avaliado foi o de Kalthoff e Vortmeyer (1980), o qual inclui variações na velocidade e porosidade e com uma condição de contorno baseada na temperatura da parede do reator. Os dados experimentais foram coletados para a reação de oxidação exotérmica do etano e os parâmetros dos modelos foram todos calculados através de correlações. Ao final, os autores observaram que o segundo modelo (que utiliza como condição de contorno o fluxo de calor próximo à parede) foi aquele que melhor representou os dados experimentais.

## II.5 Sensitividade Paramétrica

Um dos principais pontos no projeto de reatores de leito fixo não-isotérmicos consiste no conhecimento dos perfis de temperatura no interior do reator e do seu comportamento perante pequenas variações nas variáveis operacionais e parâmetros físico-químicos envolvidos. Especialmente em reações gasosas exotérmicas, a temperatura pode sofrer um repentino aumento ao longo do comprimento do reator, podendo-se atingir a chamada condição de "runaway", a qual está associada à presença de um ponto-quente. A manutenção de elevadas temperaturas pode afetar diretamente a atividade do catalisador, a conversão, os processos de seletividade e até mesmo a segurança da operação do reator.

Bilous e Amundson (1956) foram os primeiros a utilizar a denominação de região de operação com "sensitividade paramétrica", para as condições de operação nas quais o perfil de temperatura é extremamente sensível à pequenas variações nos parâmetros do sistema.

A sensitividade paramétrica em reatores de leito fixo, bem como o fenômeno de "runaway", tem sido atribuída à heterogeneidade do sistema e, desta forma, modelos heterogêneos têm sido, às vezes, utilizados neste tipo de estudo [Khandavalli et al. (1993), Bauman e Varma (1990), McGreavy e Adderley (1973)]. No entanto, Morbidelli e Varma (1988) afirmam que, apesar dos modelos homogêneos fornecerem apenas uma aproximação de primeira ordem do comportamento intrinsecamente heterogêneo do reator, eles apresentam todas as características qualitativas dos sistemas reais do ponto de vista da sensitividade, justificando, portanto, a sua utilização na maioria dos estudos de sensitividade reportados na literatura. Froment e Bischoff (1990) e Morbidelli e Varma (1985) apresentam uma comparação entre alguns dos critérios de sensitividade mais citados na literatura.

Van Welsenaere e Froment (1970) utilizaram perfis de temperatura e pressão parcial (plano p-T) e concluíram que a sensitividade paramétrica e o "runaway" são possíveis quando o "hot spot" excede um certo valor (primeiro critério) e quando o perfil de temperatura desenvolve pontos de inflexão antes do seu valor máximo (segundo critério), conforme havia sido anteriormente verificado por Dente e Collina (1964).

Morbidelli e Varma (1982) por sua vez, utilizaram o critério de Adler e Enig (1964) e também associaram a sensitividade paramétrica com a ocorrência de um ponto de inflexão no perfil de temperatura antes do ponto-quente, porém eles utilizaram um plano de temperatura-conversão. Este método pode ser aplicado para várias ordens de reação.

Sklivaniots et al. (1988) estudaram a sensitividade com relação aos parâmetros de transferência de calor em um modelo pseudo-homogêneo bidimensional e concluíram que, em

geral, a distribuição e os valores numéricos da sensibilidade paramétrica dependem fortemente dos valores reais dos parâmetros. Eles estudaram a variação nos contornos de sensibilidade como efeito do aumento do número de Reynolds com o conseqüente aumento dos valores reais dos parâmetros.

Outros trabalhos estendem a análise da sensibilidade aos parâmetros de operação e projeto do reator, além de parâmetros cinéticos. Neste sentido, Feyo de Azevedo e Wardle (1989) apresentam uma análise de sensibilidade com referência ao comportamento de um reator de leito fixo em escala piloto, processando a reação de oxidação do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Um estudo inicial com relação aos parâmetros de transporte e cinético mostrou a pronunciada influência da energia aparente de ativação sobre as respostas de temperatura e conversão do sistema. A análise relativa aos parâmetros de transferência mostrou que as incertezas associadas à condutividade efetiva radial são responsáveis por 70 a 80% da variação da temperatura do "hot spot". Com relação aos parâmetros de operação, entre outras conclusões, os autores apontam que a temperatura do "hot spot" foi afetada principalmente pela temperatura de entrada e pela pressão.

Ungureanu et al. (1994) também apresentam estudos de sensibilidade com relação aos parâmetros de projeto e de transporte, para a reação de desidrogenação do etilbenzeno, utilizando um modelo pseudo-homogêneo. Entre outras conclusões, os autores verificaram que a temperatura no reator foi influenciada por quase todos os parâmetros considerados, sendo mais intensa a influência do raio do reator, da taxa de alimentação dos gases de combustão e do parâmetro efetivo radial de transferência de calor, e, por outro lado, sendo menos influenciada pela difusividade efetiva.

A influência do fluido refrigerante sobre a sensibilidade foi estudada por Soria Lopez et al. (1981), para reatores de leito fixo multitubulares com fluxo de resfriamento em concorrente. Os autores identificaram dois regimes característicos: um primeiro regime onde a temperatura apresentou um máximo à uma posição axial finita do reator, e um segundo regime, por eles denominado de operação pseudo-adiabática, onde a temperatura está sempre aumentando com a coordenada axial do reator. Por fim, eles apresentam duas equações, uma que estima a condição limite entre os dois regimes e outra que estabelece um critério de "runaway", como uma extensão do critério de Van Welsenaere e Froment (1970).

A sensibilidade paramétrica também tem sido utilizada como um guia na obtenção da localização ótima de sensores em experimentos para a estimativa de parâmetros. No entanto, Sklivaniotis et al. (1988) ponderam que não há como se obter uma regra geral para este procedimento, uma vez que a distribuição da sensibilidade dos parâmetros depende dos valores reais dos parâmetros e do fluxo no interior do reator. Segundo os autores, à despeito das

dificuldades associadas a este procedimento, a localização ótima de sensores deveria ser feita através de um processo iterativo, onde uma primeira estimativa dos parâmetros poderia ser usada para predizer as regiões de alta sensibilidade, e os sensores deveriam então ser recolocados nestas regiões e o experimento repetido.

Uma outra técnica utilizada na determinação dos pontos de alto nível de informação paramétrica para a colocação de sensores, é a técnica de planejamento sequencial de experimentos, a qual visa conciliar uma estimativa precisa dos parâmetros com um mínimo esforço experimental. Oliveira et al. (1991) utilizaram esta técnica e obtiveram resultados semelhantes àqueles de Sklivaniotis et al. (1988), verificando que com o aumento da condutividade térmica efetiva radial e do coeficiente convectivo na parede do reator, a sensibilidade assume valores pequenos, com um máximo localizado próximo à entrada do leito. Por outro lado, segundo Sklivaniotis et al. (1988), valores pequenos destes parâmetros produzem altos valores de sensibilidade distribuídos ao longo do leito.

Finalmente, a sensibilidade paramétrica também pode ser utilizada para determinar quais dos parâmetros de um modelo exercem maior influência sobre a resposta do sistema. Isto é feito combinando-se, de maneira apropriada, o cálculo da sensibilidade com uma estimativa do grau de incerteza associado aos parâmetros.

## II.6 - Conclusões

Foram discutidos neste capítulo alguns dos inúmeros trabalhos existentes na literatura que tratam da modelagem de reatores de leito fixo. Foi constatado que a maioria dos trabalhos nos quais são feitos estudos para a determinação de parâmetros de transferência de calor, não é considerada a presença de uma reação química. Também, quando são utilizadas técnicas de ajustes baseadas em medidas de temperatura no reator, poucos autores têm atentado para o problema da localização ótima de sensores de temperatura, ou seja, para as posições axiais e radiais onde estas medidas deveriam ser realizadas, com o propósito de obtenção de parâmetros mais precisos.

O uso de um modelo pseudo-homogêneo também foi claramente justificado, uma vez a qualidade de suas predições já tenha sido várias vezes demonstrada. A isto, soma-se o fato das dificuldades de solução e caracterização dos parâmetros de um modelo heterogêneo.

Ao considerar todos estes pontos, este trabalho propõe uma sistemática de ajuste de parâmetros em reatores de leito fixo onde está sendo processada uma reação química. Escolheu-se um modelo pseudo-homogêneo bidimensional e estacionário onde os fenômenos de transferência de calor são representados por dois parâmetros, sendo um de condutividade térmica efetiva radial ( $\lambda_{er}$ ) e um outro de convecção na parede do reator ( $\alpha_{wi}$ ).

## CAPÍTULO III

### Modelos Matemáticos para Reatores Tubulares de Leito Fixo

#### III.1 Introdução

No capítulo II foram discutidos alguns dos modelos matemáticos encontrados na literatura para a modelagem de reatores de leito fixo. Também foram discutidos os aspectos envolvidos na escolha do modelo. Neste trabalho não são considerados os modelos heterogêneos, uma vez que as complicações envolvidas na solução destes modelos tornam a sua utilização proibitiva dentro dos objetivos anteriormente estabelecidos. Portanto, neste capítulo serão apresentados apenas os modelos pseudo-homogêneos, nas suas versões uni e bidimensional.

Na Figura III.1 é apresentada uma representação esquemática do reator de leito fixo que está sendo considerado neste trabalho.

Na parte final deste capítulo, são apresentados os resultados da simulação de um reator de leito fixo processando a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído.

#### III.2 - O Modelo Pseudo-Homogêneo Unidimensional

Froment e Bischoff (1990) apresentam dois tipos de modelos unidimensionais, o chamado modelo básico e o modelo com mistura axial. No entanto, pelos motivos anteriormente apresentados, a difusão axial pode ser desprezada para a maioria das aplicações industriais e, desta forma, este tipo de modelo não será aqui considerado. O modelo que os autores definem como sendo o "modelo básico" é aquele no qual o único mecanismo de transporte que ocorre na direção axial é o fluxo global propriamente dito, assumido do tipo "plug-flow". Também, este modelo despreza a resistência de calor e massa na direção radial e, portanto, prediz temperaturas e conversões uniformes em uma secção transversal do reator.

As equações de conservação no estado estacionário para este modelo podem ser escritas como [Froment e Bischoff, 1990]:

$$-\frac{d(u_s C_A)}{dz} = r_w \rho_B \quad (\text{III.1})$$

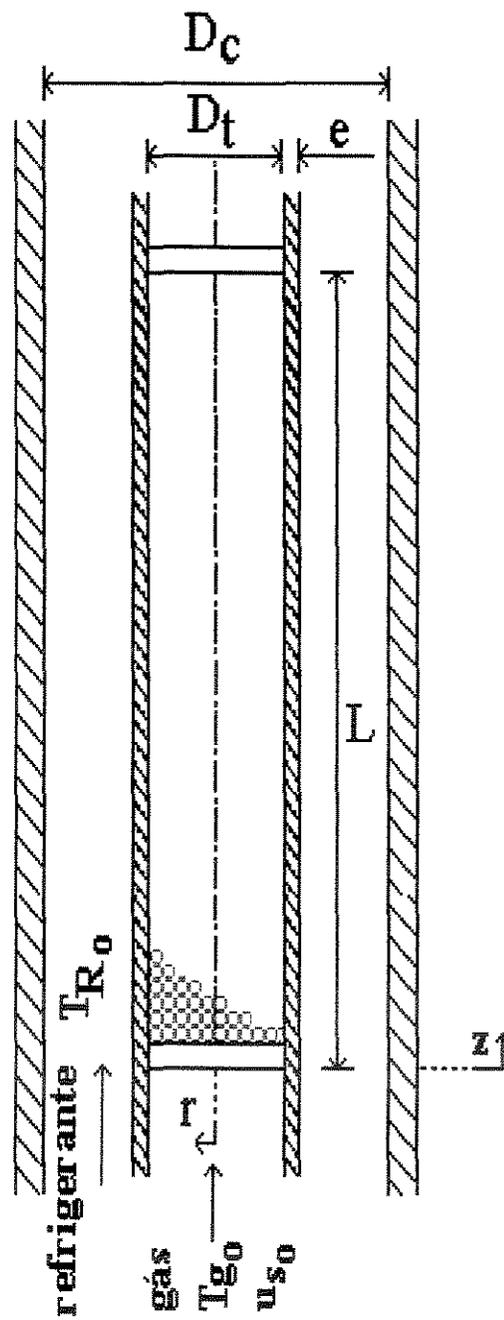


Figura III.1 - Representação esquemática de um reator de leito fixo com resfriamento.

$$u_s \rho_g c_{pg} \frac{dT}{dz} = -(\Delta H) r_W \rho_B - 4 \frac{U}{D_t} (T - T_r) \quad (\text{III.2})$$

$$-\frac{dp_t}{dz} = f \frac{\rho_g u_s^2}{D_p} \quad (\text{III.3})$$

com as condições de contorno:

$$C_A = C_{A0} \quad T = T_0 \quad p_t = p_{t0} \quad \text{em } z = 0$$

Na equação de perda de carga,  $f$  é o fator de atrito e, na equação III.2,  $U$  é um coeficiente global de transferência de calor, definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{e}{\lambda_t} \cdot \frac{A_i}{A_{ml}} + \frac{1}{\alpha_{we}} \cdot \frac{A_i}{A_R} \quad (\text{III.4})$$

onde

$$A_i = \pi \cdot D_t \cdot L \quad (\text{III.5})$$

$$A_R = \pi \cdot D_e \cdot L \quad (\text{III.6})$$

$$A_{ml} = \frac{(A_R - A_i)}{\ln(A_R/A_i)} \quad (\text{III.7})$$

e

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_{wi}} + \frac{D_t}{8\lambda_{cr}} \quad (\text{III.8})$$

### III.3 - O Modelo Pseudo-Homogêneo Bidimensional

Segundo Froment e Bischoff (1990), a simplificação imposta pelo modelo unidimensional, no que concerne ao desprezo às transferências de calor e massa na direção radial, pode levar a grandes erros, especialmente se estiverem sendo consideradas reações com pronunciados efeitos de calor. Os modelos bidimensionais, por sua vez, consideram a condução de calor e massa na direção radial através de parâmetros efetivos.

Na formulação deste modelo serão assumidas as seguintes hipóteses:

- o sistema está no estado estacionário;
- a condutividade axial de calor e massa podem ser desprezadas;
- o perfil de velocidade é plano;
- a pressão é constante ao longo do leito;
- o perfil de temperatura na entrada do leito é plano;
- a porosidade é uniforme;
- os parâmetros físicos e de transporte não variam com a temperatura.

Assim, as equações de continuidade podem ser escritas como:

$$D_{er} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_B r_W = 0 \quad (\text{III.9})$$

$$\lambda_{er} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u_s \rho_g c_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_B (-\Delta H) r_W = 0 \quad (\text{III.10})$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} C = C_0 \quad T = T_0 \quad \text{em} \quad z = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{em} \quad r = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_W}{\lambda_{er}} (T|_{r=R_t} - T_W) \quad \text{em} \quad r = R_t \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

### III.4 Balanço Energético para o Fluido Refrigerante

Conforme esquematizado na Figura III.1, o reator de leito fixo a ser modelado é considerado como tendo resfriamento na sua parede. Assim, o balanço de energia do refrigerante, para o caso de escoamento dos fluxos em co-corrente, pode ser formulado como:

$$\frac{dT_R}{dz} = \frac{U\pi D_t}{m_R c_{pR}} (T_M - T_R) \quad (\text{III.12})$$

onde  $T_R$  é a temperatura do fluido refrigerante,  $T_M$  é uma temperatura média no interior do tubo e  $U$  é calculado pela equação (III.4).

### III.5 - Cálculo da Temperatura da Parede

O cálculo da temperatura da parede,  $T_W$ , pode ser feito a partir dos fluxos de calor através da parede do tubo do reator, considerando-se  $T_{W,\text{interno}} = T_{W,\text{externo}} = T_W$ . Assim:

$$q_{\text{INT}} = Q/A_I = \alpha_{Wi} (T_{\text{NT}+1} - T_W) \quad (\text{III.13})$$

$$q_{\text{EXT}} = Q/A_R = \alpha_{We} (T_W - T_R) \quad (\text{III.14})$$

onde  $A_I$  e  $A_R$  são calculados pelas equações (III.5) e (III.6), respectivamente.

Para  $q_{\text{INT}} = q_{\text{EXT}}$ , obtém-se:

$$\alpha_{Wi} (T_{\text{NT}+1} - T_W) \cdot D_t = \alpha_{We} (T_W - T_R) \cdot D_e \quad (\text{III.15})$$

e, finalmente, com  $D_e = D_t + 2e$ , obtém-se:

$$T_W = \frac{\alpha_{Wi} T_{\text{NT}+1} + \alpha_{We} T_R \left( \frac{D_t + 2e}{D_t} \right)}{\alpha_{Wi} + \alpha_{We} \left( \frac{D_t + 2e}{D_t} \right)} \quad (\text{III.16})$$

onde  $T_{NT}$  é a temperatura no ponto mais externo ao tubo (relativamente aos pontos de colocação ortogonal, conforme será discutido posteriormente).

### III.6 - Solução Numérica das Equações do Modelo

As equações do modelo pseudo-homogêneo unidimensional, eq. III.1, III.2 e III.3, bem como o balanço térmico do refrigerante, eq. III.11, constituem um sistema de equações diferenciais ordinárias, e podem ser integradas diretamente através do Método de Runge-Kutta, por exemplo. No entanto, para o modelo bidimensional, o sistema de equações é composto por três equações diferenciais parciais e uma equação diferencial ordinária oriunda da equação do balanço de energia para o fluido refrigerante.

Os métodos mais consagrados para a solução de sistemas de segunda ordem são os métodos de Crank-Nicolson, o Método de Diferenças Finitas e o Método de Colocação Ortogonal, sendo este último conforme apresentado por Villadsen e Stewart (1967).

Froment e Bischoff (1990) citam o trabalho de Mihail e Iordache (1976) no qual os autores comparam algumas técnicas numéricas para a integração das equações de um modelo bidimensional. Para um mesmo sistema reacional, é citado que o método de colocação ortogonal consumiu cerca de dois terços do tempo computacional necessário para a solução utilizando-se o método de Crank-Nicolson com precisão equivalente.

A utilização do Método de Colocação ortogonal aplicado aos modelos de reatores de leito fixo, tornou-se prática comum após o importante trabalho de Finlayson (1971), onde o autor comparou os resultados deste método com o método de diferenças finitas, chegando à conclusão de que o método de colocação ortogonal é mais rápido e preciso.

Neste trabalho será empregado o chamado Método das Linhas, o qual consiste, neste problema em particular, em aplicar-se o Método de Colocação Ortogonal para a discretização das equações do modelo com relação à variável radial, transformando as equações diferenciais parciais em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, cuja solução é satisfeita nos pontos de colocação ortogonal, sendo que estes pontos são as raízes de um polinômio ortogonal de Jacobi. A seguir, o conjunto das equações discretizadas, juntamente com as equações diferenciais ordinárias incorporadas ao modelo, é integrado ao longo da variável axial utilizando-se o método de Runge-Kutta, no caso o de quarta ordem. A solução nas demais posições radiais do reator é obtida através de polinômios interpoladores de Lagrange.

Como um método alternativo, e em especial quando estão presentes gradientes de temperatura acentuados, Carey e Finlayson (1975) desenvolveram um procedimento no qual a colocação ortogonal é utilizada em conjunto com o método dos elementos finitos.

### III.7 - Adimensionalização das Equações do Modelo

A seguir são apresentadas as equações adimensionalizadas do modelo, bem como as respectivas variáveis adimensionais que foram impostas. Este procedimento visa preparar as equações do sistema para a solução através do Método de Colocação Ortogonal, a ser apresentado a seguir.

balanço de massa:

A equação III.9 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D_{er}}{u_s} \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] - \frac{\rho_B}{u_s} r_w \quad (\text{III.17})$$

Definindo-se as variáveis adimensionais:

$$G = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad x = \frac{r}{R_t} = \frac{2r}{D_t} \quad Z_{ad} = \frac{z}{L}$$

Realizando-se as substituições, obtém-se:

$$\frac{\partial G}{\partial Z_{ad}} = a_1 \left[ \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial G}{\partial x} \right] + a_2 r_w \quad (\text{III.18})$$

onde

$$a_1 = 4 \frac{D_{er} L}{u_s D_t^2} \quad a_2 = \frac{\rho_B L}{u_s C_0}$$

balanço de energia do gás reagente

Reescrevendo-se a equação III.10, obtém-se:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\lambda_{er}}{u_s \rho_g c_{pg}} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\rho_B (-\Delta H)}{u_s \rho_g c_{pg}} r_w \quad (\text{III.19})$$

e definindo-se a variável adimensional

$$\theta_g = \frac{T}{T_0}$$

obtém-se:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial Z_{ad}} = a_3 \left( \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \theta_g}{\partial x} \right) + a_4 r_w \quad (\text{III.20})$$

onde:

$$a_3 = 4 \frac{\lambda_{er} L}{D_t^2 u_s \rho_g c_{pg}} \quad a_4 = \frac{\rho_B (-\Delta H) L}{T_0 u_s \rho_g c_{pg}}$$

balanço de energia do fluido refrigerante

Neste caso, obtém-se:

$$\frac{d\theta_R}{dZ_{ad}} = a_6 (\theta_{gm} - \theta_R) \quad (\text{III.21})$$

onde

$$\theta_R = \frac{T_R}{T_0} \qquad a_6 = \frac{\pi U L D_t}{m_R c_{pR}}$$

e  $\theta_{gm}$  é a temperatura média adimensionalizada na secção transversal do leito.

As novas condições de contorno, obtidas a partir das condições III.11, serão:

$$\begin{aligned} G = 0 \qquad \theta_g = 1 \qquad \text{em} \qquad Z_{ad} = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial \theta_g}{\partial x} = 0 \qquad \text{em} \qquad x = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial \theta_g}{\partial x} = -a_7(\theta_{gNT+1} - \theta_w) \qquad \text{em} \qquad x = 1 \end{aligned} \qquad \text{(III.22)}$$

onde

$$\theta_w = \frac{T_w}{T_0} \qquad a_7 = Bi = \frac{\alpha_{wi} D_t}{2\lambda_{cr}}$$

e  $\theta_{gNT}$  é a temperatura adimensionalizada do gás reagente no ponto de colocação mais externo ao tubo.

### III.8 Aplicação do Método de Colocação Ortogonal

Para o procedimento de discretização das equações adimensionalizadas dos balanços de massa (eq. III.18) e energia (eq. III.20), deve-se inicialmente fazer a substituição  $u = x^2$ , a qual tem por objetivo eliminar a indeterminação que ocorreria em  $x = 0$  (ou  $r = 0$ ) para os termos  $1/x(\partial G/\partial x)$  e  $1/x(\partial T/\partial x)$ , uma vez as condições de simetria impõem derivadas primeiras nulas no eixo do reator. Assim:

$$\frac{\partial G}{\partial Z_{ad}} = 4a_1 \left( \frac{\partial G}{\partial u} + u \frac{\partial^2 G}{\partial u^2} \right) + a_2 r_w \qquad \text{(III.23)}$$

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial Z_{ad}} = 4a_3 \left( \frac{\partial \theta_g}{\partial u} + u \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial u^2} \right) + a_4 r_w \quad (\text{III.24})$$

De uma forma genérica, o Método de Colocação Ortogonal aplicado a um variável Y qualquer, fornece:

$$\frac{\partial Y}{\partial u} = \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{A}_{i,j} \cdot Y_j \quad (\text{III.25})$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial u^2} = \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{B}_{i,j} \cdot Y_j \quad (\text{III.26})$$

onde  $\mathbf{A}_{ij}$  e  $\mathbf{B}_{ij}$  são as matrizes de colocação ortogonal e podem ser obtidas utilizando-se as subrotinas desenvolvidas por Villadsen e Michelsen (1978). A variável adimensional  $u$  é definida no intervalo  $[0,1]$  e representa os pontos de colocação ortogonal, os quais variam de  $j = 1$  a  $j = NT$ .

Desta forma, a discretização da equação III.23, fornece:

$$\frac{dG_i}{dZ_{ad}} = 4a_1 \left[ u_j \sum_{j=1}^{NT+1} \mathbf{B}_{i,j} G_j(Z) + \sum_{j=1}^{NT+1} \mathbf{A}_{i,j} G_j(Z) \right] + a_2 r_w \quad (\text{III.27})$$

ou, extraíndo-se o último termo das somatórias:

$$\frac{dG_i}{dZ_{ad}} = 4a_1 \left[ u_j \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{B}_{i,j} G_j(Z) + u_{NT+1} \mathbf{B}_{i,NT+1} G_{NT+1}(Z) + \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{A}_{i,j} G_j(Z) + \mathbf{A}_{i,NT+1} G_{NT+1}(Z) \right] + a_2 r_w \quad (\text{III.28})$$

Definindo-se:

$$\mathbf{P}_{i,j} = u_j \mathbf{B}_{i,j} + \mathbf{A}_{i,j} \quad (\text{III.29})$$

e sabendo-se que  $u_{NT+1} = 1$ , obtém-se:

$$\frac{dG_i}{dZ_{ad}} = 4a_1 \left[ \sum_{j=1}^{NT} P_{i,j} G_j(Z) + P_{i,NT+1} G_{NT+1}(Z) \right] + a_2 r_w \quad (\text{III.30})$$

Analogamente, para a equação III.24, obtém-se:

$$\frac{d\theta_{gi}}{dZ_{ad}} = 4a_3 \left[ \sum_{j=1}^{NT} P_{i,j} \theta_{gj}(Z) + P_{i,NT+1} \theta_{gNT+1}(Z) \right] + a_4 r_w \quad (\text{III.31})$$

As novas condições de contorno em  $u$  são dadas por:

$$\begin{aligned} G = 0 \quad \theta_g = 1 \quad \text{em} \quad Z_{ad} = 0 \quad \forall u \\ \frac{\partial G}{\partial u} \quad \frac{\partial \theta_g}{\partial u} \quad \text{são finitas} \quad \text{em} \quad u = 0 \quad \forall Z_{ad} \quad (\text{III.32}) \\ \frac{\partial G}{\partial u} = 0 \quad \frac{\partial \theta_g}{\partial u} = -a_7 (\theta_{gNT+1} - \theta_w) \quad \text{em} \quad u = 1 \quad \forall Z_{ad} \end{aligned}$$

Os termos  $G_{NT+1}$  e  $\theta_{gNT+1}$  nas equações III.30 e III.31, são as respectivas condições de contorno em  $u = 1$  e com  $i = NT+1$ . Assim:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial u} \right|_{NT+1} = 0 \quad (\text{III.33})$$

Aplicando-se a definição III.25:

$$\sum_{j=1}^{NT+1} \left[ A_{i,j} G_j(Z) \right]_{i=NT+1} = 0 \quad (\text{III.34})$$

ou

$$\sum_{j=1}^{NT} \left[ \mathbf{A}_{i,j} \mathbf{G}_j(\mathbf{Z}) \right]_{i=NT+1} + \left[ \mathbf{A}_{i,NT+1} \mathbf{G}_{NT+1}(\mathbf{Z}) \right]_{i=NT+1} = 0 \quad (\text{III.35})$$

Finalmente, obtém-se

$$\mathbf{G}_{NT+1}(\mathbf{Z}) = -\frac{1}{\mathbf{A}_{NT+1,NT+1}} \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{A}_{NT+1,j} \mathbf{G}_j(\mathbf{Z}) \quad (\text{III.36})$$

Da mesma forma, para  $\theta_{gNT+1}$ :

$$\sum_{j=1}^{NT+1} \left[ \mathbf{A}_{i,j} \theta_{gj}(\mathbf{Z}) \right]_{i=NT+1} = 0,5\text{Bi}(\theta_w - \theta_{gNT+1}) \quad (\text{III.37})$$

ou

$$\sum_{j=1}^{NT} \left[ \mathbf{A}_{i,j} \theta_{gj}(\mathbf{Z}) \right]_{i=NT+1} + \left[ \mathbf{A}_{i,NT+1} \theta_{gNT+1}(\mathbf{Z}) \right]_{i=NT+1} = 0,5\text{Bi}(\theta_w - \theta_{gNT+1}) \quad (\text{III.38})$$

E, finalmente:

$$\theta_{gNT+1} = \frac{0,5\text{Bi}\theta_w - \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{A}_{NT+1,j} \theta_{gj}(\mathbf{Z})}{\mathbf{A}_{NT+1,NT+1} + 0,5\text{Bi}} \quad (\text{III.39})$$

Em síntese, o sistema de equações diferenciais ordinárias a ser resolvido será composto por:

$$\begin{cases} \frac{dG_i}{dZ_{ad}} = 4a_1 \left[ \sum_{j=1}^{NT} P_{i,j} G_j(Z) + P_{i,NT+1} G_{NT+1}(Z) \right] + a_2 r_w \\ \frac{d\theta_{gi}}{dZ_{ad}} = 4a_3 \left[ \sum_{j=1}^{NT} P_{i,j} \theta_{gj}(Z) + P_{i,NT+1} \theta_{gNT+1}(Z) \right] + a_4 r_w \\ \frac{d\theta_R}{dZ_{ad}} = a_6 (\theta_{gm} - \theta_R) \end{cases} \quad (III.40)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} G_{NT+1}(Z) &= -\frac{1}{A_{NT+1,NT+1}} \sum_{j=1}^{NT} A_{NT+1,j} G_j(Z) & G_j(0) &= 0 \\ \theta_{gNT+1} &= \frac{0,5Bi\theta_w - \sum_{j=1}^{NT} A_{NT+1,j} \theta_{gj}(Z)}{A_{NT+1,NT+1} + 0,5Bi} & \theta_{gj}(0) &= 1 \\ \theta_R(0) &= 1 \end{aligned} \quad (III.41)$$

Portanto, o sistema a ser integrado é constituído por  $2*NT$  equações diferenciais ordinárias (EDO's) provenientes das equações diferenciais parciais (EDP's), referentes aos balanços de massa e energia do fluxo reagente, e mais uma EDO referente ao balanço térmico do fluido refrigerante. O método numérico empregado para a integração do sistema será o Método de Runge-Kutta de quarta ordem.

### III.9 - Simulação do Comportamento

As equações anteriormente desenvolvidas foram aplicadas ao processo de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído, baseando-se nos resultados obtidos por Domingues (1992). Este processo é discutido a seguir, onde também são apresentadas a equação da taxa utilizada e o balanço material, necessários para a simulação do comportamento do reator.

### III.9.1 - Reação de Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído

Atualmente, o acetaldeído constitui um importante componente em muitos processos químicos, principalmente para a produção de acetona via ácido acético. Convencionalmente, o acetaldeído vem sendo produzido pela via petroquímica, utilizando-se telas de prata e de suas ligas como catalisador. No entanto, além do alto custo a prata exige temperaturas de 500 a 570°C e apresenta rendimentos inferiores a 95% em acetaldeído e conversões nunca superiores a 75%.

Na busca de processos alternativos, Moura (1984) utilizou um catalisador de cobre oxidado para a obtenção do acetaldeído via oxidação do etanol. Neste mesmo sentido, Maciel Filho (1985), estudou a oxidação do etanol sobre catalisador de Ferro-Molibdênio, obtendo resultados bastante favoráveis relativamente à estabilidade, atividade e seletividade do catalisador. No primeiro caso, foram necessárias temperaturas entre 300 e 400°C, enquanto no segundo, trabalhou-se a temperaturas relativamente baixas, entre 180 e 240°C, obtendo-se altas conversões e seletividade total.

Na continuidade a este estudo, Domingues (1992) e Maciel Filho e Domingues (1992) estudaram aspectos de projeto para reatores de leito fixo monotubulares e multitubulares e, face aos resultados de seletividade e conversão obtidos, comprovaram a viabilidade técnico-econômica da produção do acetaldeído a partir da oxidação catalítica do etanol sobre catalisador Fe-Mo.

### III.9.2 - Equação da Taxa

Maciel Filho (1985) adotou o método de Temkin [Temkin, 1979] para propor o mecanismo reacional da oxidação do etanol a acetaldeído. Maciel Filho e Domingues (1992) e Domingues (1992), retomaram estes resultados e ao mesmo tempo tentaram empregar um mecanismo mais simples, o mecanismo de Dente [Dente et al., 1964], com dois parâmetros, ao invés dos quatro obtidos pelo mecanismo de Temkin, buscando uma analogia com o processo de oxidação do metanol a formaldeído. No entanto, obteve-se boas correlações apenas para o mecanismo a quatro parâmetros de Temkin, de forma que a equação da taxa resultante deste mecanismo foi utilizada em todas as simulações.

Maciel Filho (1985) obteve a seguinte equação da taxa:

$$r_w = \frac{2K_1K_2P_{O_2}P_{et}}{K_1P_{et} + 2K_2P_{O_2} + K_3K_4P_{ac}P_{H_2O} + K_3K_1P_{et}P_{ac}} \quad (\text{III.42})$$

onde  $r_w$  está expresso nas unidades  $\text{NI}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ .

As constantes da Lei de Arrhenius dos parâmetros cinéticos da equação (III.42) são apresentadas na Tabela 1, conforme os ajustes obtidos por Domingues (1992).

TABELA 1. - Fatores de Frequência e Energia de Ativação para o Mecanismo de Temkin. [Domingues (1992)].

parâmetros	$a_i^{(*)}$	$b_i$
$K_1$ (NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm))	$1.7015645 \times 10^7$	-8734.34652
$K_2$ (NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm))	$1.0607713 \times 10^9$	-11640.9364
$K_3$ (atm <sup>-1</sup> )	$6.0993740 \times 10^{-5}$	5079.540836
$K_4$ (NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm))	$1.7961012 \times 10^{12}$	-12566.9987

(\*)  $K_i = a_i \cdot \exp(b_i/T)$ ,  $T = [\text{K}]$

### III.9.3 - Balanço Material

A reação global para a oxidação do etanol a acetaldeído é:



Será utilizado ar como fonte de oxigênio, supondo-se a seguinte composição:

oxigênio (O<sub>2</sub>) → 21%

nitrogênio (N<sub>2</sub>) → 79%

A conversão com relação ao etanol (reagente limitante) é:

$$X = \frac{n_{\text{et},0} - n_{\text{et}}}{n_{\text{et},0}} \quad (\text{III.44})$$

Os fluxos molares dos componentes da reação em um ponto do reator onde a conversão de etanol é  $X$ , são calculados por:

$$F_{\text{et}} = F_{\text{et},0} - F_{\text{et},0} \cdot X \quad (\text{III.45})$$

$$F_{\text{O}_2} = 0,21F_{\text{ar},0} - \frac{F_{\text{et},0}}{2} X \quad (\text{III.46})$$

$$F_{\text{ac}} = F_{\text{et},0} \cdot X \quad (\text{III.47})$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{et},0} \cdot X \quad (\text{III.48})$$

$$F_{\text{N}_2} = 0,79F_{\text{ar}} \quad (\text{III.49})$$

Portanto,

$$\sum_{i=1}^5 F_i = F_{\text{et},0} + F_{\text{ar},0} + \frac{F_{\text{et},0}}{2} X \quad (\text{III.50})$$

Definindo-se

$$R_0 = \frac{F_{\text{ar},0}}{F_{\text{et},0}} \quad (\text{III.51})$$

Obtém-se:

$$\sum_{i=1}^5 \frac{F_i}{F_{\text{et},0}} = 1 + R_0 + 0,5X \quad (\text{III.52})$$

Utilizando-se as relações

$$P_i = y_i \cdot P \qquad y_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \qquad (III.53)$$

Obtém-se:

$$y_{et} = \frac{1-X}{1+0,5X+R} \qquad y_{O_2} = \frac{0,21R-0,5X}{1+0,5X+R} \qquad y_{ac} = \frac{X}{1+0,5X+R}$$

$$y_{H_2O} = \frac{X}{1+0,5X+R} \qquad y_{N_2} = \frac{0,79R}{1+0,5X+R} \qquad (III.54)$$

e

$$P_{et} = \frac{(1-X)P}{1+0,5X+R} \qquad P_{O_2} = \frac{(0,21R-0,5X)P}{1+0,5X+R} \qquad P_{ac} = \frac{XP}{1+0,5X+R}$$

$$P_{H_2O} = \frac{XP}{1+0,5X+R} \qquad P_{N_2} = \frac{0,79RP}{1+0,5X+R} \qquad (III.55)$$

A equação do balanço de massa foi escrita em termos da variável adimensional  $G$  e, portanto, é conveniente escrever a expressão da conversão do etanol em termos desta variável. Para isso, seja o grau de avanço:

$$\xi = \frac{n_{et} - n_{et,0}}{v_{et}} \qquad (III.56)$$

Através da equação III.44 e com  $v_{et} = -1$ , obtém-se:

$$\xi = n_{et,0} \cdot X \qquad (III.57)$$

Os números de moles dos componentes, em função do grau de avanço, são:

$$n_{\text{et}} = n_{\text{et},0} - \xi \quad (\text{III.58})$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2,0} - 1/2\xi \quad (\text{III.59})$$

$$n_{\text{ac}} = n_{\text{ac},0} + \xi \quad (\text{III.60})$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O},0} + \xi \quad (\text{III.61})$$

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \quad (\text{III.62})$$

Assim,

$$\sum_{i=1}^5 n_i = N_0 + 1/2\xi \quad (\text{III.63})$$

onde

$$N_0 = n_{\text{et},0} + n_{\text{O}_2,0} + n_{\text{ac},0} + n_{\text{H}_2\text{O},0} + n_{\text{N}_2,0} \quad (\text{III.64})$$

é o número total de moles de reagentes e produtos na alimentação.

A fração molar do etanol em um ponto qualquer do reator será então:

$$y_{\text{et}} = \frac{n_{\text{et},0} - \xi}{N_0 + 1/2\xi} \quad (\text{III.65})$$

ou

$$y_{\text{et}} = \frac{N_0 y_{\text{et},0} - \xi}{N_0 + 1/2\xi} \quad (\text{III.66})$$

onde

$$n_{\text{et},0} = N_0 y_{\text{et},0} \quad (\text{III.67})$$

e  $y_{\text{et},0}$  é a fração molar do etanol na alimentação.

Através da equação (III.66), pode-se obter:

$$\xi = n_{\text{et},0} \cdot X = N_0 y_{\text{et},0} \cdot X \quad (\text{III.68})$$

Assim:

$$y_{\text{et}} = \frac{N_0 y_{\text{et},0} - N_0 y_{\text{et},0} \cdot X}{N_0 + 1/2 N_0 y_{\text{et},0} \cdot X} \quad (\text{III.69})$$

ou

$$y_{\text{et}} = \frac{y_{\text{et},0}(1 - X)}{1 + 1/2 y_{\text{et},0} \cdot X} \quad (\text{III.70})$$

Assumindo válida a Lei dos Gases Ideais, de forma que:

$$C = \frac{P}{RT} y_{\text{et}} \quad C_0 = \frac{P_0}{RT_0} y_{\text{et},0} \quad (\text{III.71})$$

e substituindo-se (III.70) em (III.71), obtém-se:

$$C = \frac{P}{RT} \left[ \frac{y_{\text{et},0}(1 - X)}{1 + 1/2 y_{\text{et},0} \cdot X} \right] \quad (\text{III.72})$$

Finalmente, com  $G = (C_0 - C)/C_0$ , obtém-se:

$$G = 1 - \frac{PT_0}{P_0 T} \cdot \frac{1 - X}{1 + 1/2 y_{\text{et},0} \cdot X} \quad (\text{III.73})$$

ou em termos da conversão, X:

$$X = \frac{G - 1 + \left(\frac{PT_0}{P_0T}\right)}{\left(\frac{PT_0}{P_0T}\right) + (1 - G)1/2 y_{et,0}} \quad (\text{III.74})$$

### III.9.4 - Propriedades Físicas e Parâmetros de Projeto para a Simulação do Reator

Conforme estabelecido anteriormente, não serão consideradas, neste trabalho, a variação das propriedades físicas ao longo do reator. As propriedades físicas dos fluídos, bem como outros parâmetros e propriedades do escoamento, serão calculadas nas condições de pressão e temperatura da entrada do reator.

Em uma primeira etapa, os valores dos parâmetros de transferência de calor,  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ , serão calculados através de correlações, considerando-se as condições de entrada do reator, e serão mantidos constantes.

Os valores assim obtidos serão utilizados na solução do sistema de equações (III.40), sujeito às condições (II.41).

As Tabelas III.2, III.3 III.4 e III.5 apresentam os valores que serão utilizados nesta simulação. As propriedades foram todas calculadas tendo-se como base temperaturas do gás reagente e do fluido refrigerante iguais a 170.47 °C. No Apêndice C, são apresentadas correlações para o cálculo dos parâmetros  $\lambda_{er}$ ,  $\alpha_{wi}$ ,  $\alpha_{we}$ , U e  $D_{er}$ .

Tabela III.2 - Propriedades Físicas da Mistura Reacional

Viscosidade - $\mu_g$ (kg/h.m)	0.0862
Capacidade Calorífica - $c_{pg}$ (kcal/kg.K)	0.25635
Condutividade Térmica - $\lambda_g$ (kcal/h.m.K)	0.0303
Calor de Reação - $\Delta H_R$ (kcal/kmol)	-40776.80725

Tabela III.3 - Parâmetros de Transporte

Condutividade Térmica Efetiva Radial - $\lambda_{er}$ (kcal/h.m.K)	0.5276
Coefficiente de Convecção na Parede Interna - $\alpha_{wi}$ (kcal/h.m <sup>2</sup> .K)	142.60
Coef. de Convecção na Parede Externa - $\alpha_{we}$ (kcal/h.m <sup>2</sup> .K)	297.705
Difusividade Efetiva Radial - $D_{er}$ (m <sup>2</sup> /h)	0.9807

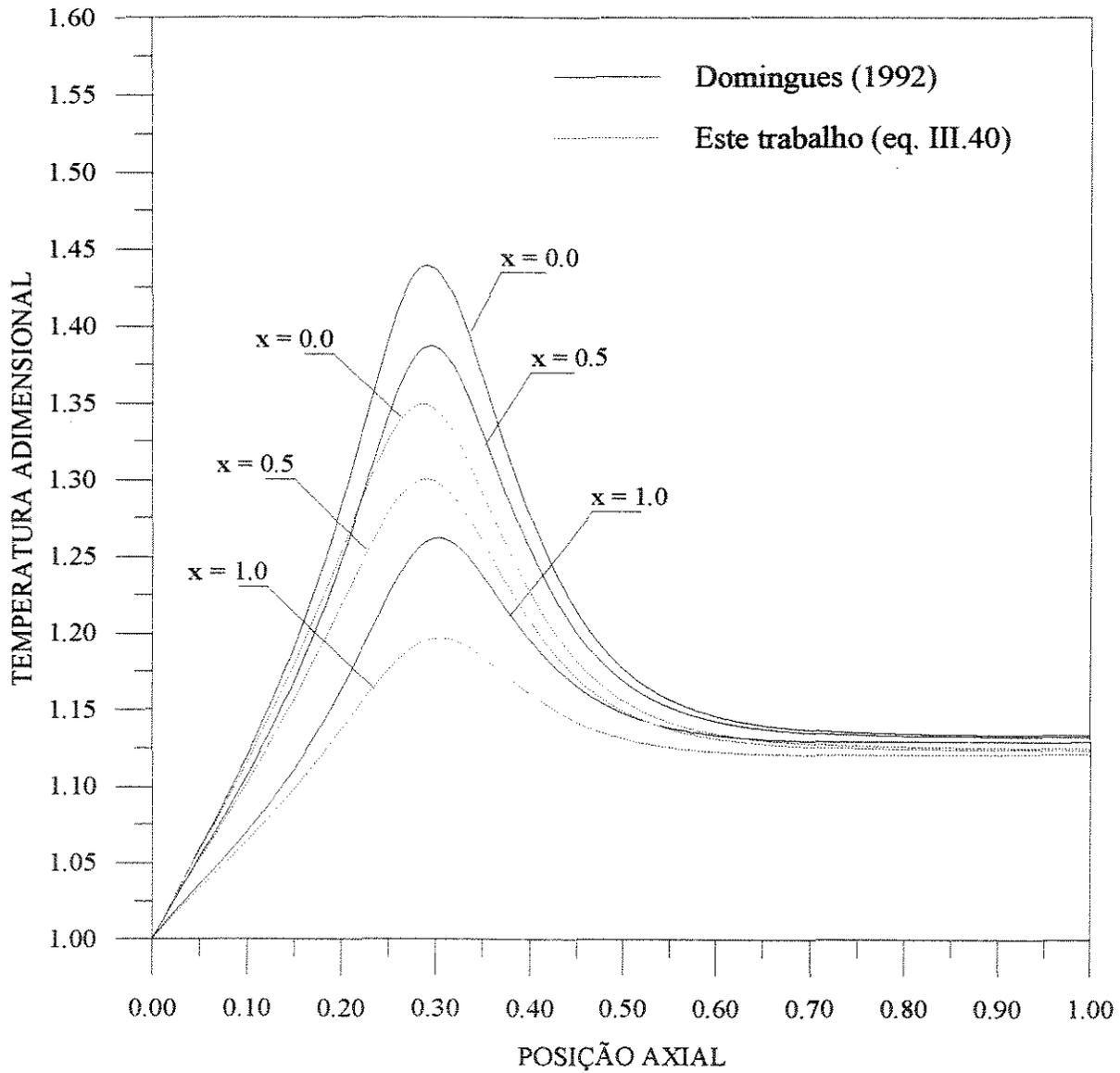
Tabela III.4 - Parâmetros de Projeto

Pressão Total do Gás na Alimentação - $P_0$ (atm)	1.0
Temperatura de Alimentação do Gás - $T_0$ (°C)	170.47
Concentração do Etanol na Alimentação - $C_0$ (kmol/m <sup>3</sup> )	$9.20 \times 10^{-4}$
Velocidade Mássica - $G_m$ (kg/h.m <sup>2</sup> )	4500.00
Velocidade do Gás na Secção Livre - $u_s$ (m/h)	5565.36
Área de Transferência de Calor Interna - $A_I$ (m <sup>2</sup> )	$5.426 \times 10^{-2}$
Área de Transferência de Calor Externa - $A_R$ (m <sup>2</sup> )	$5.8947 \times 10^{-2}$
Cond. Térmica do Catalisador - $\lambda_p$ (Kcal/h.m.K)	7.00
Cond. Térmica do Material do Tubo - $\lambda_t$ (Kcal/h.m.K)	14.00
Diâmetro do Tubo do Reator - $D_t$ (m)	$1.7272 \times 10^{-2}$
Espessura da Parede do Tubo do Reator - $e$ (m)	$8.89 \times 10^{-4}$
Comprimento do Reator - $L$ (m)	1.0
Diâmetro da Partícula - $D_p$ (m)	$2.0 \times 10^{-3}$
Porosidade do Leito - $\epsilon$	0.4
Massa Específica do Leito Catalítico - $\rho_B$ (kg/m <sup>3</sup> )	2314.00

Tabela III.5 - Propriedades do Fluido Refrigerante

Capacidade Calorífica - $c_{pR}$ (kcal/Kg.K)	0.4733
Massa Específica - $\rho_R$ (kg/m <sup>3</sup> )	938.0
Condutividade Térmica - $\lambda_R$ (kcal/h.m.K)	0.1053
Viscosidade Dinâmica - $\mu_R$ (kg/m.h)	1.8309
Vazão Mássica - $m_R$ (kg/h)	4.90

Os gráficos da Figura III.2 apresentam os resultados da simulação do comportamento do reator, através da solução do sistema de equações (III.40) e utilizando-se os valores mostrados nas Tabelas III.2 a III.5. São apresentados perfis axiais de temperatura em três posições radiais: no eixo do reator ( $x = 0.0$ ), entre o eixo e a parede ( $x = 0.5$ ) e na parede do reator ( $x = 1.0$ ). Estes resultados são comparados com os correspondentes perfis de Domingues (1992), cuja solução do modelo pseudo-homogêneo incorporou variações axiais nos parâmetros e nas propriedades dos fluidos.



**Figura III.2** - Perfis axiais de temperatura em três posições radiais.  
Comparação com os perfis de Domingues (1992).

### III.10 - Avaliação do Desempenho do Programa para a Simulação do Comportamento do Reator

O sistema de equações (III.40) foi resolvido através de um programa escrito em linguagem FORTRAN (ver fluxograma no Apêndice A). Na Tabela III.6 é apresentada uma comparação entre o desempenho do programa desenvolvido neste trabalho e o programa de Domingues (1992) para execução em um micro-computador PC486 66MHz, ambos executados com passos de integração de 0.001 na direção axial.

Tabela III.6 - Avaliação comparativa entre o desempenho dos programas PSEUDO.FOR (Domingues, 1992) e REATOR.FOR (este trabalho)

	tempo de execução (s)
PSEUDO.FOR	29
REATOR.FOR	5

### III.11 - Conclusões

Os resultados apresentados nas curvas da Figura III.2 e na Tabela III.6 surgem como uma motivação ao ajuste de parâmetros. Assim, conforme mostrado na Tabela III.6, a solução das equações do modelo sem a consideração de variações axiais nos parâmetros de transporte e nas propriedades dos fluidos, além de ser muito mais fácil de ser implementada, conduz a um esforço computacional aproximadamente seis vezes menor.

As equações e a metodologia apresentadas neste capítulo serão utilizadas a seguir tanto para os estudos de sensibilidade paramétrica (Capítulo IV), como para o procedimento de estimativa dos parâmetros do modelo (Capítulo V).

## CAPÍTULO IV.

### Coeficientes de Sensitividade

#### IV.1 - Introdução

No Capítulo II (Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais), a sensibilidade paramétrica foi definida como sendo a quantidade da variação do estado de um sistema quando são feitas pequenas variações nos valores dos parâmetros.

Também foi discutida a importância de se conhecer o comportamento dos perfis de temperatura quando o reator está operando em uma região de sensibilidade paramétrica, com o intuito de prever e evitar uma condição de “runaway”, a qual pode afetar a eficiência do processo e a segurança de operação do reator.

Além disto, a sensibilidade paramétrica também foi colocada como uma ferramenta para a obtenção da localização ótima de sensores de temperatura, através do levantamento de regiões no interior do reator que forneçam as melhores informações para a estimativa precisa de parâmetros.

Neste capítulo, serão definidos coeficientes de sensibilidade com relação aos parâmetros de condutividade térmica efetiva radial e de transferência de calor na parede do reator, os quais são os parâmetros de transferência de calor característicos do modelo pseudo-homogêneo bidimensional representado pelas equações (III.9) e (III.10). A resposta do sistema a ser avaliada é a temperatura calculada pela equação do balanço de energia (eq. III.10).

A metodologia a ser utilizada neste capítulo é semelhante àquela utilizada por Sklivaniotis et al. (1988).

#### IV.2 - Definição de Coeficientes de Sensitividade

Seja  $Y_i$  o conjunto de respostas previstas por um modelo e  $b_j$  os parâmetros deste modelo. Então, as sensibilidades de  $Y_i$  a  $b_j$  podem ser obtidas matematicamente através de:

$$\gamma_{i,j} = \frac{\partial Y_i}{\partial b_j} \quad (\text{IV.1})$$

### IV.3 - Aplicações para a Estimativa de Parâmetros de Transferência de Calor

A equação na forma adimensional e discretizada do balanço de energia para o gás reagente, do modelo pseudo-homogêneo bidimensional (eq. III.31) é escrita como:

$$\frac{d\theta_{gi}}{dZ_{ad}} = 4a_3 \left[ \sum_{j=1}^{NT} P_{i,j} \theta_{gj}(Z) + P_{i,NT+1} \theta_{gNT+1}(Z) \right] + a_4 r_w \quad (\text{III.31})$$

onde:

$$a_3 = 4 \frac{\lambda_{er} L}{D_t^2 u_s \rho_g c_{pg}} \quad a_4 = \frac{\rho_B (-\Delta H) L}{T_0 u_s \rho_g c_{pg}}$$

$$\theta_{gNT+1} = \frac{0,5Bi\theta_w - \sum_{j=1}^{NT} A_{NT+1,j} \theta_{gj}(Z)}{A_{NT+1,NT+1} + 0,5Bi} \quad Bi = \frac{\alpha_{wi} \cdot D_t}{2\lambda_{er}}$$

As definições para  $P_{ij}$  e  $A_{ij}$  foram dadas no Capítulo III, na descrição do Método de Colocação Ortogonal.

Os coeficientes de sensibilidade com relação a  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$  conforme a equação (IV.1), são:

$$\gamma_{i,1} = \frac{\partial \theta_{gi}}{\partial b_1} \quad (\text{IV.2})$$

$$\gamma_{i,2} = \frac{\partial \theta_{gi}}{\partial b_2} \quad (\text{IV.3})$$

onde é assumido:

$$b_1 = \lambda_{er}$$

$$b_2 = \alpha_{wi}$$

Os coeficientes  $\gamma_{i,j}$  podem ser obtidos a partir da equação (III.31), fazendo-se:

$$\frac{\partial}{\partial b_j} \left( \frac{\partial \theta_i}{\partial Z_{ad}} \right) = \frac{\partial}{\partial Z_{ad}} \left( \frac{\partial \theta_i}{\partial b_j} \right) = \frac{d}{dZ_{ad}} (\gamma_{i,j}) \quad (IV.4)$$

Obtém-se, então, o seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dZ_{ad}} \gamma_{i,1} &= 4 \frac{\partial a_3}{\partial b_1} \left[ \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{P}_{i,j} \cdot \theta_{g_j}(z) + \mathbf{P}_{i,NT+1} \cdot \theta_{g_{NT+1}}(z) \right] + \\ &+ 4a_3 \left[ \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{P}_{i,j} \cdot \gamma_{i,1} + \mathbf{P}_{i,j} \frac{\partial \theta_{g_{NT+1}}}{\partial b_1} \right] \\ \frac{d}{dZ_{ad}} \gamma_{i,2} &= 4a_3 \left[ \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{P}_{i,j} \cdot \gamma_{i,2} + \mathbf{P}_{i,NT+1} \cdot \frac{\partial \theta_{g_{NT+1}}}{\partial b_2} \right] \end{aligned} \right. \quad (IV.5)$$

onde:

$$\frac{\partial a_3}{\partial b_1} = \frac{4L}{D_T \cdot u_s \cdot \rho_g \cdot c_{p_g}} \quad (IV.6)$$

e:

$$\frac{\partial \theta_{g_{NT+1}}}{\partial b_1} = \frac{\left[ \mathbf{A}_{NT+1,NT+1} + 0.5\text{Bi} \right] \left[ -\frac{0.5\alpha_{wi} \cdot R_t}{\lambda_{er}^2} \theta_w - \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{A}_{NT+1,j} \cdot \gamma_{i,1} \right]}{\left[ \mathbf{A}_{NT+1,NT+1} + 0.5\text{Bi} \right]^2} - \frac{\left[ 0.5\text{Bi} \cdot \theta_w - \sum_{j=1}^{NT} \mathbf{A}_{NT+1,j} \cdot \theta_{g_j}(z) \right] \left[ -\frac{0.5\alpha_{wi} R_t}{\lambda_{er}^2} \right]}{\left[ \mathbf{A}_{NT+1,NT+1} + 0.5\text{Bi} \right]^2} \quad (IV.7)$$

$$\frac{\partial \theta_{gNT+1}}{\partial b_2} = \frac{\left[ A_{NT+1,NT+1} + 0.5Bi \right] \left[ \frac{0.5R_t}{\lambda_{er}} \cdot \theta_w - \sum_{j=1}^{NT} A_{NT+1,j} \cdot \gamma_{i,2} \right] - \left[ 0.5Bi \cdot \theta_w - \sum_{j=1}^{NT} A_{NT+1,j} \cdot \theta_g(z) \right] \left[ \frac{0.5R_t}{\lambda_{er}} \right]}{\left[ A_{NT+1,NT+1} + 0.5Bi \right]^2} \quad (IV.8)$$

As condições iniciais para a solução de (IV.5) são as mesmas utilizadas para a equação do balanço de energia no sistema de equações (III.40), ou seja:

$$\theta_{gNT+1} = \frac{0.5Bi\theta_w - \sum_{j=1}^{NT} A_{NT+1,j}\theta_{gj}(Z)}{A_{NT+1,NT+1} + 0.5Bi} \quad e \quad \theta_{gj}(0) = 1$$

A solução do conjunto de equações (IV.5) deverá ser feita da mesma maneira que o conjunto de equações do modelo (eq. III.40), ou seja, através do Método de Runge-Kutta de quarta ordem.

Como resultado da solução de (IV.5), obtém-se a distribuição dos coeficientes de sensibilidade,  $\gamma_{i,j}$ , no domínio  $(z,r)$  e a análise destes resultados deverá fornecer indicações para a localização ótima de sensores de temperatura no interior do leito, conforme será discutido a seguir. Os coeficientes de sensibilidade também poderão ser utilizados como pesos de uma função objetivo, a ser definida futuramente para a obtenção de estimativas dos parâmetros do modelo.

#### IV.4 - Colocação de Sensores

A utilização da sensibilidade paramétrica, como ferramenta para a localização de sensores, já foi destacada anteriormente. Também já foi apresentada a aplicação da definição de coeficientes de sensibilidade (eq. IV.1) sobre a resposta de temperatura para modelos de reatores de leito fixo. O objetivo agora é definir uma estratégia com o intuito de aplicar estes conceitos para a solução do problema geral considerado neste trabalho, ou seja, a estimativa precisa de parâmetros a partir de medidas de temperatura em um reator de leito fixo. Isto é relevante, uma vez que a precisão das estimativas está condicionada a um elevado nível de informação paramétrica dos dados experimentais.

Para este propósito, deve-se inicialmente ressaltar algumas das conclusões obtidas por Sklivaniotis et al. (1988):

- “em geral, a distribuição e os valores numéricos da sensibilidade paramétrica dependem fortemente dos valores dos parâmetros”;
- “uma vez que a distribuição da sensibilidade paramétrica depende dos valores dos parâmetros utilizados, não existe uma regra geral que possa ser utilizada na localização de sensores”;
- “a localização ótima de sensores em um sistema específico deve ser feita através de um procedimento iterativo, onde uma primeira estimativa dos parâmetros pode ser utilizada para prever as regiões de alta sensibilidade e, então, os sensores devem ser recolocados nestas regiões e o experimento repetido.”

Um outro problema que deve ser considerado, e que não surge diretamente como resultado da análise aqui proposta, é relativo ao número de sensores (sendo desejável o mínimo possível) necessário para a estimativa precisa dos parâmetros. Este tipo de resultado pode ser obtido diretamente através de técnicas de planejamento sequencial de experimentos. Neste trabalho, no entanto, isto será feito através da observação comparativa entre resultados de ajuste de parâmetros feitos a partir de vários conjuntos de valores de temperatura.

Desta forma, um procedimento possível para a determinação de regiões de máxima sensibilidade, onde os sensores de temperatura deveriam estar concentrados, pode ser assim apresentada:

1. definição inicial de um número de sensores de temperatura e de suas localizações no interior do reator (posições axiais e radiais);
2. estimativa de parâmetros;
3. obtenção da distribuição dos coeficientes de sensibilidade;
4. recolocação dos sensores nas regiões de máxima sensibilidade obtidas no item 3, variando-se ou não o número de sensores;
5. repetição do experimento;
6. retorno ao item 2 e, consecutivamente, até que as regiões de máxima sensibilidade coincidam com as regiões de colocação de sensores.

Se as estimativas iniciais dos parâmetros forem próximas dos seus valores ótimos, o procedimento acima descrito pode constituir-se de apenas uma etapa de determinação das regiões de máxima sensibilidade, eliminando-se, assim, os passos 5 e 6.

A seguir, é apresentada uma estudo inicial de sensibilidade paramétrica para o sistema reacional descrito no Capítulo III, ou seja, a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído.

Nesta etapa, não será considerado o problema da estimativa de parâmetros, a ser discutido no próximo capítulo, sendo que os parâmetros de transferência de calor,  $\lambda_{cr}$  e  $\alpha_{wi}$ , utilizados na obtenção destes resultados serão os mesmos utilizados na simulação do reator feita no capítulo III.

As Figuras IV.1 e IV.2 mostram os perfis dos coeficientes de sensibilidade para  $\lambda_{cr}$  e  $\alpha_{wi}$ , no domínio  $(x, Z_{ad})$ , obtidos através da solução simultânea das equações do modelo e das equações para  $\gamma_{ij}$  (eq. IV.5).

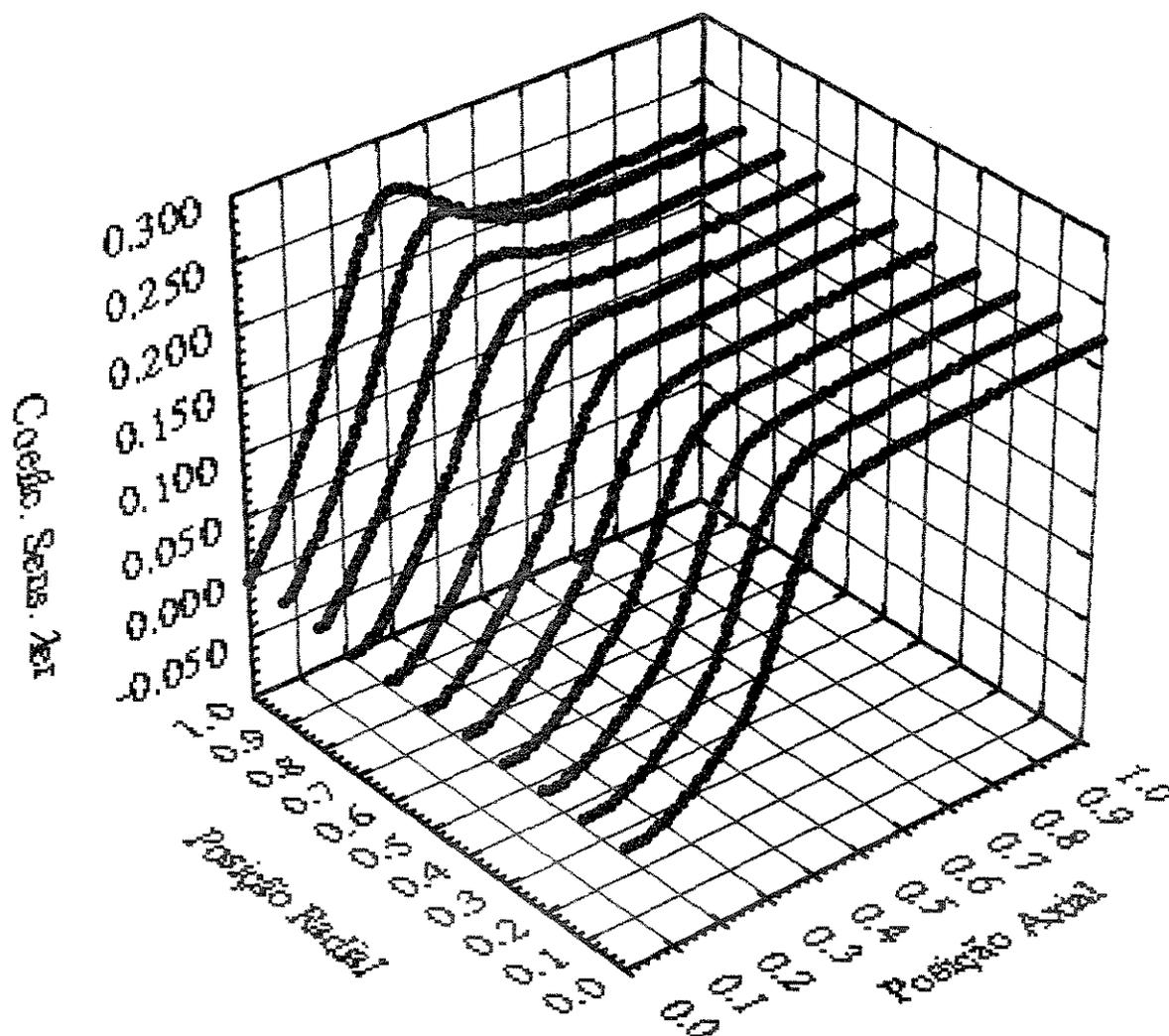


Figura IV.1 - Perfis de Sensitividade à  $\lambda_{cr}$ .

$\lambda_{cr} = 0.5276 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ,  $\alpha_{wi} = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ .

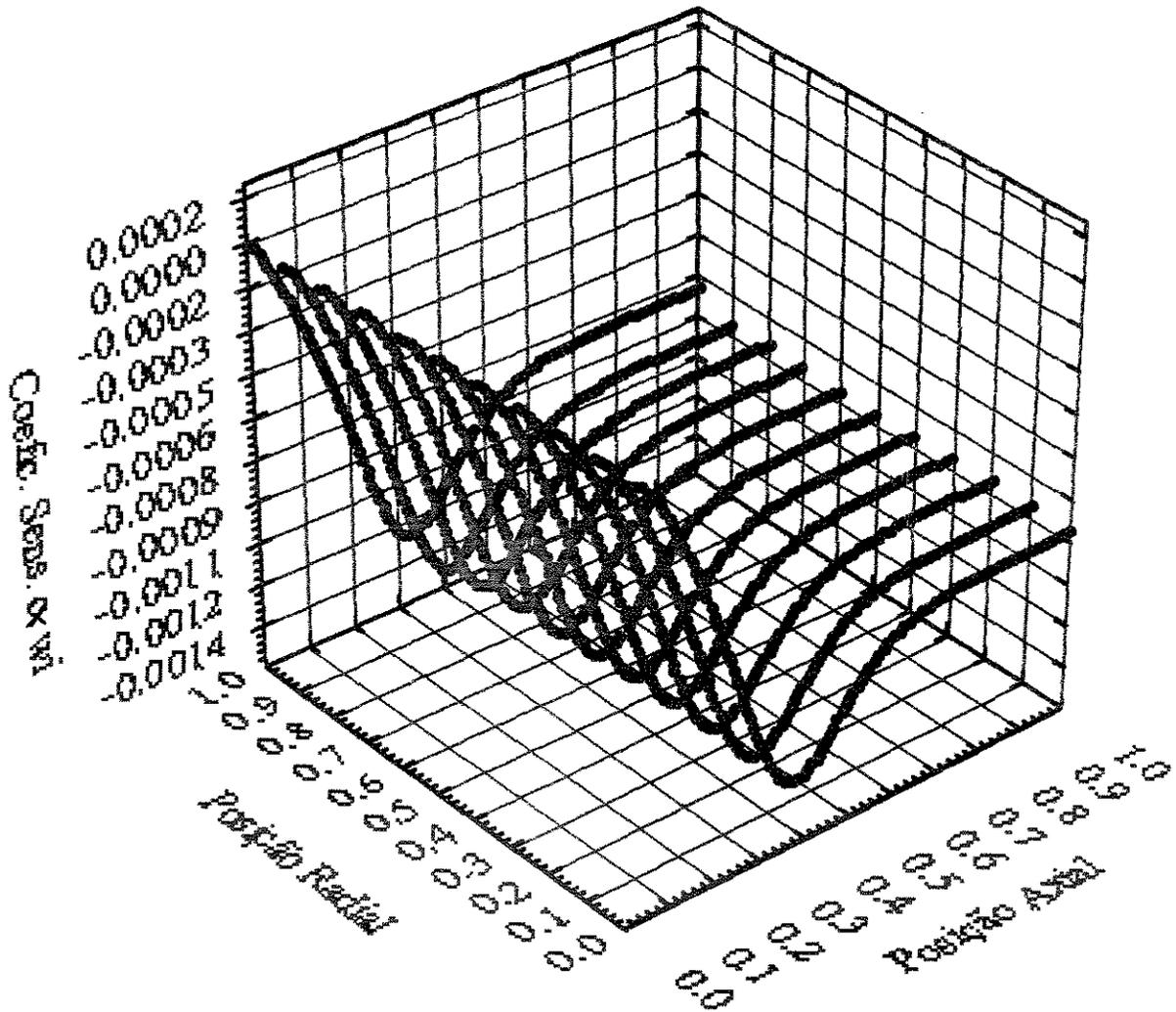


Figura IV.2 - Perfis de Sensitividade à  $\alpha_{wi}$ .

$\lambda_{er} = 0.5276 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$ ,  $\alpha_{wi} = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$ .

## IV.5 - Conclusões

A análise dos perfis das Figuras IV.1 e IV.2 mostra que a sensibilidade a  $\lambda_{cr}$  apresenta um máximo na parede do reator e à uma posição axial próxima a 30% do seu comprimento. Esta posição é praticamente coincidente com a sensibilidade mínima a  $\alpha_{wi}$  ( $Z_{ad} \cong 0.3$  e  $x = 0.9$ ). A região de máxima sensibilidade a  $\alpha_{wi}$  está localizada na entrada do reator e com uma distribuição quase uniforme na direção radial.

A variação do coeficiente de sensibilidade com a posição radial é notável principalmente para  $\lambda_{cr}$ , onde, partindo-se da entrada do reator até  $Z_{ad} \cong 0.3$ , o seu valor máximo, para  $Z_{ad}$  constante, é sempre localizado na parede do reator. Além deste ponto, aumentando-se  $Z_{ad}$ , a sensibilidade permanece praticamente constante, mas agora, com valores menores na parede do reator. Por outro lado, a sensibilidade a  $\alpha_{wi}$ , após atingir o seu mínimo em  $Z_{ad} \cong 0.3$  e  $x = 0.9$ , aumenta progressivamente ao longo de  $Z_{ad}$ , até atingir um patamar em  $Z_{ad} \cong 0.8$ , tendo, a partir de então para um  $Z_{ad}$  fixo, valores máximos na parede do reator.

A localização das sensibilidades máxima para  $\lambda_{cr}$  e mínima para  $\alpha_{wi}$  é praticamente coincidente, em termos da posição axial, com a localização do ponto-quente mostrado nos perfis de temperatura da Figura III.2. Este fato pode ser explicado através das observações feitas por Feyo De Azevedo e Wardle (1989), de que as incertezas associadas à condutividade térmica efetiva radial,  $\lambda_{cr}$ , são responsáveis por 70 a 80% da variação da temperatura no ponto-quente, sendo esperado, portanto, que esta região seja a de maior sensibilidade com relação à  $\lambda_{cr}$ .

Tendo em vista estes resultados, as regiões recomendadas inicialmente para a colocação de sensores de temperatura, para o sistema aqui estudado, deveriam estar localizadas preferencialmente próxima à entrada do reator e nas proximidades de  $Z_{ad} = 0.3$  e na parede do reator.

Conforme apontado anteriormente, das conclusões de Sklivaniotis et al. (1988), os resultados da sensibilidade paramétrica dependem dos valores dos parâmetros que estão sendo utilizados e que, portanto, a localização ótima de sensores deve ser obtida, a rigor, através de um procedimento iterativo. No entanto, os valores iniciais de  $\lambda_{cr}$  e  $\alpha_{wi}$  são boas aproximações dos seus valores ótimos e apenas uma iteração deverá ser utilizada.

## Capítulo V

### Estimativa de Parâmetros

#### V.1 - Introdução

Neste capítulo, é apresentado um procedimento para a estimativa de parâmetros em reatores de leito fixo. A estimativa dos parâmetros é feita combinando-se a solução das equações do modelo, apresentada no capítulo III, com um método de ajuste apropriado.

Inicialmente, é feita uma discussão sobre alguns dos métodos de ajuste de parâmetros encontrados na literatura, dando-se ênfase ao Método de Otimização de Marquardt. A seguir, é definida uma estratégia de ajuste que, juntamente com os resultados obtidos na análise de sensibilidade paramétrica do capítulo IV, incorpora estudos relativos à influência do número e da posição dos sensores de temperatura, influência das estimativas iniciais dos parâmetros e ajuste de parâmetros cinéticos.

A intenção será sempre a de determinar-se quais são as melhores condições para a aplicação da metodologia aqui proposta, com o objetivo de obter-se parâmetros melhor ajustados e com um significativo poder de representação dos fenômenos que ocorrem no reator.

#### V.2 - Métodos para a Estimativa de Parâmetros

As equações matemáticas, que foram desenvolvidas para representar o reator de leito fixo, constituem um modelo não-linear com relação aos parâmetros a serem estimados. O método usual, utilizado para a estimativa dos parâmetros de um modelo, é o de minimização de uma função objetivo do tipo mínimos quadrados, comparando-se os valores obtidos experimentalmente àqueles obtidos pelo modelo às mesmas condições de operação.

Uma função objetivo pode ser definida como:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i [Y_i - f(x_i, \beta)]^2 \rightarrow \min \quad (\text{V.1})$$

onde  $w_i$  representa pesos apropriados (geralmente iguais a 1),  $Y_i$  são experimentos realizados sob as condições  $x_i$  e  $\beta$  são os parâmetros a serem estimados.

A busca de um mínimo para  $\Phi$  recai em um problema de otimização e a sua solução pode ser encontrada através das técnicas de otimização disponíveis na literatura. Estas técnicas podem ser divididas em duas categorias:

1. Métodos que não utilizam derivadas. Exemplos:

- (a) Método Simplex.
- (b) Método de Busca Direta.

2. Métodos que utilizam derivadas. Exemplos:

- (a) Método de Gauss-Seidel (ou Gauss-Newton).
- (b) Método dos Gradientes.
- (c) Método de Marquardt.

Os métodos que empregam derivadas apresentam a desvantagem do tempo computacional necessário para o cálculo das derivadas (analíticas ou numéricas) além do fato de que, próximo ao mínimo de  $\Phi$ , o erro no cálculo das derivadas numéricas aumenta, o que pode levar a oscilações no procedimento iterativo.

Em contrapartida, os métodos que não utilizam derivadas têm a desvantagem de apresentar uma convergência excessivamente lenta. Descrições detalhadas destes métodos podem ser encontradas na literatura [Edgar e Himmelblau (1989), Brent (1973), Press et al. (1989), entre outros].

Os métodos de otimização que utilizam derivadas partem da linearização ou da equação do modelo,  $f$ , ou da função objetivo,  $\Phi$ . Os Métodos de Gauss-Seidel e Marquardt [Marquardt, 1963] se enquadram no primeiro tipo e o Método dos Gradientes no segundo.

Em ambos os casos, a linearização é feita através de uma série de Taylor truncada, utilizando-se estimativas iniciais  $b^{(0)}$  para  $\beta$ . Assim, para o Método de Gauss-Seidel, a expansão da função  $f$  leva a:

$$f = f_0 + \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial f}{\partial \beta_j} \right) \cdot \Delta b_j \quad (\text{V.2})$$

Através do desenvolvimento das equações na forma matricial, chega-se a:

$$AB = Z \quad (\text{V.3})$$

ou

$$B = ZA^{-1} \quad (\text{V.4})$$

onde

$$A = (\mathbf{X}^T \mathbf{X}) = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_1} \right) & \dots & \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_m} \right) \cdot \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_1} \right) \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_1} \right) \cdot \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_m} \right) & \dots & \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_m} \right) \cdot \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_m} \right) \end{bmatrix}$$

$$B = \begin{bmatrix} \Delta b_1 \\ \Delta b_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta b_m \end{bmatrix} \quad Z = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n (Y_i - f_i) \cdot \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_1} \right) \\ \vdots \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n (Y_i - f_i) \cdot \left( \frac{\partial f_i}{\partial \beta_m} \right) \end{bmatrix}$$

O vetor B é calculado pela equação (V.4) e uma nova estimativa de cada  $\beta_j$  é obtida sendo os cálculos refeitos com essas novas estimativas. A relação utilizada para a obtenção das novas estimativas é:

$$b_j^{(n+1)} = b_j^{(n)} + h_j^{(n)} \cdot \Delta b_j^{(n)} \quad (\text{V.5})$$

onde  $h_j$  é um fator de aceleração (passo) que pode ser utilizado para acelerar a busca de  $\Phi_{\min}$  (normalmente, para o Método de Gauss-Seidel,  $h_j = 1$ ). Os valores de  $\Delta b_j$  especificam a direção da busca. O principal erro associado ao Método de Gauss-Seidel está na extrapolação feita pela linearização da função, a qual pode cair em uma região onde  $f$  possa não ser adequadamente representada pela equação (V.2), o que causaria divergências na busca de  $\Phi_{\min}$ .

Para o Métodos dos Gradientes, a expansão de  $\Phi$  por uma série de Taylor truncada, fornece:

$$\Phi \equiv \Phi_0 + \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \beta_j} \right) \cdot (\beta_j - b_j) \quad (\text{V.6})$$

O gradiente de  $\Phi$  ou  $\text{grad } \Phi$  ou  $\nabla \Phi$  é um vetor perpendicular à superfície  $\Phi$  no espaço dos parâmetros e se estende na direção do crescimento máximo de  $\Phi$  em um certo ponto. Em contrapartida, o valor negativo deste gradiente se estende na direção do mínimo de  $\Phi$ . A Figura V.1 apresenta uma interpretação geométrica de  $\Phi$ ,  $\nabla \Phi$  e  $-\nabla \Phi$  no espaço de dois parâmetros  $\beta_1$  e  $\beta_2$ . As curvas fechadas representam os contornos de  $\Phi$  constante.

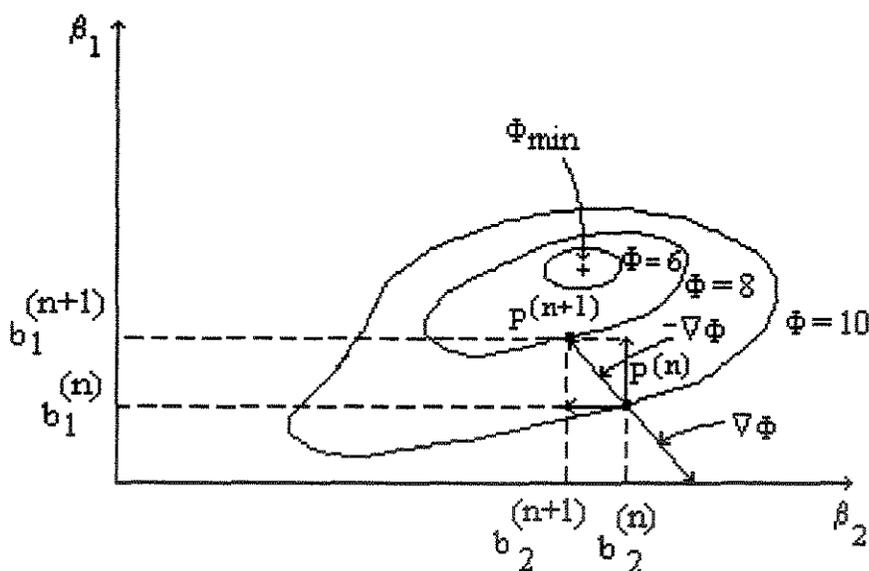


Figura V.1 - Representação geométrica de  $\Phi$ ,  $\nabla \Phi$  e  $-\nabla \Phi$  em um ponto  $P$ , no espaço de dois parâmetros [Himmelblau, 1970]

Assim,

$$-\nabla\Phi = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\beta_1}\right)\cdot\delta\beta_1 - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\beta_2}\right)\cdot\delta\beta_2 - \dots - \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\beta_m}\right)\cdot\delta\beta_m \quad (\text{V.7})$$

Os componentes da equação (V.7) são usados para estabelecer a direção da busca no Método dos Gradientes. Uma vez que a direção da busca já tenha sido estabelecida, é necessário controlar o tamanho do passo na busca de  $\Phi_{\min}$  e, embora vários estudos tenham sido feitos neste sentido, a lentidão na convergência deste método é um problema difícil de ser evitado. Em especial, se os contornos de  $\Phi$  no espaço dos parâmetros forem alongados (e não círculos tendo  $\Phi_{\min}$  como centro), o Método dos Gradientes pode apresentar uma convergência excessivamente lenta, pois a direção dos gradientes, nestes casos, estende-se quase perpendicularmente com relação à  $\Phi_{\min}$ .

Marquardt (1963) verificou que nos casos onde os contornos de  $\Phi$  são alongados, as direções de busca dos Métodos de Gauss-Seidel e dos Gradientes têm direções praticamente ortogonais entre si. Desta forma, Marquardt sugeriu que uma direção apropriada deveria estar localizada em uma posição intermediária entre estas duas.

Para a formulação do método, Marquardt adicionou à matriz  $A$ , na equação (V.3), uma matriz diagonal, de forma que:

$$(A + \lambda I)B = Z \quad (\text{V.8})$$

onde  $\lambda \geq 0$ . Pode ser demonstrado (Himmelblau, 1970) que, em condições limites, a equação (V.8) se transforma no Método de Gauss-Seidel ( $\lambda = 0$ ) ou no Método dos Gradientes ( $\lambda \rightarrow \infty$ ).

Segundo Marquardt (1963) a estratégia para minimizar  $\Phi$  deve ser a de utilizar valores pequenos para  $\lambda$  em condições nas quais o Método de Gauss-Seidel convergeria satisfatoriamente, o que, em especial, acontece nos últimos estágios do procedimento de ajuste, quando as estimativas estão nas vizinhanças do mínimo e os contornos de  $\Phi$  são assintoticamente elípticos e a expansão linear do modelo necessita ser precisa apenas em uma pequena região. Por outro lado, valores elevados para  $\lambda$  devem ser usados apenas onde é necessário satisfazer a condição de que  $\Phi$  em uma iteração ( $r+1$ ) seja menor do que  $\Phi$  em  $r$ :

$$\Phi^{(r+1)} < \Phi^{(r)} \quad (\text{V.9})$$

Marquardt (1963) definiu a seguinte estratégia na formulação de seu algoritmo:

Seja  $\nu > 1$  e  $\lambda^{(r-1)}$  o valor de  $\lambda$  em uma dada iteração, com  $\lambda^{(0)} = 10^{-2}$ .

Calcula-se  $\Phi(\lambda^{(r-1)})$  e  $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu)$ . Então:

1. se  $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu) \leq \Phi^{(r)} \Rightarrow \lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)}/\nu$ ;
2. se  $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu) > \Phi^{(r)}$  e  $\Phi(\lambda^{(r-1)}) \leq \Phi^{(r)} \Rightarrow \lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)}$ ;
3. se  $\Phi(\lambda^{(r-1)}/\nu) > \Phi^{(r)}$  e  $\Phi(\lambda^{(r-1)}) > \Phi^{(r)} \Rightarrow$  aumenta-se  $\lambda$  através de sucessivas multiplicações por  $\nu$  até que, para algum valor pequeno de  $w$ ,  $\Phi(\lambda^{(r-1)} \cdot w) \leq \Phi^{(r)}$ .  
Então,  $\lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)} \cdot \nu^w$ .

O caso 3 é raramente encontrado e Marquardt (1963) definiu algumas modificações que devem ser feitas no método para estas situações. A convergência é obtida quando:

$$\frac{|\Delta b_j^{(r)}|}{\tau + |b_j^{(r)}|} < \varepsilon \quad (\text{V.10})$$

para todos os  $j$ , com  $\varepsilon = 10^{-5}$  e  $\tau = 10^{-3}$ , por exemplo.

Uma outra técnica para a estimativa de parâmetros foi proposta por Van Den Bosch e Hellinckx (1974), utilizando fórmulas de quadratura e técnicas de colocação na definição de uma nova função objetivo, a qual utiliza quadraturas de Lobatto para gerar os pesos associados às respostas. O objetivo deste método é o de reduzir o tempo computacional e a complexidade da solução do problema, uma vez esta nova função objetivo baseia-se nos resíduos das equações diferenciais, ao invés dos desvios entre as observações e, desta forma, evitaria a solução repetitiva de equações diferenciais. No entanto, a velocidade do procedimento sacrifica a precisão do ajuste, conforme os próprios autores reconhecem. Baiker e Bergougnan (1985) utilizaram este método na sua forma modificada, com os pesos a serem associados às respostas obtidos através do método de verosimilhança máxima.

### V.3 - O Método de Marquardt Aplicado à Estimativa de Parâmetros em Reatores de Leito Fixo.

Neste trabalho, o ajuste dos parâmetros, que surgem da modelagem matemática de reatores de leito fixo, será feito através de medidas de temperatura no interior do reator. Estas temperaturas irão compor o conjunto das respostas,  $Y_i$ , na equação da função objetivo (eq. V.1). Assim, pode-se escrever:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \left[ T_{\text{exp},i}(r, z) - T_{\text{calc},i}(r, z) \right]^2 \quad (\text{V.11})$$

onde  $T_{\text{exp},i}$  são temperaturas experimentais,  $Y_i$ , e  $T_{\text{calc},i}$  são temperaturas calculadas pelo modelo,  $f(x_i, \beta)$ , ambas  $T_{\text{exp},i}$  e  $T_{\text{calc},i}$  obtidas às mesmas condições  $x_i$  e à uma mesma posição no reator  $(r, z)$ .

Portanto, o método aqui proposto para o ajuste de parâmetros em reatores de leito fixo, consiste em, dispondo-se de medidas experimentais de temperatura, calcular-se as respectivas temperaturas através de um modelo pseudo-homogêneo bidimensional e, através do Método de Otimização de Marquardt, obter-se os valores dos parâmetros  $\beta$  ( $\lambda_{\text{er}}$ ,  $\alpha_{wi}$  e  $K_i$ ) que minimizem a função objetivo representada pela equação (V.11). Na Figura V.2, é apresentado um fluxograma que descreve a metodologia de ajuste proposta. A aplicação do Método de Marquardt foi feita a partir da adaptação de uma subrotina FORTRAN feita por Giudice (1992).

### V.4 - Definição da Estratégia de Ajuste

Na equação (V.11),  $T_{\text{exp},i}$  corresponde a um conjunto de medidas experimentais de temperatura, feitas no interior do reator através de sensores localizados em determinadas posições. Estas medidas deverão compor os dados de entrada para o procedimento de ajuste de parâmetros. Portanto, a definição de uma estratégia de ajuste deverá ser feita partindo-se do problema de obtenção de  $T_{\text{exp},i}$ .

Algumas perguntas que surgiram no Capítulo IV, no item Colocação de Sensores, e que devem ser novamente consideradas, são:

- Em que posições do reator as medidas de  $T_{\text{exp},i}$  deverão ser feitas?
- Quantas medidas são necessárias?
- Os resultados obtidos através destas medidas são precisos?

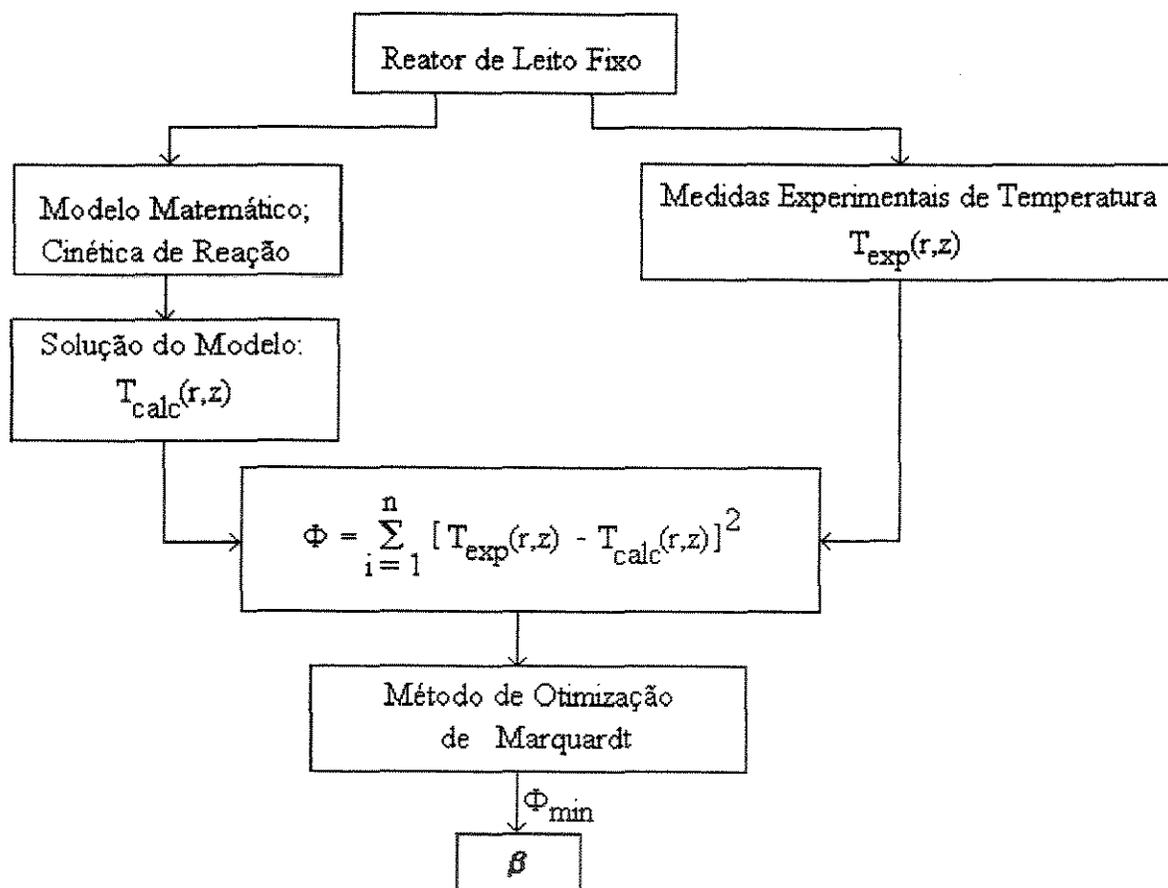


Figura V.2 - Metodologia Proposta para o Ajuste de Parâmetros em Reatores de Leito Fixo

Estas perguntas já foram parcialmente respondidas no capítulo anterior, quando foi mostrado que as regiões onde a sensibilidade é máxima correspondem aos melhores pontos de localização de sensores para a obtenção de parâmetros precisamente ajustados, ou seja, nas regiões de alta informação paramétrica.

Uma estratégia para a colocação ótima de sensores foi desenvolvida no Capítulo IV através da obtenção de perfis de sensibilidade dos parâmetros, tendo-se obtido duas regiões nas quais as medidas de  $T_{exp,i}$  deveriam preferencialmente ser realizadas: 1) nas proximidades da entrada do reator e, 2) nas proximidades de  $Z_{ad} = 0.3$  e na parede do reator.

Estes resultados serão utilizados neste capítulo, na definição de conjuntos de  $T_{exp,i}$  e, do confronto entre vários conjuntos de dados, surgirá qual a melhor estratégia de coleta de dados.

Com relação à obtenção das medidas experimentais, duas situações devem ser consideradas:

1. A situação considerada neste trabalho, onde são utilizados valores simulados de perfis de temperatura, de forma que podem ser obtidos valores de  $T_{exp,i}$  para várias condições de operação em quaisquer posições no interior do reator.
2. A extensão para reatores industriais, com condições de operação limitadas e onde pode haver a necessidade de se trabalhar apenas com sensores já instalados, os quais, muitas vezes, estão inadequadamente localizados e em número insuficiente.

Neste sentido, este trabalho busca, através da definição de uma estratégia de ajuste de parâmetros e de colocação de sensores, avaliar os resultados obtidos utilizando-se vários conjuntos de  $T_{exp,i}$  simulados, determinando quais as melhores regiões para efetuar-se a coleta de dados em reatores de leito fixo, com o intuito de obter-se parâmetros melhor ajustados. A aplicação destes resultados ao segundo caso (reatores industriais) é direta, uma vez que estes resultados fornecem elementos que permitem uma avaliação da qualidade das informações disponíveis em equipamentos já instalados ou, ainda, orientar na instalação de novos sensores.

Como parte da estratégia de ajuste, dois casos serão considerados: 1) o ajuste de parâmetros de transferência de calor e, 2) o ajuste de parâmetros cinéticos. No primeiro caso, os parâmetros de transferência de calor,  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ , serão ajustados utilizando-se as expressões cinéticas obtidas por Maciel Filho (1985). O fluxograma da Figura V.3 ilustra este primeiro caso.

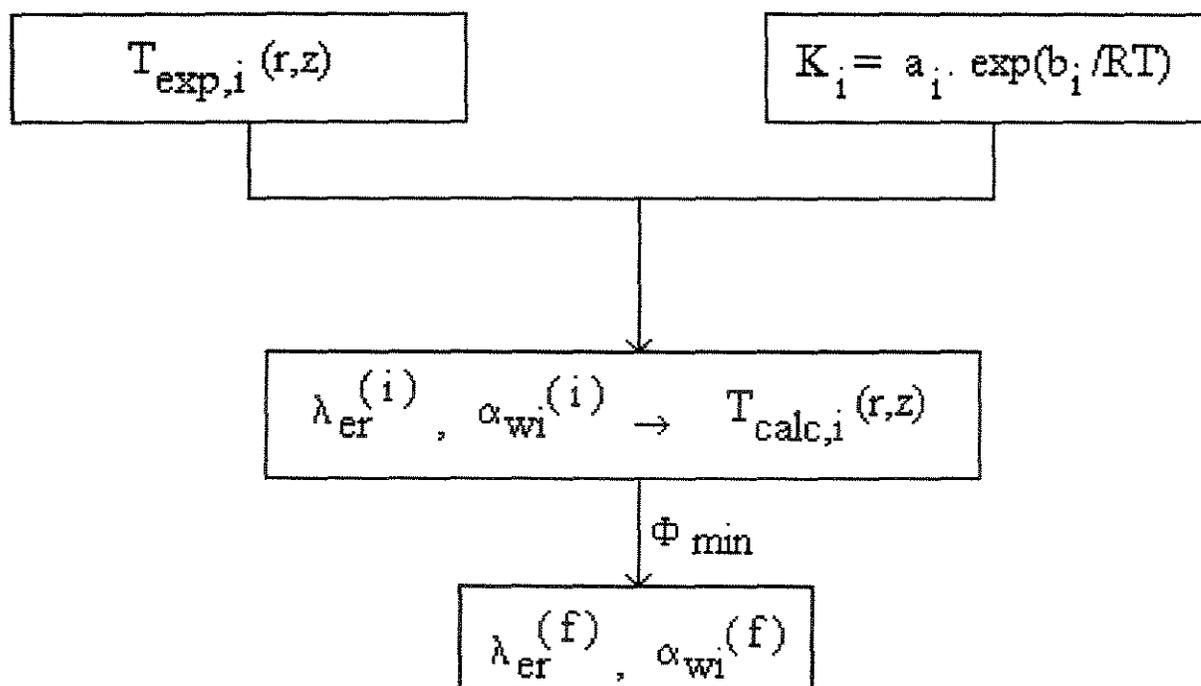


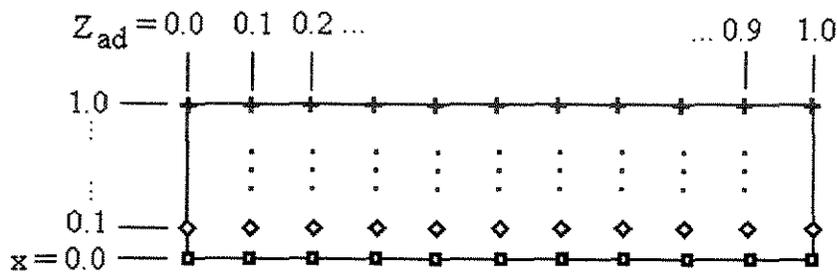
Figura V.3 - Sistemática para o ajuste de parâmetros de transferência de calor, partindo-se de valores conhecidos para as constantes cinéticas

Dentro da flexibilidade de obtenção de  $T_{exp,i}$  para a situação na qual o processo é simulado, e aproveitando-se os resultados da sensibilidade paramétrica, a Figura V.4 apresenta os conjuntos de dados em  $(r,Z)$  que serão utilizados no ajuste dos parâmetros de transferência de calor.

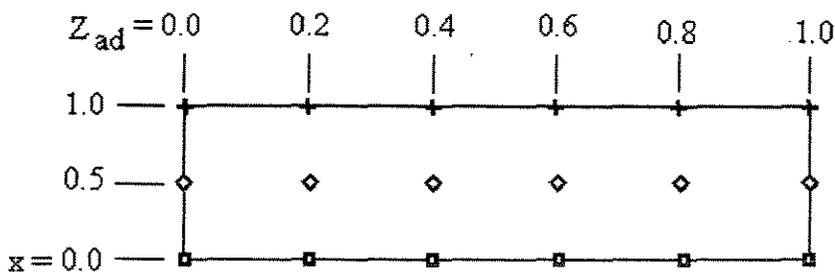
No segundo caso, as constantes cinéticas serão supostas desconhecidas e serão obtidas através de ajustes com  $\lambda_{cr}$  e  $\alpha_{wi}$  constantes e calculados por correlações. Para este caso, será proposta uma sistemática particular, a qual consistirá em dividir o reator (ou os perfis de temperatura) em pequenos intervalos,  $\Delta Z$ , e realizar o ajuste para cada um destes intervalos, obtendo valores para  $K_i$ . A seguir, as expressões de Arrhenius, do tipo  $K_i = a_i \cdot \exp(b_i/RT)$ , serão obtidas através de regressões lineares em  $\ln K_i$  vs  $1/\bar{T}$ , onde  $\bar{T}$  será a temperatura média no intervalo considerado. Como uma etapa subsequente, os parâmetros de transferência de calor,  $\lambda_{cr}$  e  $\alpha_{wi}$ , poderão ser reajustados, retornando à sistemática do primeiro caso, para compensar a perda de correlação decorrente da regressão linear das constantes cinéticas. Esta sistemática é esquematizada no fluxograma da Figura V.5 .

A sistemática proposta para o ajuste das constantes cinéticas impõe a necessidade do conhecimento de todo um perfil em  $Z$ , e não apenas pontos discretos em  $(r,Z)$ . Este perfil poderá ser o localizado no eixo central do reator ( $r = 0$ ), onde os efeitos da geração de calor por reação química deverão ser mais pronunciados e, conseqüentemente, a sensibilidade aos parâmetros cinéticos deverá ser maior. Uma outra opção seria utilizar a média radial das temperaturas no interior do reator.

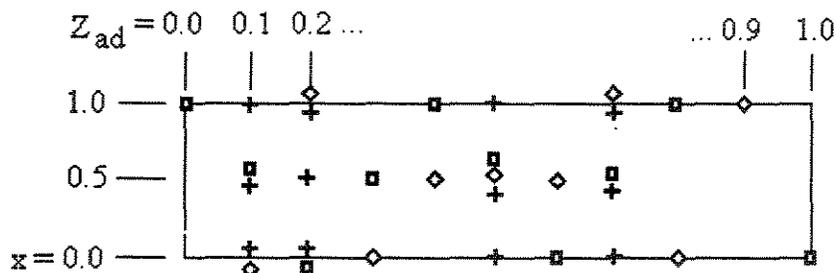
**Caso 1:** 11 conjuntos de  $T_{exp,i}$  com 11 sensores cada



**Caso 2:** 3 conjuntos de  $T_{exp,i}$  com 6 sensores cada



**Caso 3:** a - 11 sensores (■) b - 9 sensores (◇) c - 12 sensores (+)



**Caso 4:** Resultados da Sensitividade Paramétrica

a - 9 sensores (■) b - 9 sensores (◇) c - 5 sensores (+)

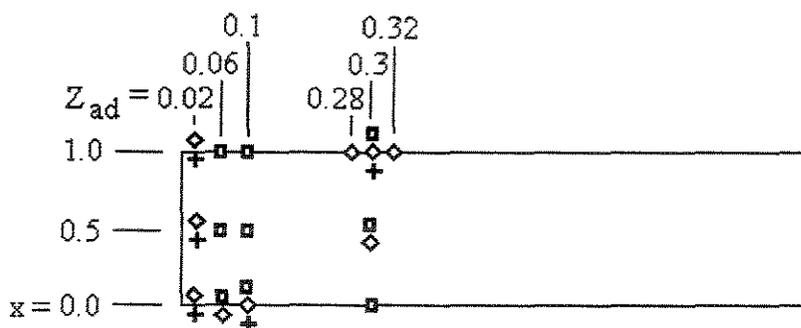


Figura V.4 - Localização dos Sensores de Temperatura em  $(x, Z_{ad})$  para o Ajuste dos Parâmetros de Transferência de Calor.

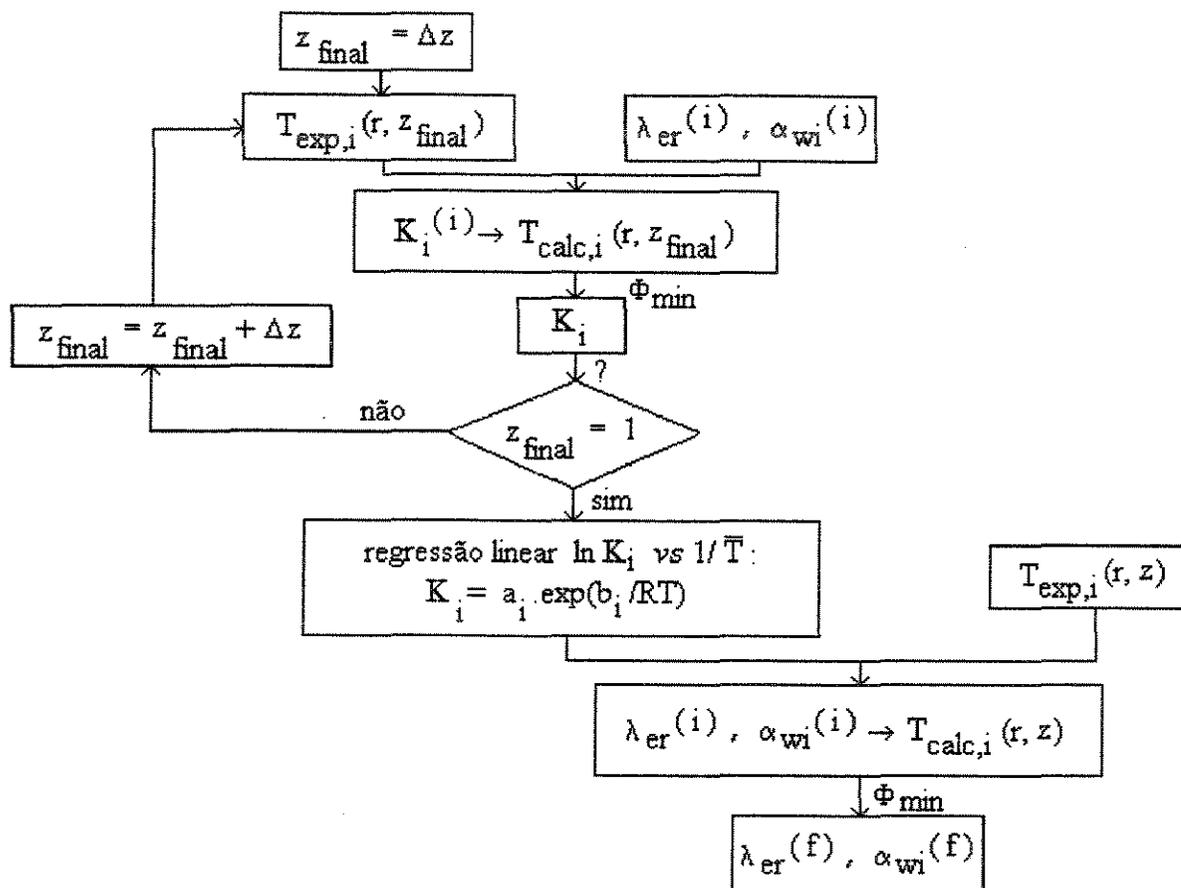


Figura V.5 - Sistemática para o ajuste de parâmetros cinéticos e reajuste dos parâmetros de transferência de calor.

## V.5 - Interação entre Parâmetros

Segundo Himmelblau (1970), a interação entre parâmetros é o termo utilizado para descrever a influência mútua da estimativa de um parâmetro sobre a estimativa de um outro. Se um parâmetro for incorretamente determinado, o outro também será, embora o efeito combinado dos parâmetros estimados, quando introduzidos no modelo, pode fornecer resultados razoavelmente bons. Himmelblau (1970) apresenta um método para a redução da interação entre parâmetros através de uma transformação adequada de variáveis, utilizando como exemplo um modelo representado pela equação de Arrhenius, no qual os parâmetros pré-exponencial e de energia de ativação estão fortemente correlacionados.

A informação a respeito da interação entre parâmetros pode ser obtida através dos elementos  $i \neq j$  ( $c_{ij}$ ) da matriz  $(X^T X)^{-1}$ , conforme apresentada na definição da equação (V.4). Assim:

$$\text{Cov}_{b_i b_j} = c_{ij} \cdot s_{Y_i}^2 \quad (\text{V.12})$$

onde  $s_{Y_i}^2$  é uma estimativa da variância experimental,  $\sigma^2$ , calculada por:

$$s_{Y_i}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - p} \quad (\text{V.13})$$

onde  $n$  é o número de experimentos e  $p$  é o número de parâmetros.

Também, para os elementos  $i=j$  da matriz  $(X^T X)^{-1}$ , obtém-se:

$$s_{b_i}^2 = c_{ii} \cdot s_{Y_i}^2 \quad (\text{V.14})$$

onde  $s_{b_i}^2$  é a variância dos parâmetros.

Assim, os termos calculados através das equações (V.13) e (V.14) construirão a matriz variância-covariância dos parâmetros, onde os termos da diagonal principal serão as respectivas variâncias dos parâmetros (necessárias para os testes de significância e definição dos intervalos de confiança, conforme mostrado no próximo item) e os demais elementos serão as covariâncias, as quais determinarão a relação estatística entre os parâmetros. Como resultado desta análise,

surgirá que, quanto mais próximos de zero forem os valores das covariâncias, menor será a interação entre os parâmetros.

## V.6 - Intervalos de Confiança e Teste de Significância dos Parâmetros

Dois tipos de intervalos de confiança podem ser considerados: os intervalos individuais e os intervalos conjuntos (“joint intervals”).

No primeiro caso, um intervalo de confiança é estimado para cada parâmetro individual  $\beta_i$  de um vetor de parâmetros  $\beta$ , através do uso de uma distribuição  $t$  (Student), usando-se a seguinte expressão:

$$b_i \pm t(n-p, 1-\alpha/2) \cdot s_{b_i} \quad (\text{V.15})$$

onde  $b_i$  são as estimativas dos parâmetros dos modelos,  $t(n-p, 1-\alpha/2)$  é a porcentagem  $(1-\alpha/2)$  da distribuição  $t$  com  $n-p$  graus de liberdade, sendo  $n$  o número de experimentos e  $p$  o número de parâmetros. O desvio padrão das estimativas dos parâmetros,  $s_{b_i}$ , pode ser obtido através da equação (V.14), onde:

$$s_{b_i} = \sqrt{s_{Y_i}^2} \quad (\text{V.16})$$

Os intervalos de confiança obtidos através de (V.15) fornecerão resultados exatos apenas se o modelo for linear.

Os intervalos conjuntos de confiança, por sua vez, englobam regiões onde a ocorrência de valores para  $\beta_i$  seria igualmente possível para todos os  $i$ 's. Estes intervalos consideram, indiretamente, a correlação existente entre os parâmetros. A expressão para este caso é:

$$(\beta - b)^T (X^T X)(\beta - b) = s_{Y_i}^2 \cdot p \cdot F(p, n-p, 1-\alpha) \quad (\text{V.17})$$

onde  $F_{1-\alpha}$  é o limite superior da distribuição F para p e n-p graus de liberdade. Para um modelo linear, o contorno obtido resolvendo-se (V.17) é uma elipsóide, sendo uma elipse para dois parâmetros ( $i=2$ ). Para modelos não-lineares, é comum obter-se formatos irregulares.

A Figura V.6 apresenta um exemplo de como seriam os intervalos de confiança para um modelo linear a dois parâmetros. Neste exemplo, pode-se notar que o intervalo conjunto de confiança fornece informações mais precisas do que o individual, uma vez nem todos os pontos dentro do retângulo são englobados pela elipse. O ponto de coordenadas  $(b_0, b_1)$  representa o valor dos parâmetros em  $\Phi_{\min}$ . A inclinação do eixo principal da elipse com relação aos eixos das coordenadas  $\beta_0$  e  $\beta_1$  indica que as estimativas  $b_0$  e  $b_1$  são correlacionadas entre si.

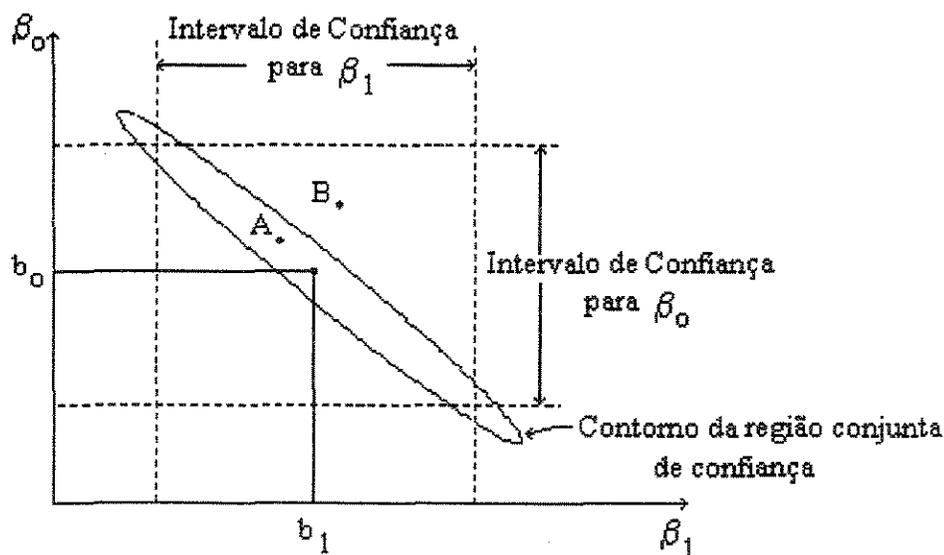


Figura V.6 - Representação dos Intervalos Individuais e Conjunto de Confiança..

[Himmelblau, 1970].

A determinação de qual parâmetro do modelo foi melhor ajustado pode vir da equação

$$t_i = \frac{|b_i|}{s(b_i)} \quad (\text{V.18})$$

segundo a qual, o parâmetro com maior valor de t deverá ser aquele cujo ajuste foi mais preciso.

## V.7 - O Problema das Estimativas Iniciais

Um problema importante no procedimento de ajuste de parâmetros refere-se a estimativas iniciais adequadas.

Deve-se considerar também que para modelos não-lineares este problema torna-se ainda mais crítico, uma vez poderá existir mais do que um valor mínimo para  $\Phi$  na equação V.11, caracterizando mínimos locais, para os quais a busca poderá se direcionar em casos em que as estimativas iniciais forem muito distantes de um mínimo global.

Como resposta para o problema, Himmelblau (1970) indica três caminhos possíveis: 1) obter as respostas do sistema como função de um único parâmetro, mantendo os demais constantes e, através de sucessivas tentativas com todos os parâmetros, buscar indicações para as melhores estimativas; 2) obter as estimativas a partir de um estudo físico dos parâmetros e, 3) realizar o ajuste partindo-se de vários vetores de estimativas, dentro de um intervalo possível, verificando se elas resultam em um mesmo mínimo para  $\Phi$ .

Para o caso do ajuste dos parâmetros de transferência de calor, boas estimativas iniciais para  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$  são disponíveis a partir de correlações apresentadas na literatura (Apêndice C), as quais poderão ser utilizadas para todos os ajustes, embora serão feitos testes com outras estimativas iniciais.

O problema torna-se mais complicado para o caso do ajuste dos parâmetros cinéticos, onde é suposto o desconhecimento de qualquer valor inicial. Uma saída seria a obtenção das estimativas iniciais utilizando-se a teoria cinética dos gases, a qual implicaria no conhecimento da estrutura do complexo ativado da reação. A teoria cinética dos gases será utilizada para definir a expressão da constante da taxa em um procedimento de ajuste onde a reação será considerada elementar. Maiores informações a respeito da obtenção de parâmetros a partir da teoria cinética dos gases podem ser obtidas em Laidler (1969).

Neste trabalho, é proposto um método de obtenção das estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos que combina a utilização de vários conjuntos de valores de estimativas com considerações físicas a respeito destes parâmetros.

As considerações físicas a serem feitas partem do conhecimento de que, entre as constantes presentes na equação da taxa que descreve o processo, três delas seguem a Lei de Arrhenius ( $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_4$ ), cujos valores aumentam com o correspondente aumento da temperatura, e uma segue a Lei de Van't Hoff ( $K_3$ ), diminuindo seu valor com o aumento da temperatura. Este fato, aliado à própria sistemática de ajuste que está sendo proposta, na qual o reator é dividido em

pequenos intervalos na direção axial, permite traçar uma estratégia de estimativas iniciais para cada um dos intervalos.

Assim, para o primeiro intervalo, à entrada do reator, várias estimativas são testadas, e o melhor conjunto de estimativas será aquele que resultar em um valor de  $\Phi$  razoável (o mínimo possível) em um primeiro estágio do procedimento de ajuste. Deve-se também levar em consideração o fato de que, neste ponto do reator, a temperatura estará provavelmente no nível mais baixo de toda a operação e, portanto, as constantes que seguem a Lei de Arrhenius terão seus valores mínimos e, da mesma forma, aquelas que seguem a Lei de Van't Hoff, terão os seus valores máximos. Para os próximos intervalos, as estimativas iniciais serão os valores finais obtidos no intervalo anterior.

O conhecimento do comportamento dos parâmetros com a variação da temperatura será útil na definição de restrições a serem impostas ao ajuste, garantindo que os seus valores obedecam as Leis de Arrhenius e Van't Hoff, entre um intervalo e outro, dependendo se a temperatura está aumentando ou diminuindo.

## V.8 Resultados do Ajuste de Parâmetros

A seguir são apresentados os resultados obtidos no ajuste dos parâmetros de transferência de calor e cinéticos, conforme as estratégias definidas nas Figuras V.2, V.3 e V.5. São utilizados os conjuntos de dados definidos na Figura V.4. Os resultados são ora apresentados na forma de gráficos ora na forma de tabelas, sendo que, para alguns dos ajustes, é apresentada, no Apêndice B, uma tabela com dados complementares, tais como matriz variância-covariância, desvio padrão dos parâmetros e intervalos de confiança.

A apresentação dos resultados é feita separadamente, primeiro para os parâmetros de transferência de calor e, depois, para os parâmetros cinéticos.

Assim, para os parâmetros de transferência de calor são apresentados, na sequência, os resultados dos seguintes estudos:

- influência da localização e do número de sensores de temperatura;
- influência das estimativas iniciais;
- ajuste de apenas um parâmetro ( $\lambda_{er}$  ou  $\alpha_{vi}$ ) mantendo o outro fixo;

- ajuste utilizando-se o perfil de temperatura do fluido refrigerante;
- ajuste de perfis com ruído.

Para os parâmetros cinéticos:

- ajuste dos parâmetros cinéticos;
- reajuste dos parâmetros de transferência de calor;
- influência dos parâmetros de transferência de calor e massa;
- influência do diâmetro do tubo ( $D_t$ ) no ajuste dos parâmetros cinéticos;
- formulação de uma cinética elementar.

## V.8.1 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor

### V.8.1.1 - Influência da Localização e do Número de Sensores de Temperatura

Neste item são utilizados todos os conjuntos de pontos (Casos 1, 2, 3 e 4) para  $T_{exp,i}(r,z)$ , nas suas coordenadas adimensionais  $Z_{ad}$  e  $x$ , apresentados na Figura V.4. Inicialmente, são feitos ajustes em posições radiais constantes e com sensores de temperatura localizados ao longo do comprimento do reator, conforme definido na Figura V.4 para os Casos 1 e 2.

A Tabela V.1 mostra os valores de  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$  obtidos para todos os conjuntos de pontos experimentais do Caso 1. São mostrados também os intervalos individuais de confiança.

A Tabela V.2 mostra alguns dos conjuntos de pontos experimentais do Caso 1,  $T_{exp,i}$ , (obtidos a partir dos resultados de Domingues, 1992) e os correspondentes valores ajustados,  $T_{calc,i}$ . São mostradas, também, as posições no reator onde as medidas experimentais foram realizadas.

As Figuras V.7 a V.9 mostram representações gráficas dos intervalos de confiança individuais e conjuntos obtidos para os ajustes do Caso 1 em  $x = 0.0$ ,  $0.5$  e  $1.0$ , respectivamente.

Tabela V.1 - Resultados dos ajustes dos parâmetros de transferência de calor: Caso 1.

Valores de  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$  e intervalos individuais de confiança.

ensaio n <sup>o</sup>	x	$\lambda_{er}$ (kcal/(h.m.K))	$\alpha_{wi}$ (kcal/(h.m <sup>2</sup> .K))
A1*	0.0	0.40499 ± 0.02638	209.87 ± 39.37
A2	0.1	0.40570 ± 0.02674	208.28 ± 39.11
A3	0.2	0.40793 ± 0.02782	203.56 ± 38.34
A4	0.3	0.41197 ± 0.02948	195.93 ± 36.68
A5	0.4	0.41809 ± 0.03158	186.04 ± 34.12
A6*	0.5	0.42648 ± 0.03375	174.83 ± 30.59
A7	0.6	0.43715 ± 0.03581	163.37 ± 26.54
A8	0.7	0.44998 ± 0.03741	152.53 ± 22.26
A9	0.8	0.46436 ± 0.03806	143.03 ± 18.04
A10	0.9	0.47904 ± 0.03709	135.44 ± 14.07
A11*	1.0	0.49188 ± 0.03382	130.15 ± 10.54

Tabela V.2 - Caso 1: Medidas de temperatura,  $T_{exp,i}$  e  $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator

		$T_{exp,i}$		$T_{calc,i}$			
ensaio n <sup>o</sup>		A1*		A6*		A11*	
ponto	posição axial ( $Z_{ad}$ )	x = 0.0		x = 0.5		x = 1.0	
1	0.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2	0.1	1.1211	1.1208	1.1078	1.1047	1.0707	1.0675
3	0.2	1.2859	1.2686	1.2498	1.2315	1.1640	1.1550
4	0.3	1.4358	1.4402	1.3857	1.3922	1.2618	1.2675
5	0.4	1.2741	1.2687	1.2521	1.2436	1.1943	1.1837
6	0.5	1.1666	1.1696	1.1684	1.1596	1.1475	1.1407
7	0.6	1.1457	1.1437	1.1423	1.1389	1.1332	1.1299
8	0.7	1.1367	1.1373	1.1349	1.1341	1.1295	1.1273
9	0.8	1.1342	1.1356	1.1328	1.1329	1.1288	1.1268
10	0.9	1.1334	1.1350	1.1323	1.1326	1.1290	1.1267
11	1.0	1.1332	1.1347	1.1322	1.1325	1.1294	1.1267

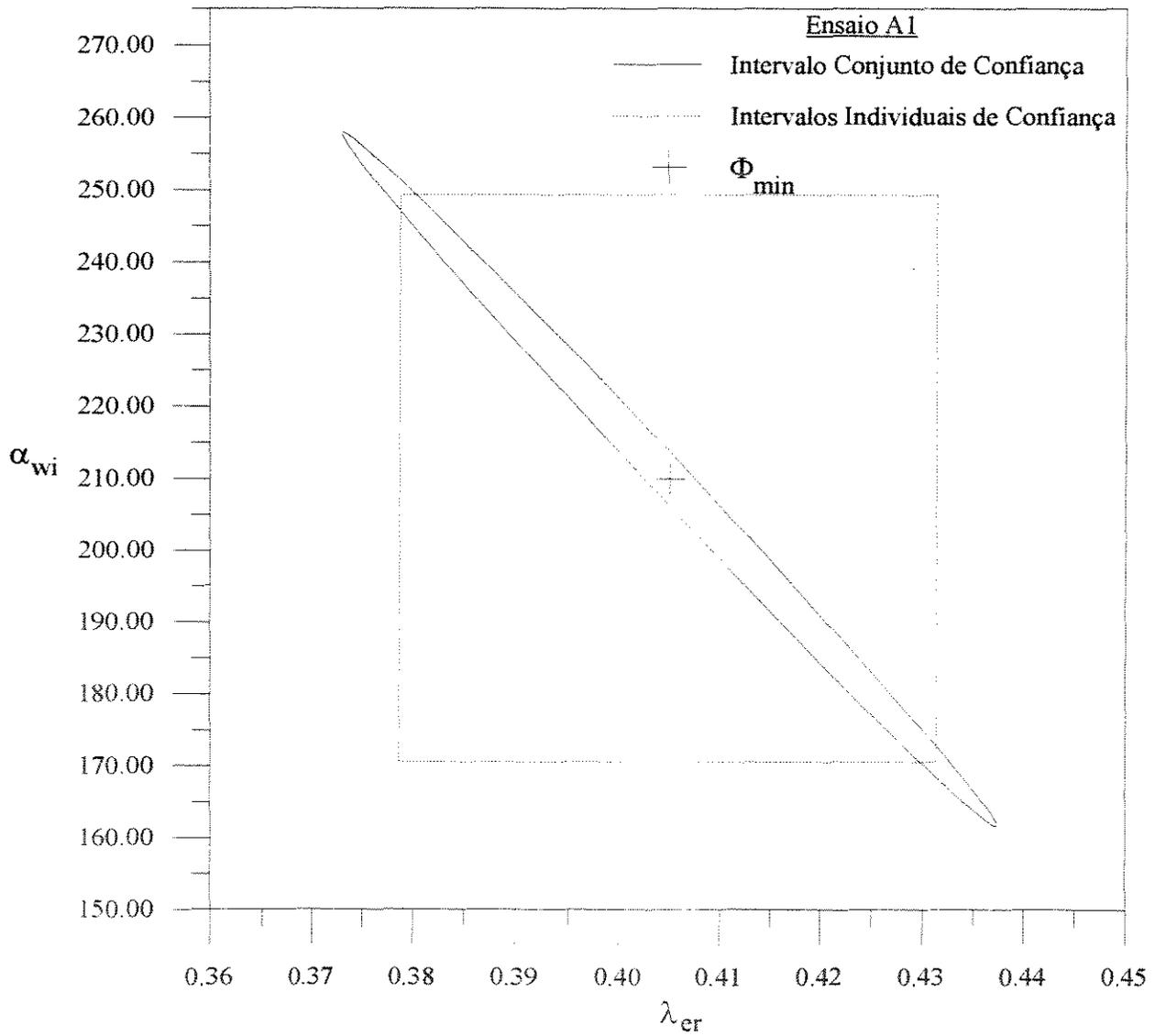


Figura V.7 - Intervalos de confiança conjunto e individuais para os ajustes do Caso 1.

Ensaio A1 ( $x = 0.0$ ).

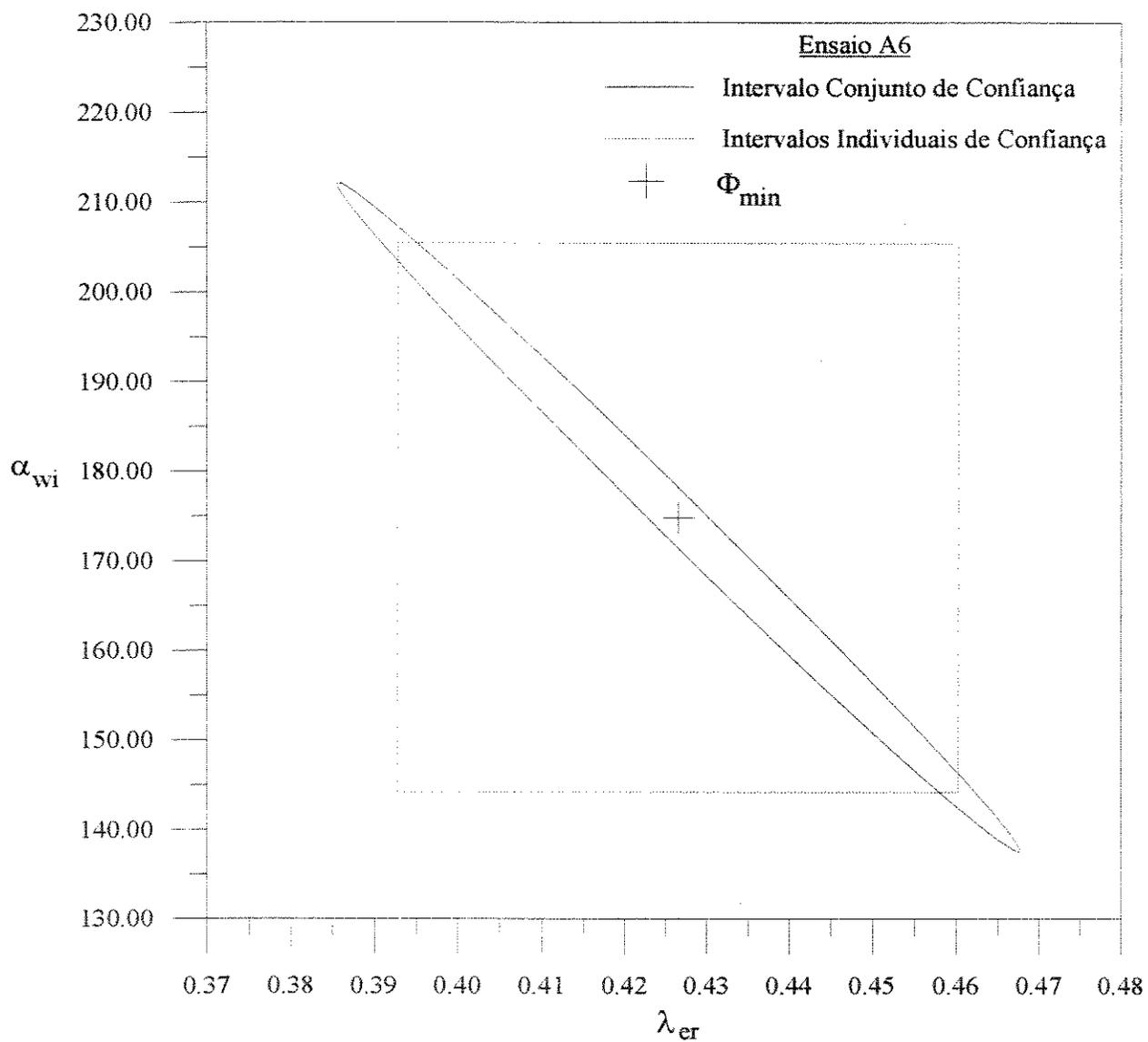
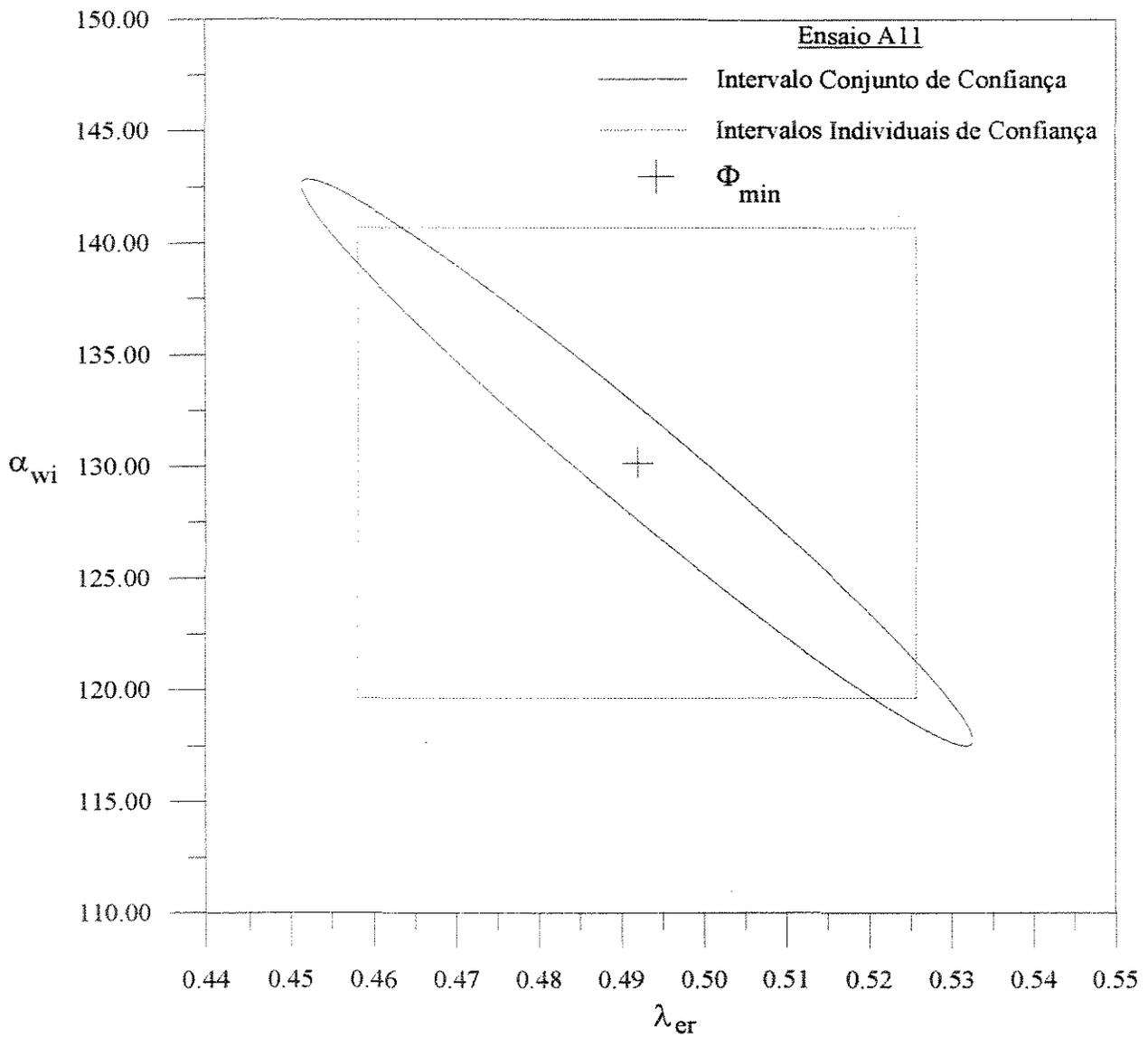


Figura V.8 - Intervalos de confiança conjunto e individuais para os ajustes do Caso 1.

Ensaio A6 ( $x = 0.5$ ).



**Figura V.9** - Intervalos de confiança conjunto e individuais para os ajustes do Caso 1.

Ensaio A11 ( $x = 1.0$ ).

As curvas das Figuras V.10 a V.12 apresentam a comparação entre os perfis de temperatura obtidos a partir dos ajustes e os perfis de Domingues (1992), os quais foram utilizados na geração dos dados experimentais.

Os perfis apresentados foram obtidos resolvendo-se as equações do modelo do reator utilizando-se os parâmetros de transferência de calor ajustados. Para ilustrar este procedimento, seja os resultados do ajuste do Caso 1 em  $x = 0.0$ :  $\lambda_{cr} = 0.40499$  kcal/(h.m.K) e  $\alpha_{wi} = 209.87$  kcal/(h.m<sup>2</sup>.K). Assim, utilizando-se estes valores e os parâmetros cinéticos de Maciel Filho (1985), resolveu-se as equações do modelo (eqs. III.40) obtendo-se perfis de temperatura ao longo do comprimento do reator para várias posições radiais (quantas forem necessárias ou desejadas). Com isto, buscou-se avaliar a representabilidade que os parâmetros de transferência de calor, ajustados através de medidas em posições específicas, têm sobre todas as posições no interior do reator.

São apresentados os perfis obtidos a partir de três ajustes (ensaios A1, A6 e A11, nas Tabelas V.1 e V.2) e em apenas três posições radiais: na linha central do reator ( $x = 0.0$ ), entre a parede e o centro ( $x = 0.5$ ) e na parede do reator ( $x = 1.0$ ). Os demais perfis se localizam entre eles e não serão mostrados por não trazerem informações adicionais além daquelas que já são obtidas com os perfis considerados. No Apêndice B são mostradas informações completas para os ensaios indicados com um asterisco (\*).

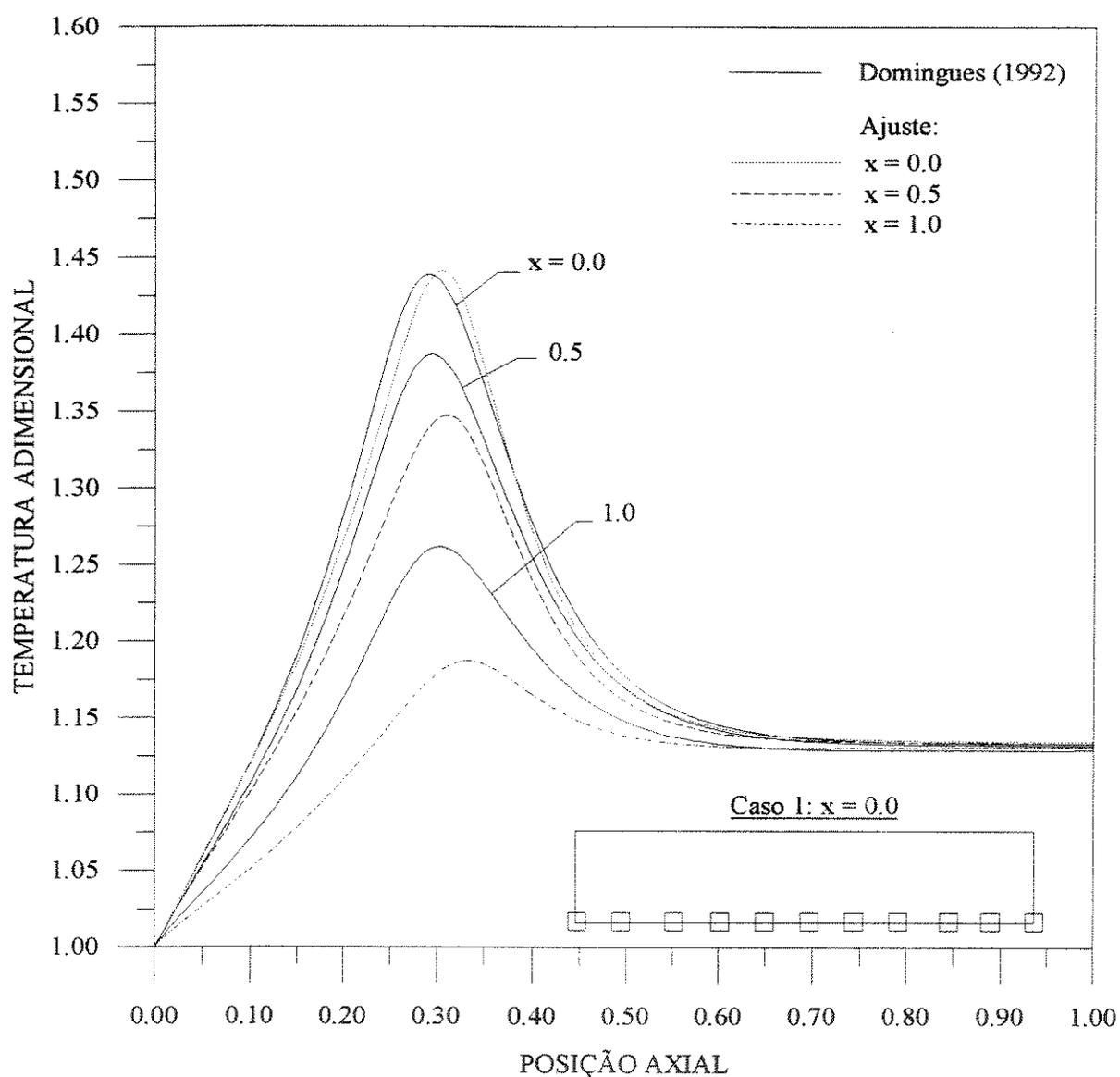


FIGURA V.10 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 1 ( $x = 0.0$ )

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{cr}^i = 0.527600 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{cr}^f = 0.40499 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 209.87 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

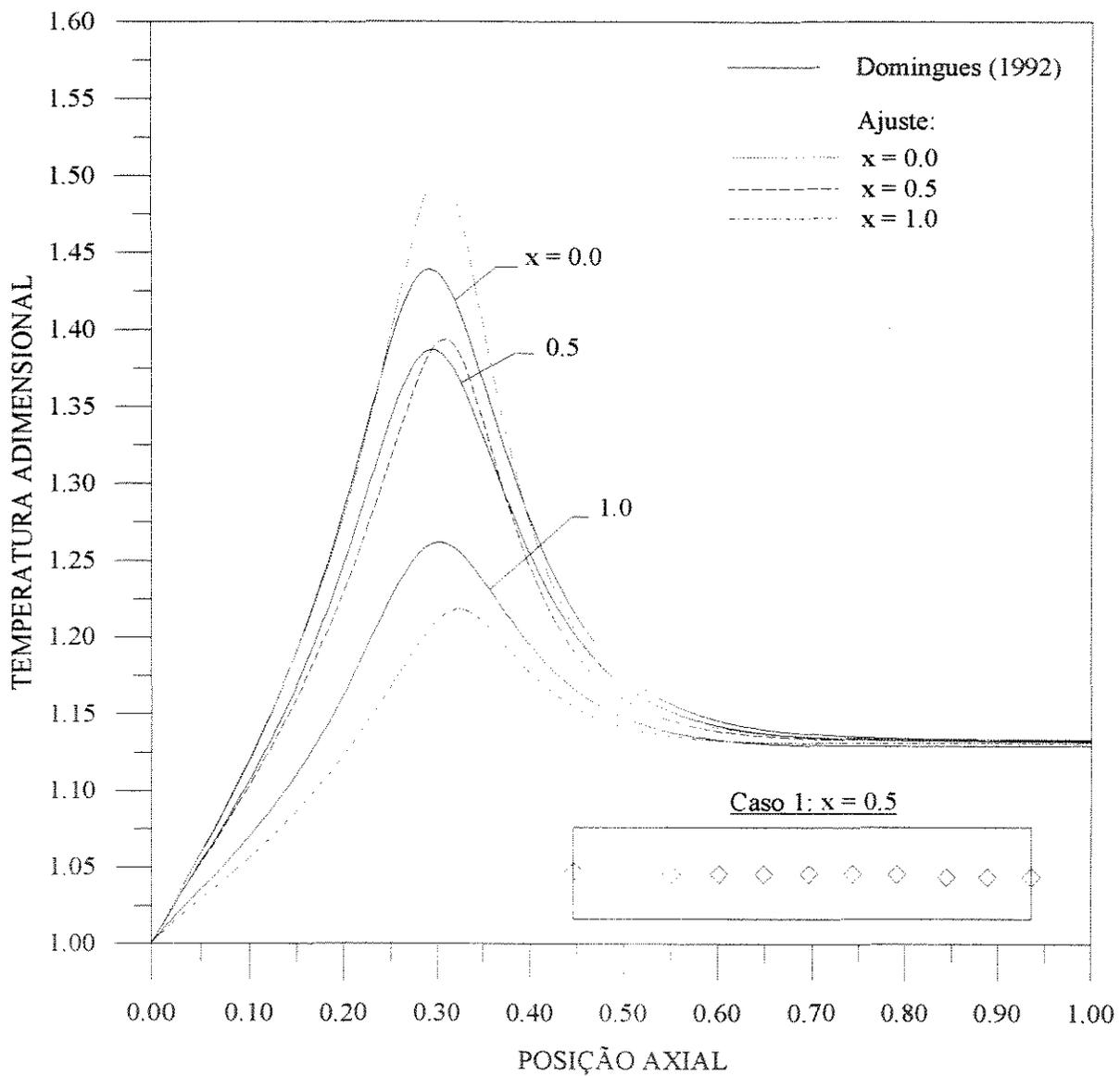
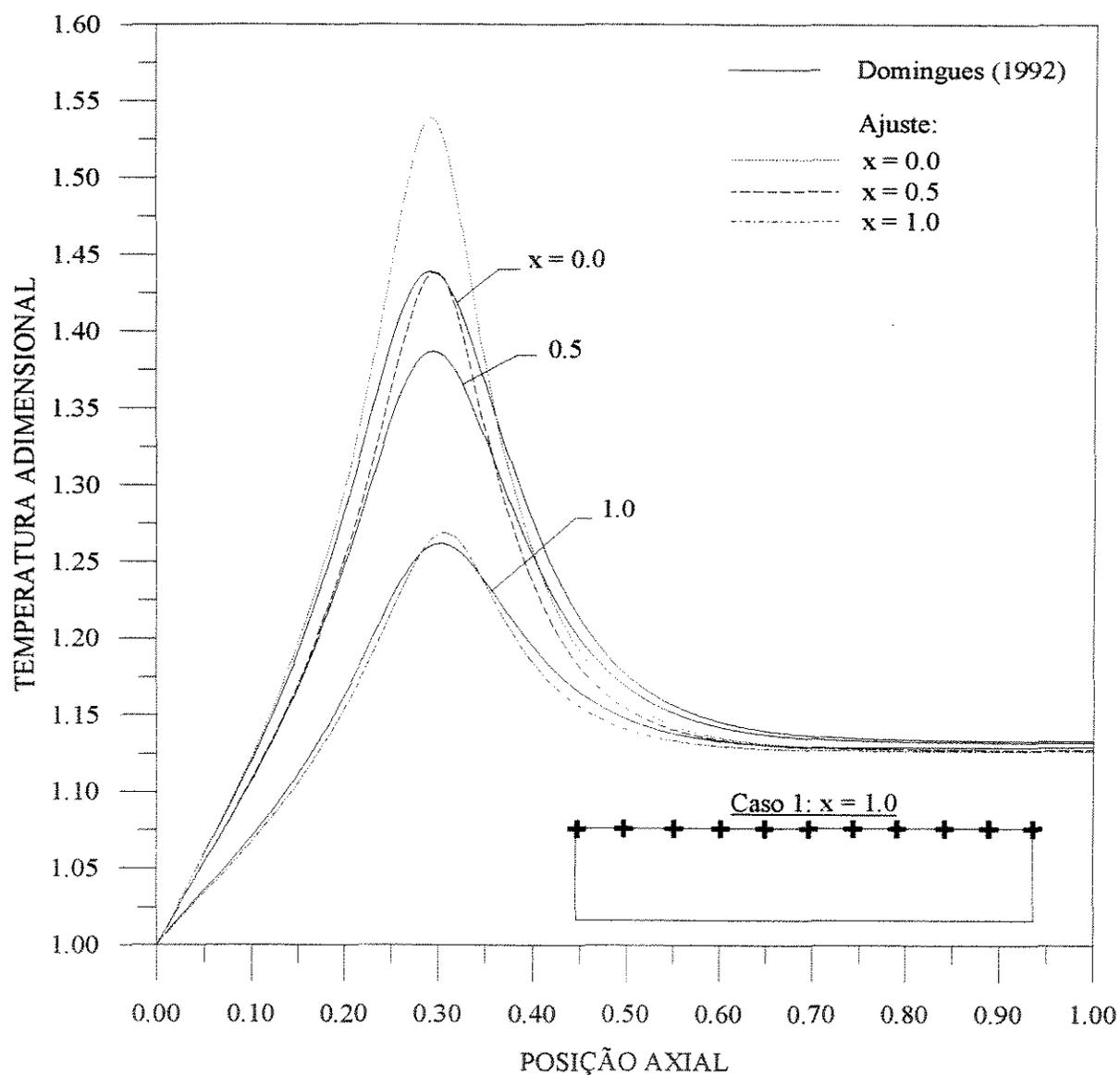


FIGURA V.11 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 1 ( $x = 0.5$ )

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.527600 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.42648 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 174.83 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$



**FIGURA V.12** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 1 ( $x = 1.0$ )

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.527600 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.49188 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 130.15 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Para o Caso 2, são apresentados, na Tabela V.3, os conjuntos de medidas experimentais, os respectivos valores ajustados e as posições no reator onde as medidas foram realizadas.

Tabela V.3 - Caso 2: Medidas de temperatura,  $T_{exp,i}$  e  $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator

		$T_{exp,i}$		$T_{calc,i}$			
ensaio n <sup>o</sup>		A12*		A13		A14	
ponto	posição axial ( $Z_{ad}$ )	x = 0.0		x = 0.5		x = 1.0	
1	0.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2	0.2	1.2859	1.2851	1.2498	1.2497	1.1640	1.1645
3	0.4	1.2741	1.2749	1.2521	1.2526	1.1943	1.1927
4	0.6	1.1457	1.1413	1.1423	1.1388	1.1332	1.1339
5	0.8	1.1342	1.1339	1.1328	1.1332	1.1288	1.1305
6	1.0	1.1332	1.1333	1.1322	1.1329	1.1294	1.1301

Para o Caso 2, também é considerado o problema do ajuste em posições radiais fixas. Agora, ao invés dos onze sensores colocados no Caso 1, são obtidas medidas de temperatura a partir de seis sensores. Os gráficos das Figuras V.13 a V.15 mostram os resultados obtidos em três posições radiais, a partir dos valores apresentados na Tabela V.3.

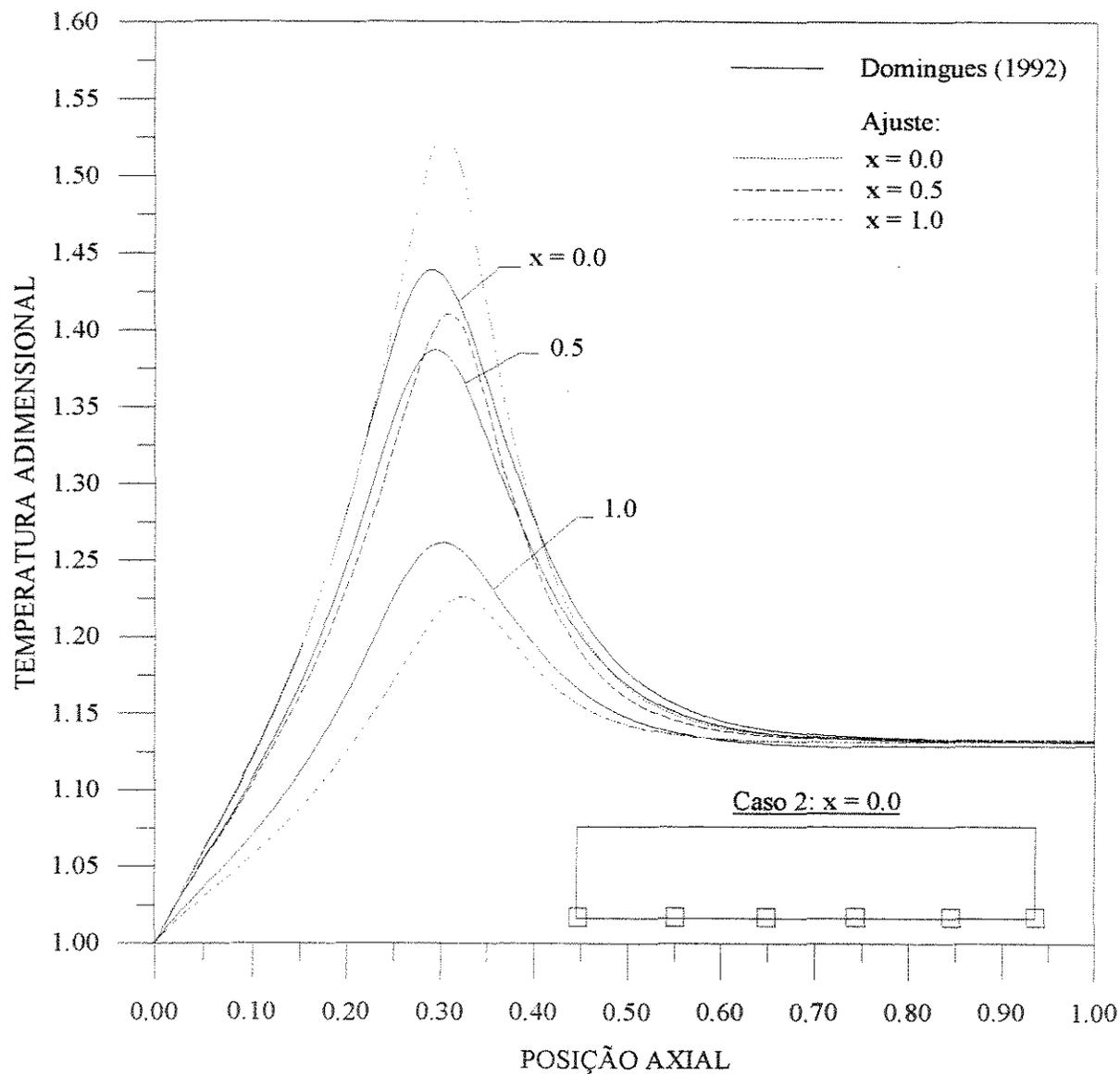
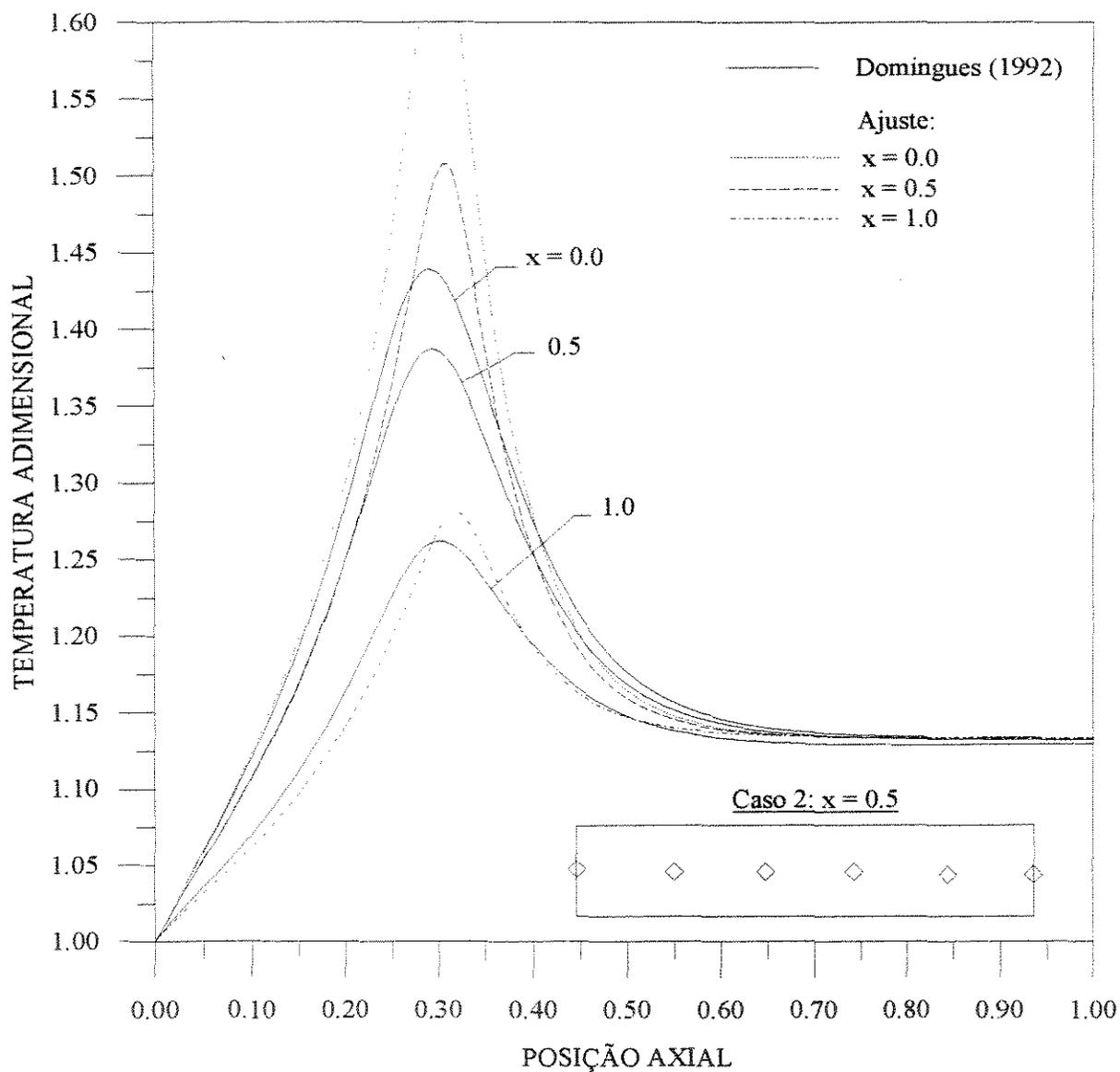


FIGURA V.13 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 2 ( $x = 0.0$ )

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.527600 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

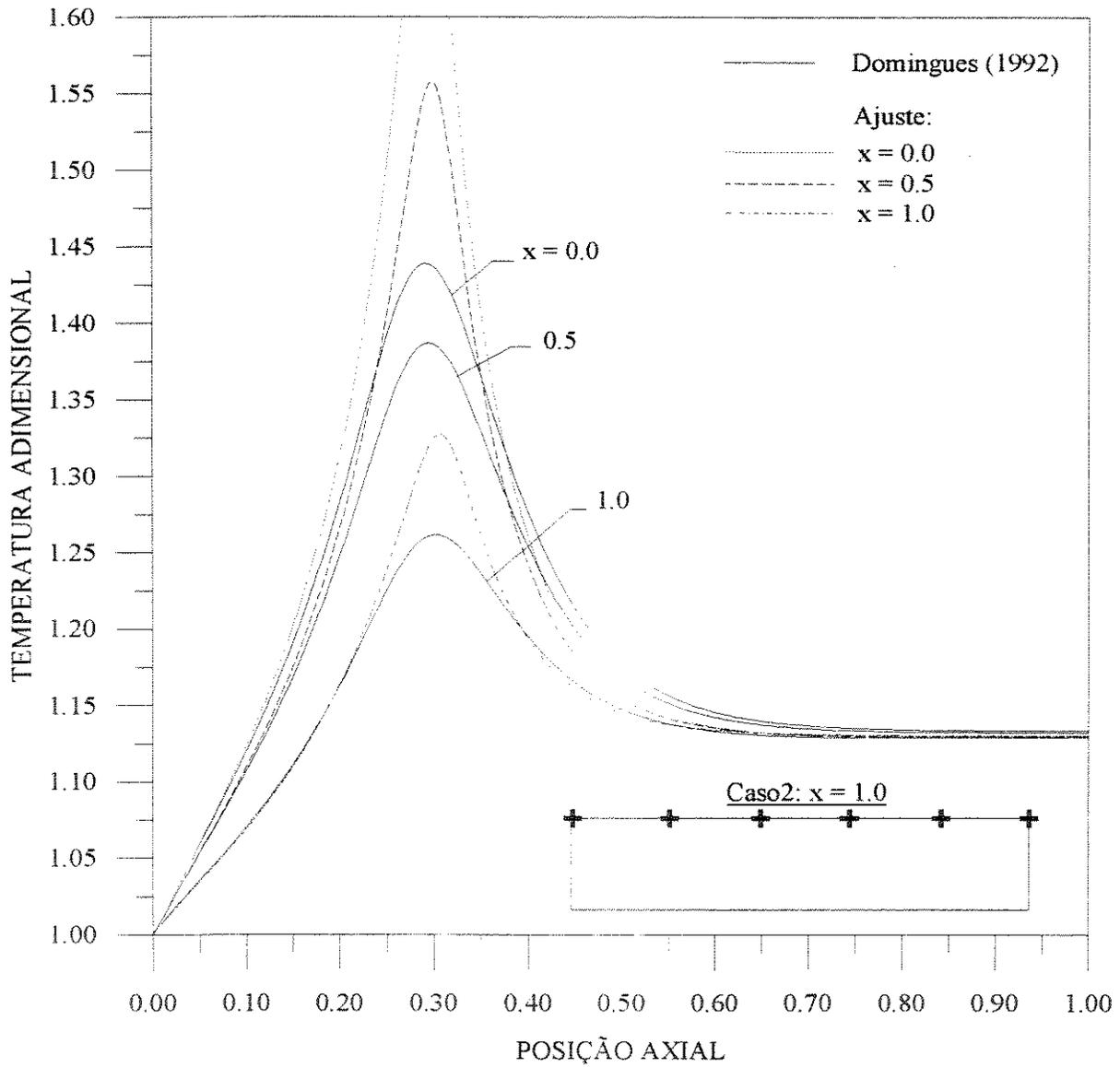
Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.42641 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 172.38 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$



**FIGURA V.14** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 2 ( $x = 0.5$ )

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.527600$  kcal/(h.m.K)     $\alpha_{wi}^i = 142.60$  kcal/(h.m<sup>2</sup>.K)

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.44681$  kcal/(h.m.K)     $\alpha_{wi}^f = 148.45$  kcal/(h.m<sup>2</sup>.K)



**FIGURA V.15** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 2 ( $x = 1.0$ )

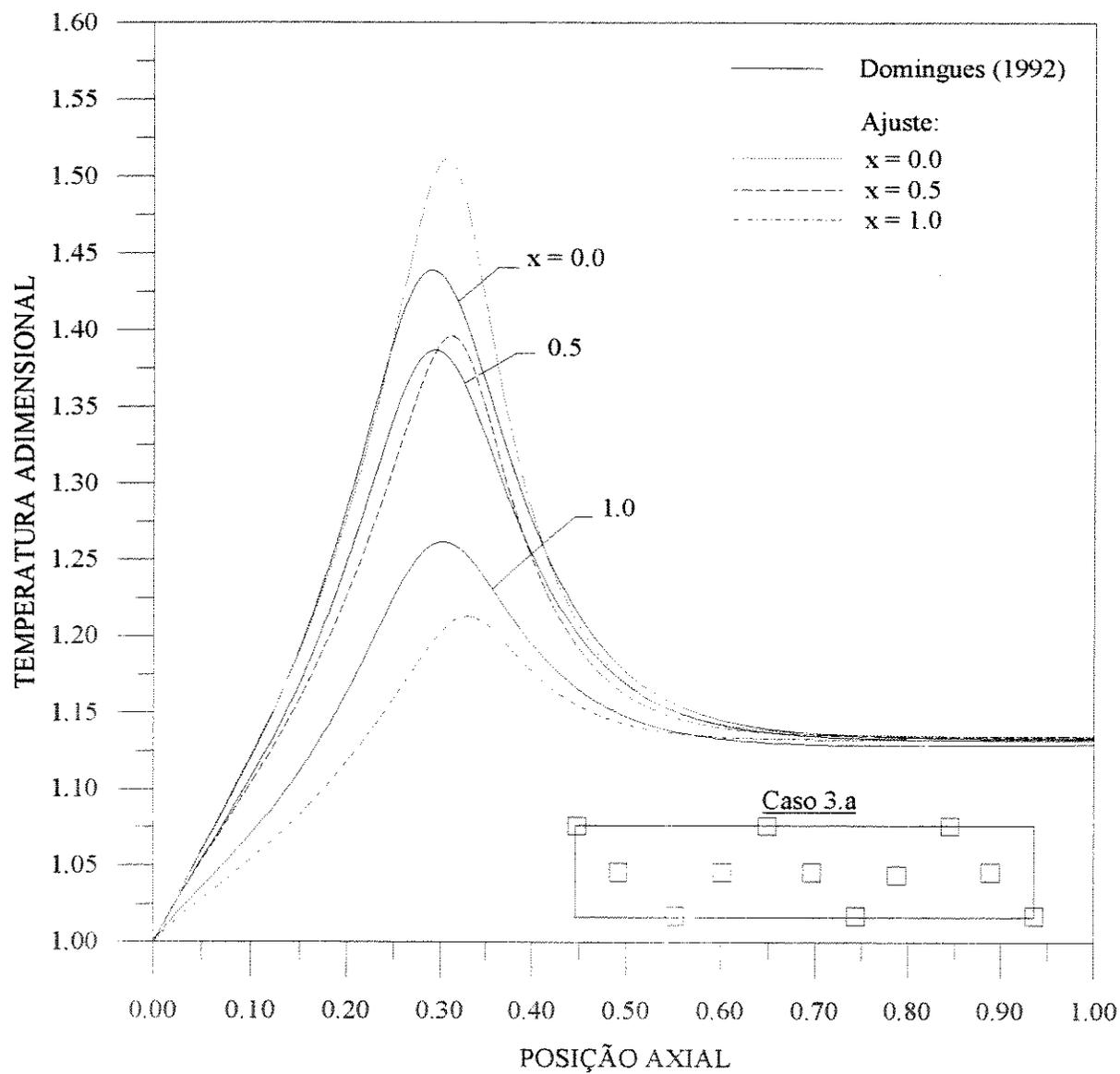
Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.527600 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.49099 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 123.50 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Para o Caso 3, na Figura V.4, são colocados sensores de temperatura em várias posições radiais e axiais, de uma maneira aleatória. Desta forma, são explorados neste caso tanto o problema da localização quanto o do número de sensores e, também, a qualidade dos resultados obtidos quando as medidas são feitas sem nenhum critério. A Tabela V.4 mostra o conjunto dos pontos de  $T_{exp,i}$  e suas posições no reator. Os resultados destes ajustes são apresentados nos gráficos das Figuras V.16 a V.18, novamente em três posições radiais.

Tabela V.4 - Caso 3: Medidas de temperatura,  $T_{exp,i}$ , e suas posições no reator

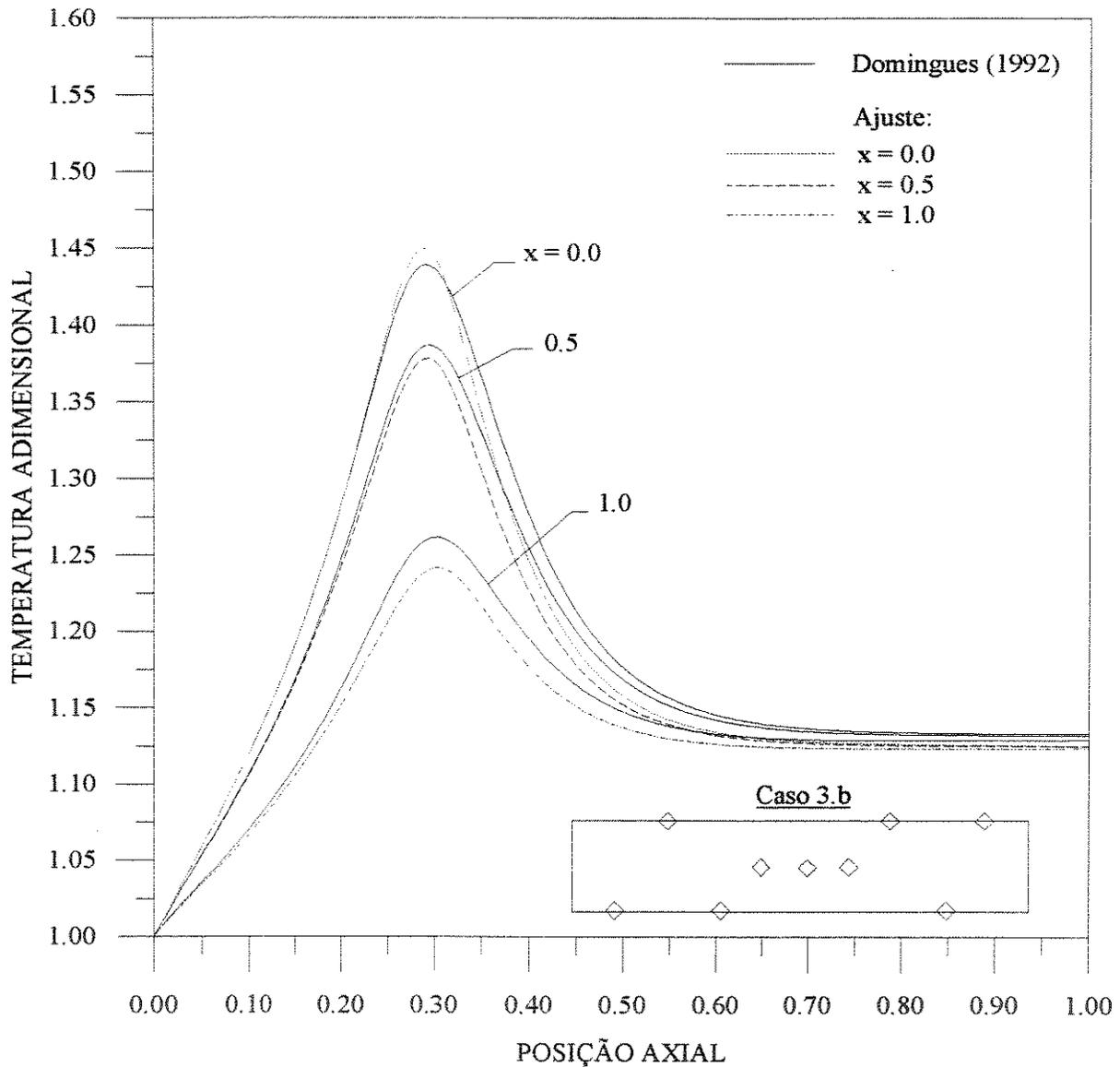
	caso 3.a			caso 3.b			caso 3.c		
ensaio n <sup>o</sup>	A15*			A16			A17		
ponto n <sup>o</sup>	Z <sub>ad</sub>	x	T <sub>exp,i</sub>	Z <sub>ad</sub>	x	T <sub>exp,i</sub>	Z <sub>ad</sub>	x	T <sub>exp,i</sub>
1	0.0	1.0	1.0000	0.1	0.0	1.1211	0.1	0.0	1.1211
2	0.1	0.5	1.1078	0.2	1.0	1.1640	0.1	0.5	1.1078
3	0.2	0.0	1.2859	0.3	0.0	1.4358	0.1	1.0	1.0707
4	0.3	0.5	1.3857	0.4	0.5	1.2521	0.2	0.0	1.2859
5	0.4	1.0	1.1943	0.5	0.5	1.1686	0.2	0.5	1.2498
6	0.5	0.5	1.1686	0.6	0.5	1.1423	0.2	1.0	1.1640
7	0.6	0.0	1.1457	0.7	1.0	1.1295	0.5	0.0	1.1788
8	0.7	0.5	1.1349	0.8	0.0	1.1342	0.5	0.5	1.1686
9	0.8	1.0	1.1288	0.9	1.0	1.1290	0.5	1.0	1.1475
10	0.9	0.5	1.1323				0.7	0.0	1.1367
11	1.0	0.0	1.1332				0.7	0.5	1.1349
12							0.7	1.0	1.1295



**FIGURA V.16** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 3.a

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

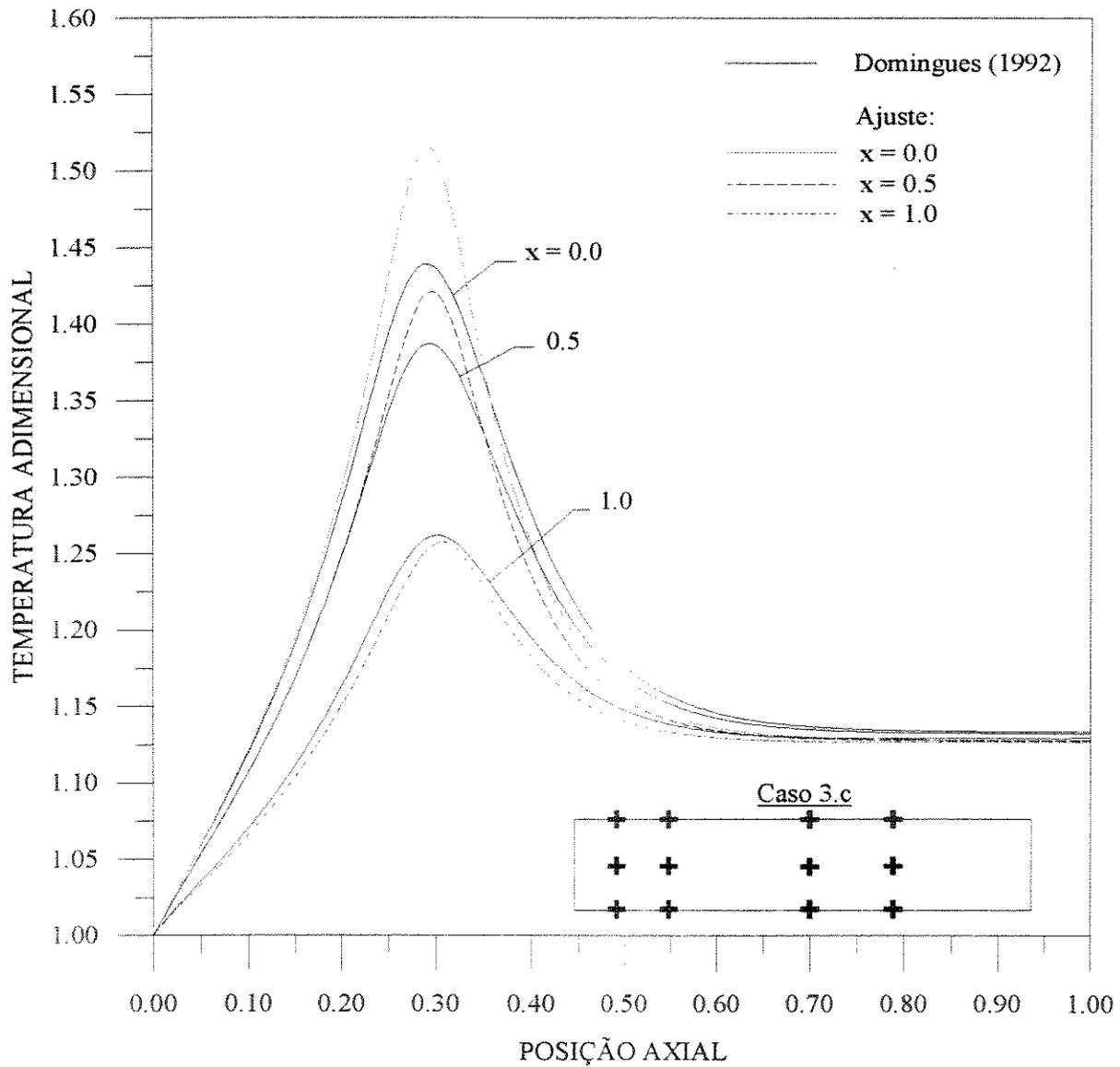
Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.41240 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 189.04 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$



**FIGURA V.17** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 3.b

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.51260 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 130.20 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$



**FIGURA V.18** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 3.c

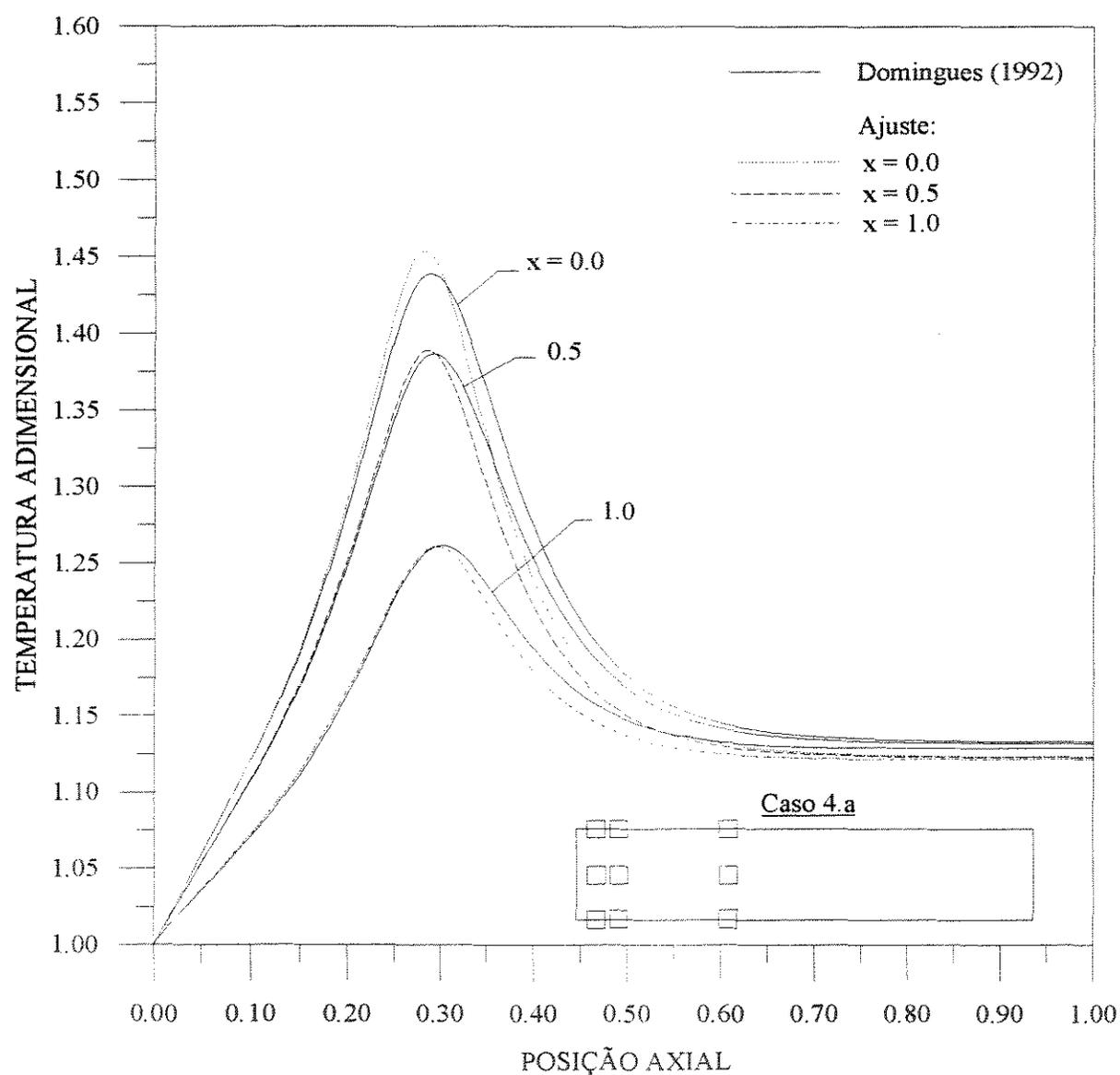
Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.527600 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.48704 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 133.88 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Finalmente, os gráficos das Figuras V.19 a V.21, mostram os resultados dos ajustes utilizando-se as medidas de temperatura da Tabela V.5, onde os sensores foram posicionados segundo os critérios fornecidos pela análise de sensibilidade paramétrica (Caso 4).

Tabela V.5 - Caso 4: Medidas de temperatura,  $T_{exp,i}$ , e suas posições no reator

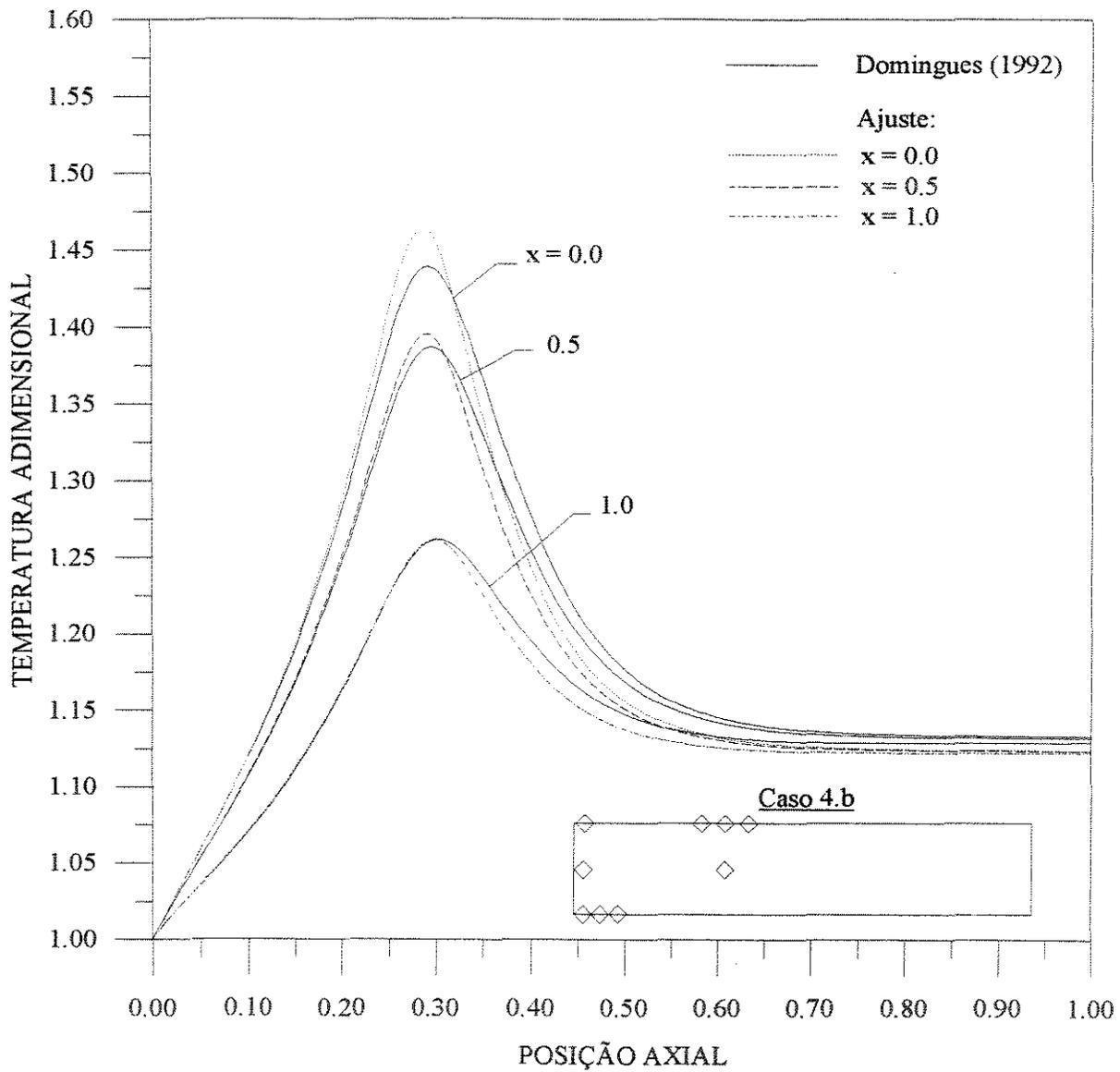
ensaio n <sup>o</sup>	caso 4.a			caso 4.b			caso 4.c		
	A18*			A19			A20*		
	Z <sub>ad</sub>	x	T <sub>exp,i</sub>	Z <sub>ad</sub>	x	T <sub>exp,i</sub>	Z <sub>ad</sub>	x	T <sub>exp,i</sub>
1	0.06	0.0	1.0716	0.02	0.0	1.0232	0.02	0.0	1.0232
2	0.06	0.5	1.0646	0.02	0.5	1.0221	0.02	0.5	1.0221
3	0.06	1.0	1.0429	0.02	1.0	1.0153	0.02	1.0	1.0153
4	0.10	0.0	1.1211	0.06	0.0	1.0716	0.10	0.0	1.1211
5	0.10	0.5	1.1078	0.10	0.0	1.1211	0.30	1.0	1.2618
6	0.10	1.0	1.0707	0.28	1.0	1.2551			
7	0.30	0.0	1.4358	0.30	0.5	1.3857			
8	0.30	0.5	1.3857	0.30	1.0	1.2618			
9	0.30	1.0	1.2618	0.32	1.0	1.2570			



**FIGURA V.19** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 4.a

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

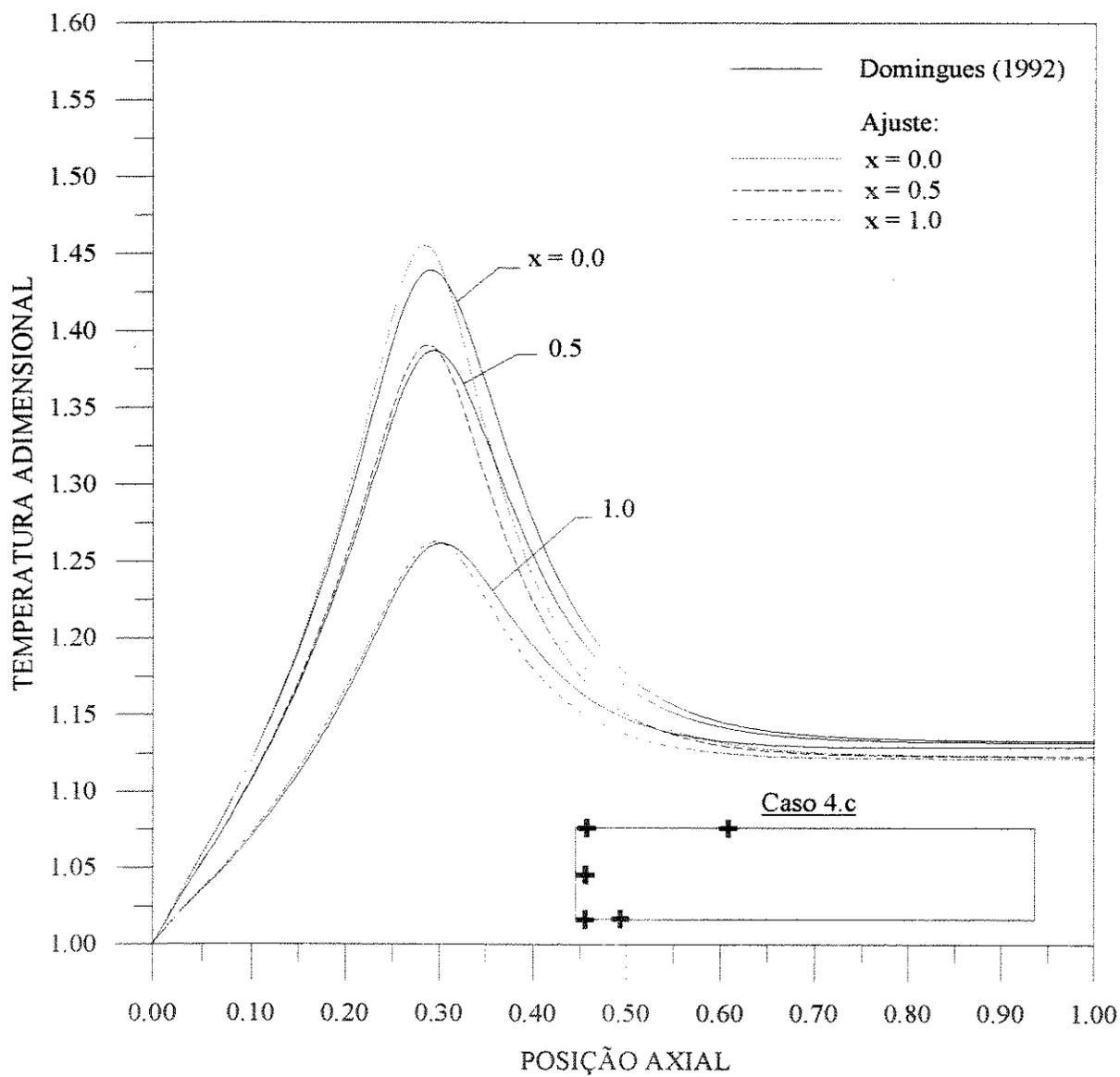
Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.55721 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 116.84 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$



**FIGURA V.20** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 4.b

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.54483 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 118.85 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$



**FIGURA V.21 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor: Caso 4.c**

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{er}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{er}^f = 0.55977 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 116.09 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

### V.8.1.2 - Influência das Estimativas Iniciais

O problema das estimativas iniciais para os parâmetros de transferência de calor já foi discutido anteriormente, onde foi colocado que boas estimativas são disponíveis a partir de correlações encontradas na literatura.

No entanto, um estudo da influência das estimativas iniciais se faz importante por vários motivos. Primeiro, pela eventual possibilidade de não serem disponíveis correlações para o cálculo dos parâmetros ou mesmo os resultados por elas obtidos não serem confiáveis; segundo, para testar a “robustez” do método e do programa de computador que estão sendo utilizados; terceiro, para verificar se existem mínimos locais da função objetivo  $\Phi$  e, por último, para fortalecer ao usuário os conceitos e os significados físicos dos parâmetros, o que é conseguido ao se visualizar os efeitos que mudanças em seus valores causam sobre o sistema.

Dois casos na Figura V.4 foram escolhidos para este estudo: o Caso 1 em  $x = 0.0$  e o Caso 4.a. Foram utilizadas estimativas iniciais em quatro disposições: uma com boas estimativas iniciais para  $\lambda_{cr}$  e  $\alpha_{wi}$  (com valores idênticos aos estudos anteriores - ensaios A1 e A18); uma com boas estimativas iniciais somente para  $\lambda_{cr}$ ; uma com boas estimativas iniciais somente para  $\alpha_{wi}$  e, por último, com estimativas iniciais ruins para ambos os parâmetros. As Tabelas V.6 e V.7 mostram os resultados que foram obtidos, indicando, além dos valores dos parâmetros ajustados, o valor mínimo para  $\Phi$  e os valores e as posições das temperaturas de ponto-quente em cada uma das situações. O traço (—) que substitui alguns dos valores indica que, para aquelas estimativas iniciais, não foi possível o ajuste, tendo ocorrido um “overflow” de temperatura.

Tabela V.6 - Influência das Estimativas Iniciais  
no Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor. Caso 1;  $x = 0.0$

ensaio n <sup>o</sup>	$\lambda_{er}^i$ kcal/(hmK)	$\alpha_{wi}^i$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\lambda_{er}^f$ kcal/(hmK)	$\alpha_{wi}^f$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\Phi_{min}$	ponto- quente	
						$\theta_g$	$Z_{ad}$
A21	0.52760	142.60	0.40499	209.87	$4.079 \times 10^{-4}$	1.4415	0.304
A22	0.30000	142.60	0.36385	175.97	$1.767 \times 10^{-2}$	12.892	0.244
A23	0.20000	142.60	—	—	—	—	—
A24	0.90000	142.60	0.40499	209.87	$4.079 \times 10^{-4}$	1.4415	0.304
A25	1.00000	142.60	0.36272	177.37	$1.767 \times 10^{-2}$	12.920	0.244
A26	0.52760	50.00	—	—	—	—	—
A27	0.52760	70.00	0.53556	93.98	$2.196 \times 10^{-2}$	6.8888	0.244
A28	0.52760	100.00	0.36480	174.75	$1.767 \times 10^{-2}$	12.849	0.244
A29	0.52760	200.00	0.36478	174.65	$1.767 \times 10^{-2}$	12.809	0.244
A30	0.80000	100.00	0.40499	209.87	$4.079 \times 10^{-4}$	1.4415	0.304
A31	0.50000	100.00	0.36169	178.70	$1.767 \times 10^{-2}$	12.950	0.244
A32	0.20000	500.00	—	—	—	—	—

Tabela V.7 - Influência das Estimativas Iniciais  
no Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor. Caso 4.a

ensaio n <sup>o</sup>	$\lambda_{er}^i$ kcal/(hmK)	$\alpha_{wi}^i$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\lambda_{er}^f$ kcal/(hmK)	$\alpha_{wi}^f$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\Phi_{min}$	ponto- quente	
						$\theta_g$	$Z_{ad}$
A33	0.52760	142.60	0.56506	115.11	$2.951 \times 10^{-3}$	1.4530	0.284
A34	0.52760	50.00	0.25959	84.70	$4.338 \times 10^{-3}$	17.372	0.172
A35	0.52760	70.00	0.36658	140.22	$5.790 \times 10^{-4}$	13.503	0.224
A36	0.52760	100.00	0.35826	149.340	$5.576 \times 10^{-4}$	13.630	0.224
A37	0.20000	142.60	0.26032	84.25	$4.339 \times 10^{-3}$	17.346	0.172
A38	0.80000	142.60	0.26025	84.67	$4.338 \times 10^{-3}$	17.460	0.172
A39	1.00000	142.60	—	—	—	—	—
A40	0.50000	150.00	0.56507	115.10	$2.950 \times 10^{-3}$	1.4530	0.284
A41	0.40000	130.00	0.35725	150.61	$5.576 \times 10^{-4}$	13.588	0.224
A42	0.30000	500.00	0.35676	151.13	$5.580 \times 10^{-4}$	13.594	0.224
A43	0.80000	100.00	0.35849	149.19	$5.573 \times 10^{-4}$	13.603	0.224
A44	0.10000	1000.00	—	—	—	—	—

### V.8.1.3 - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor

Semelhante ao estudo da influência das estimativas iniciais, o ajuste de apenas um parâmetro de transferência de calor ( $\lambda_{er}$  ou  $\alpha_{wi}$ ) mantendo o outro constante, também se faz importante por vários motivos. O principal destes motivos é o de se responder às seguintes perguntas: se for disponível uma estimativa inicial precisa para apenas um parâmetro, é possível obter-se bons resultados ajustando-se apenas o outro parâmetro? Entre os parâmetros  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ , qual deles, ao ser ajustado separadamente, fornece melhores resultados?

Se a segunda pergunta puder ser respondida precisamente, a sua resposta poderá ser utilizada para responder uma outra pergunta de grande importância: com relação à qual parâmetro o sistema é mais sensível?

Todas estas questões podem ser avaliadas analisando-se os resultados apresentados pelas Tabelas V.8 a V.11 onde, novamente, são utilizados os casos 1 e 4.a, na Figura V.4. Nestas Tabelas, os parâmetros são fixados em dois níveis, sendo um deles o valor da estimativa inicial obtida através de correlação e, o outro, o valor do seu ajuste, conforme indicado nos gráficos das Figuras V.10 e V.19. Para cada um dos níveis, são testadas várias estimativas iniciais.

Tabela V.8 - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor

Ajuste de  $\alpha_{wi}$  mantendo  $\lambda_{er}$  constante. Caso 1;  $x = 0.0$

ensaio $n^0$	$\lambda_{er}$ kcal/(hmK)	$\alpha_{wi}^i$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\alpha_{wi}^f$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\Phi_{min}$	ponto- quente	
					$\theta_g$	$Z_{ad}$
A45	0.52760	142.60	125.38	$1.896 \times 10^{-3}$	1.4488	0.284
A46		100.00	96.73	$2.119 \times 10^{-2}$	7.5128	0.248
A47		200.00	125.38	$1.896 \times 10^{-3}$	1.4488	0.284
A48	0.40499	142.60	139.01	$1.807 \times 10^{-2}$	11.4900	0.244
A49		100.00	130.76	$2.158 \times 10^{-2}$	11.7271	0.236
A50		200.00	—	—	—	—
A51		500.00	—	—	—	—

Tabela V.9 - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor  
Ajuste de  $\lambda_{er}$  mantendo  $\alpha_{wi}$  constante. Caso 1;  $x = 0.0$

ensaio n <sup>o</sup>	$\alpha_{wi}$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\lambda_{er}^i$ kcal/(hmK)	$\lambda_{er}^f$ kcal/(hmK)	$\Phi_{min}$	ponto- quente	
					$\theta_g$	$Z_{ad}$
A52	142.60	0.52760	0.48297	$1.231 \times 10^{-3}$	1.4479	0.292
A53		0.2000	0.11059	$1.041 \times 10^0$	27.7450	0.144
A54		0.6500	0.39922	$1.798 \times 10^{-2}$	11.6655	0.244
A55	209.87	0.52760	0.34248	$1.785 \times 10^{-2}$	13.6489	0.148
A56		0.2000	—	—	—	—
A57		0.6500	—	—	—	—
A58		0.5000	0.34249	$1.785 \times 10^{-2}$	13.6542	0.244

Tabela V.10 - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor  
Ajuste de  $\alpha_{wi}$  mantendo  $\lambda_{er}$  constante. Caso 4.a

ensaio n <sup>o</sup>	$\lambda_{er}$ kcal/(hmK)	$\alpha_{wi}^i$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\alpha_{wi}^f$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\Phi_{min}$	ponto- quente	
					$\theta_g$	$Z_{ad}$
A59	0.52760	142.60	124.57	$2.518 \times 10^{-4}$	1.4560	0.284
A60		100.00	81.38	$3.334 \times 10^{-3}$	8.5356	0.220
A61		180.00	81.45	$3.334 \times 10^{-3}$	8.5078	0.220
A62	0.56506	142.60	115.11	$2.951 \times 10^{-5}$	1.4530	0.284
A63		100.00	115.11	$2.951 \times 10^{-5}$	1.4530	0.284
A64		200.00	—	—	—	—
A65		180.00	76.40	$4.180 \times 10^{-3}$	7.6964	0.220

Tabela V.11 - Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor  
Ajuste de  $\lambda_{er}$  mantendo  $\alpha_{wi}$  constante. Caso 4.a

ensaio n <sup>o</sup>	$\alpha_{wi}$ kcal/(hm <sup>2</sup> K)	$\lambda_{er}^i$ kcal/(hmK)	$\lambda_{er}^f$ kcal/(hmK)	$\Phi_{min}$	ponto- quente	
					$\theta_g$	$Z_{ad}$
A66	142.60	0.52760	0.48047	$1.472 \times 10^{-3}$	1.4576	0.292
A67		0.2000	0.20978	$5.382 \times 10^{-3}$	21.6734	0.168
A68		0.6500	0.20973	$5.382 \times 10^{-3}$	21.6854	0.168
A69	115.11	0.52760	0.56502	$2.981 \times 10^{-5}$	1.4530	0.284
A70		0.1000	0.22415	$4.785 \times 10^{-3}$	20.2192	0.168
A71		0.2000	0.22424	$4.785 \times 10^{-3}$	20.1856	0.168
A72		0.6500	0.56502	$2.981 \times 10^{-5}$	1.4530	0.284

#### V.8.1.4 - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor a partir do Perfil de Temperatura do Fluido Refrigerante

Dentro dos objetivos anteriormente definidos, de se verificar a qualidade do ajuste de parâmetros a partir de vários conjuntos de medidas experimentais em reatores de leito fixo, é proposto agora um ajuste dos parâmetros de transferência de calor a partir do perfil de temperatura do fluido refrigerante que escoar em uma camisa externa ao reator. A equação adimensionalizada do balanço de energia do fluido refrigerante foi apresentada no capítulo III como:

$$\frac{d\theta_R}{dZ_{AD}} = a_6 (\theta_{gm} - \theta_R)$$

[

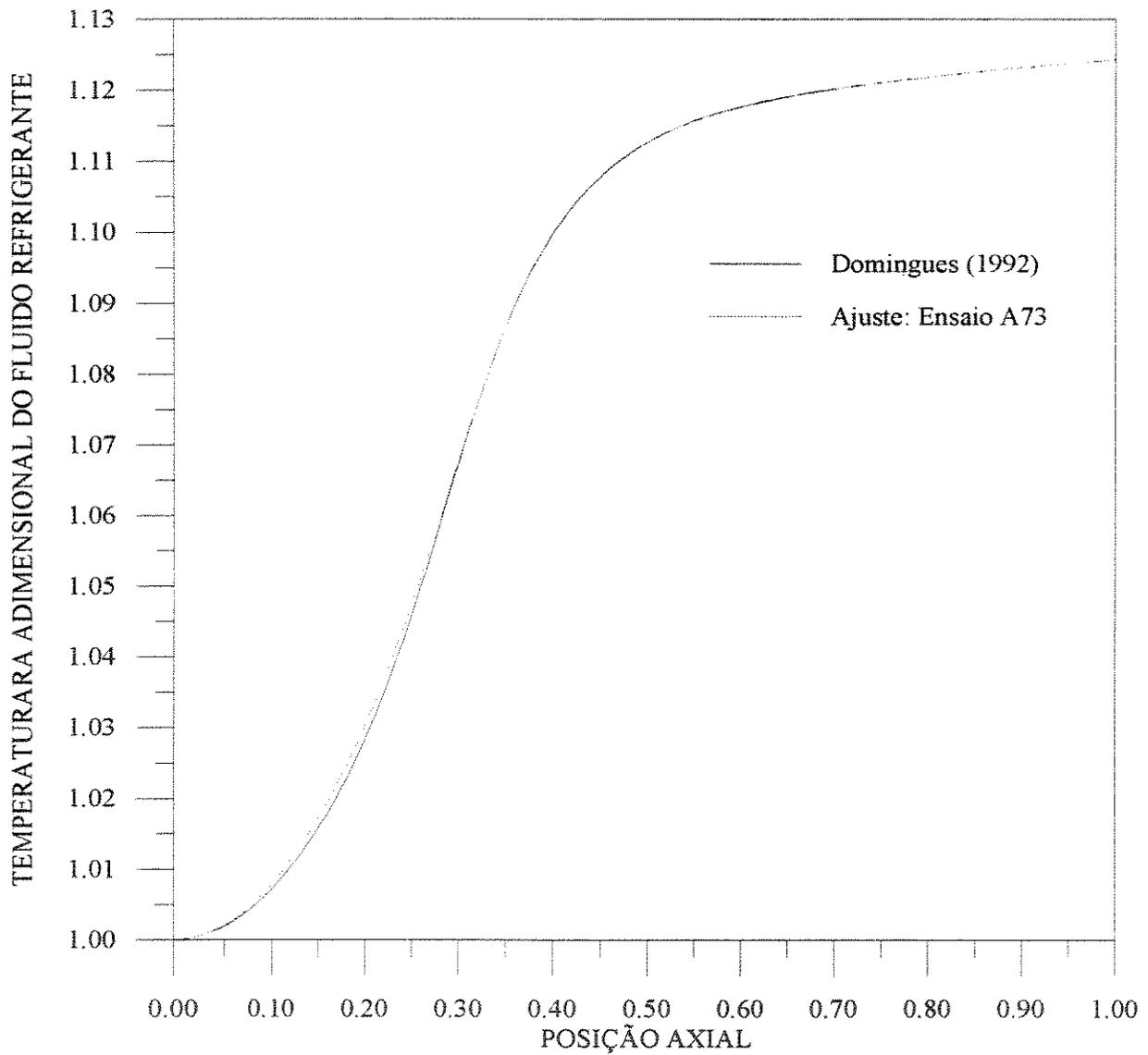
onde  $\theta_R = T_R(Z_{AD})/T_0$  e  $T_R(Z_{AD})$  é a temperatura do fluido refrigerante em função da posição axial adimensionalizada.

Desta forma, na equação da função objetivo, os valores de  $T_{calc,i}(r,z)$  serão os valores calculados para  $T_R(Z_{AD})$  na solução simultânea das equações do modelo e nas posições correspondentes à  $T_{exp,i}(z)$ . Neste caso, não é necessário considerar a posição radial, uma vez o perfil do fluido refrigerante é assumido como uma função apenas da coordenada axial. A Tabela V.12 mostra os pontos experimentais utilizados neste ajuste, onde os valores de  $T_{exp,i}(z)$  foram obtidos a partir dos resultados de Domingues (1992).

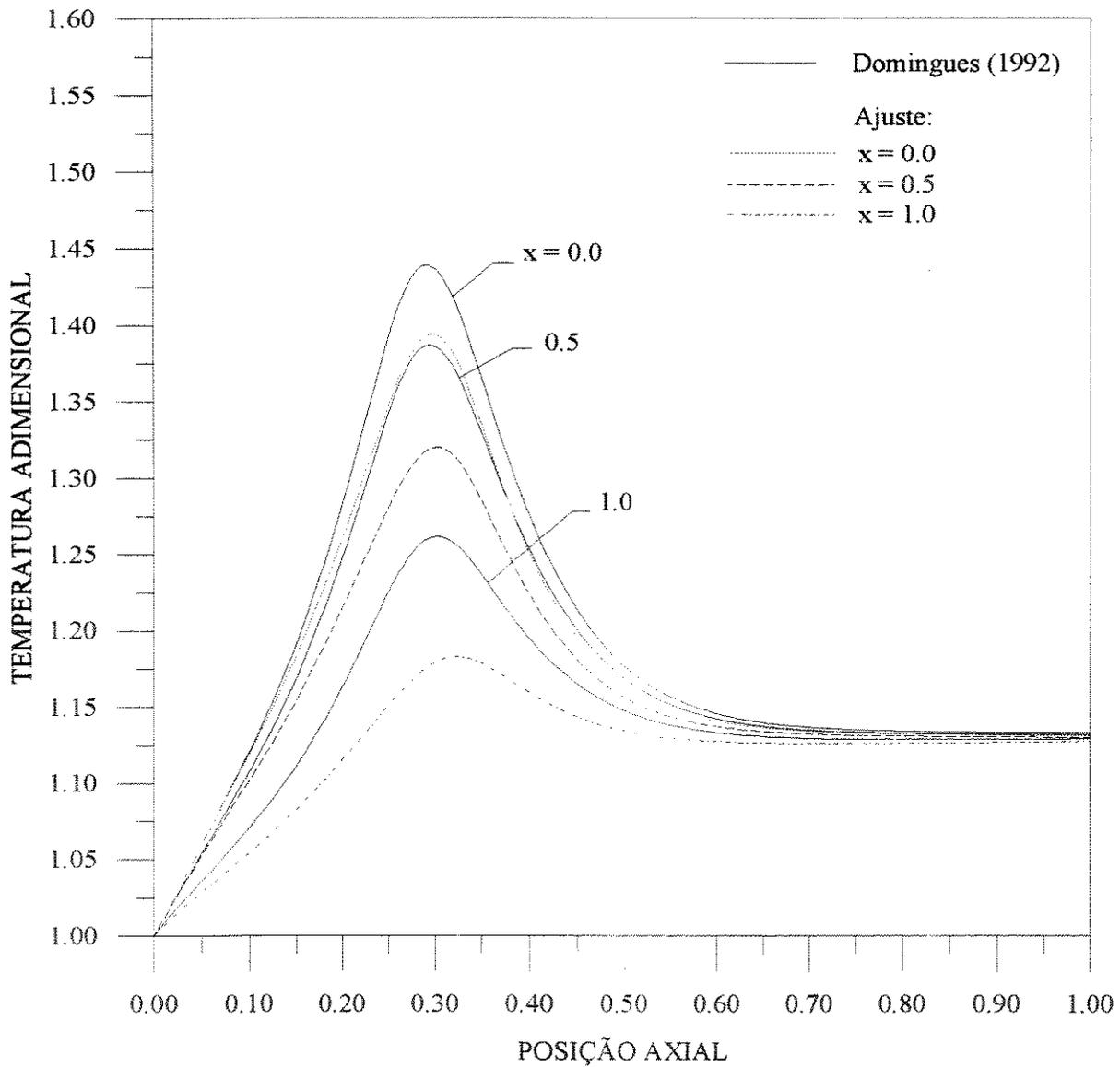
A comparação entre os perfis de temperatura do fluido refrigerante experimental e ajustado, é mostrada na Figura V.22. Os parâmetros de transferência de calor obtidos a partir deste ajuste foram utilizados para obter-se os perfis de temperatura internos ao reator, e os resultados são mostrados nos gráficos da Figuras V.23, em três posições radiais.

Tabela V.12 - Medidas do perfil de temperatura do fluido refrigerante ao longo do comprimento do reator

ensaio n <sup>o</sup>		A73*	
ponto n <sup>o</sup>	posição axial (Z <sub>ad</sub> )	T <sub>exp,i</sub>	T <sub>calc,i</sub>
1	0.0	1.0000	1.0000
2	0.1	1.0072	1.0079
3	0.2	1.0284	1.0303
4	0.3	1.0675	1.0678
5	0.4	1.1000	1.1001
6	0.5	1.1128	1.1128
7	0.6	1.1178	1.1177
8	0.7	1.1202	1.1202
9	0.8	1.1219	1.1219
10	0.9	1.1232	1.1233
11	1.0	1.1244	1.1244



**Figura V.22** - Comparação entre os perfis de temperatura do fluido refrigerante experimental e ajustado, utilizando-se os resultados do Ensaio A73



**FIGURA V.23** - Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor a partir do Perfil de Temperatura do Fluido Refrigerante

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{cr}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{cr}^f = 0.43074 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 189.61 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

### V.8.1.5 - Ajuste de Perfis com Ruído

Na maioria das vezes, as medidas de temperatura obtidas em condições de operação industriais (ou até mesmo de laboratório), não correspondem aos seus reais valores, apresentando grandes dispersões quando várias medidas são tomadas em diferentes tempos.

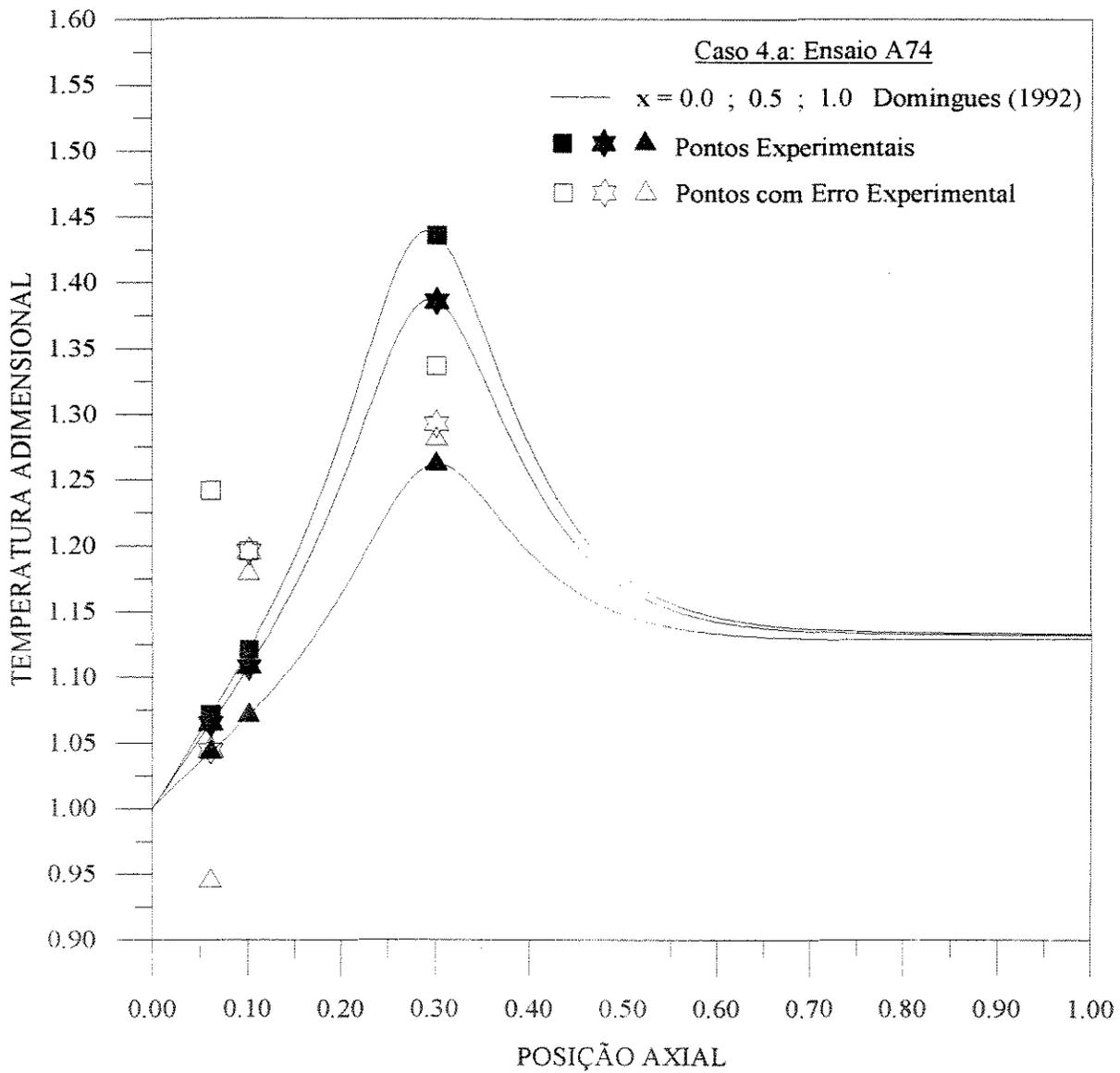
Flutuações nas medidas de temperatura são constantes e surgem por diversos motivos. Do ponto de vista da modelagem, as principais incertezas podem ser associadas à heterogeneidade do leito, a qual não é explicitamente considerada pelo modelo pseudo-homogêneo, à existência de perfis de velocidade e porosidade não uniformes e, por fim, à consideração de operação estacionária. Com relação às condições de operação, projeto e construção do leito, estas flutuações podem ser devidas a um mau dimensionamento do diâmetro do tubo do reator e das partículas, por deficiências do empacotamento e, também, devido às próprias perturbações que as hastes dos termopares causam sobre os fluxos de calor e massa. Freiwald e Paterson (1992) discutem a influência da introdução de termopares sobre o cálculo dos valores dos parâmetros de transferência de calor. Os autores concluíram que o tempo de residência de imersão das hastes dos termopares no leito é o principal fator de erro sobre o cálculo de  $\lambda_{er}$ , principalmente para baixos valores do número de Reynolds.

Nesta parte do trabalho são feitos ajustes dos parâmetros de transferência de calor utilizando-se medidas de temperatura que consideram a existência de erros experimentais. Na Tabela V.13 e na Figura V.24, são mostrados os conjuntos de pontos experimentais que foram utilizados para o Caso 4.a. São mostrados os valores reais dos perfis de Domingues (1992) e os valores nos quais os erros experimentais estão incluídos. Os valores das medidas com erro experimental foram gerados utilizando-se um programa gerador de números aleatórios com variância constante. Foram testados conjuntos com variância de 5%. O gráfico da Figuras V.25 apresenta os resultados obtidos para este caso em três posições radiais.

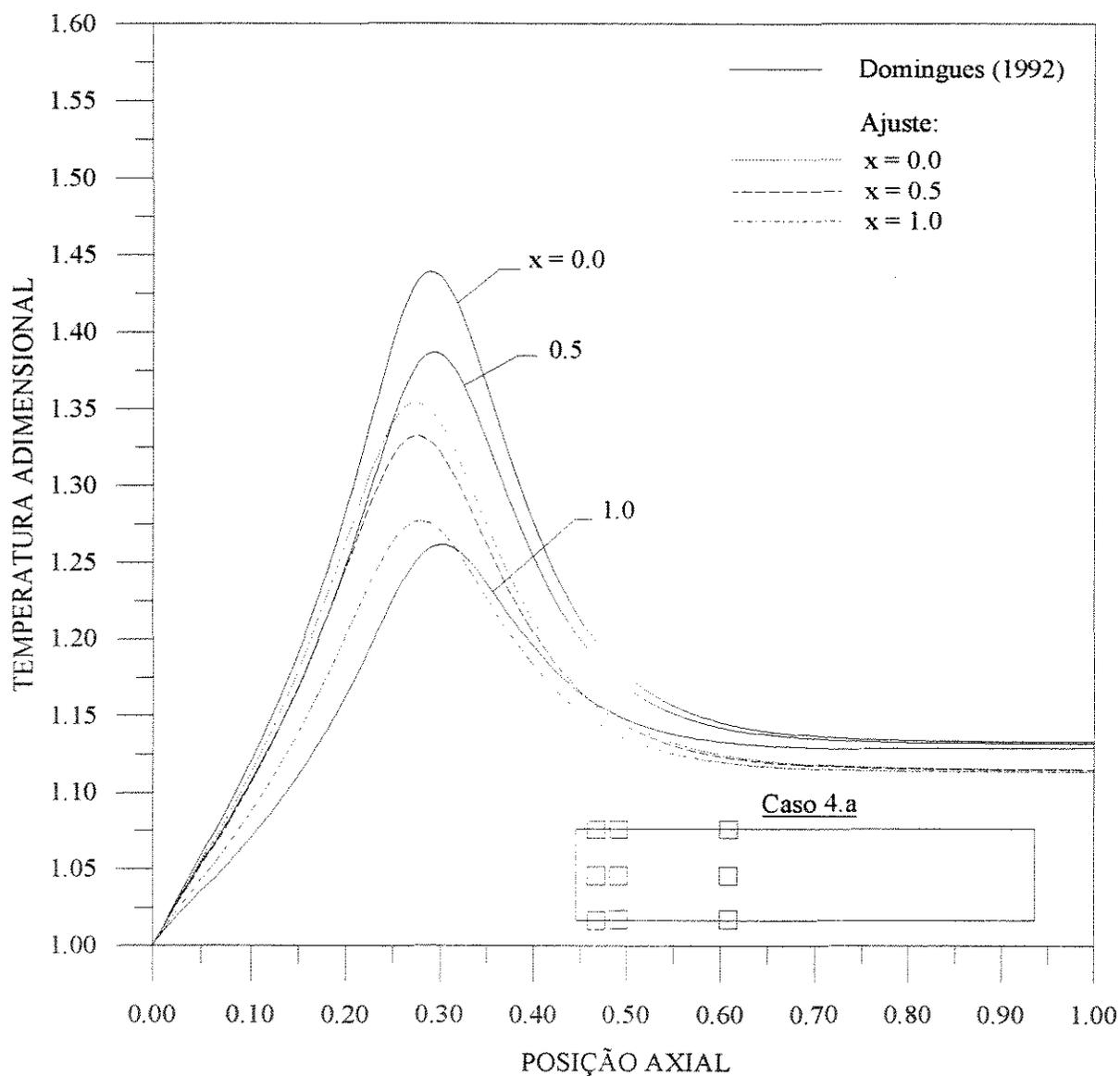
Tabela V.13 - Ajuste de perfis com ruído. Caso 4.a

Valores reais ( $T_{exp,i}$ ), simulados com variância de 5% ( $T_{simul,i}$ ) e ajustados ( $T_{calc,i}$ )

ensaio n <sup>o</sup>		A74*			
ponto n <sup>o</sup>	Z <sub>ad</sub>	x	T <sub>exp,i</sub>	T <sub>simul,i</sub>	T <sub>calc,i</sub>
1	0.06	0.0	1.0716	1.2421	1.0670
2	0.06	0.5	1.0646	1.0442	1.0633
3	0.06	1.0	1.0429	0.9446	1.0521
4	0.10	0.0	1.1211	1.1959	1.1135
5	0.10	0.5	1.1078	1.1956	1.1068
6	0.10	1.0	1.0707	1.1788	1.0878
7	0.30	0.0	1.4358	1.3366	1.3396
8	0.30	0.5	1.3857	1.2925	1.3204
9	0.30	1.0	1.2618	1.2807	1.2700



**Figura V.24** - Ajuste de Perfis com Ruído (Ensaio A74): representação dos pontos experimentais do perfil de Domingues (1992) e dos pontos simulados com erro experimental, para o Caso 4.a.



**FIGURA V.25** - Ajuste de Perfis com Ruído: Ensaio A74, Caso 4.a

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{cr}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados do Ajuste:  $\lambda_{cr}^f = 1.02303 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$      $\alpha_{wi}^f = 88.53 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

### V.8.2 - Ajuste de Parâmetros Cinéticos

O ajuste dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação do etanol a acetaldeído foi feito de acordo com a sistemática proposta no fluxograma da Figura V.5 e utilizando-se o perfil de temperatura na linha central do reator ( $x = 0.0$ ). O reator foi dividido em intervalos ( $\Delta Z$ ) de 0.02, com medidas de temperatura em intervalos de 0.004, formando conjuntos de cinco pontos experimentais. No entanto, para vários testes realizados, verificou-se que o melhor ajuste é obtido entre  $Z = 0.0$  e  $Z = 0.3$ , correspondendo, aproximadamente, ao intervalo entre a entrada do reator e o ponto- quente, conforme representado no gráfico da Figura V.26. Desta forma, para o valor de  $\Delta Z$  utilizado, foram obtidos quinze valores para cada um dos quatro  $K_{i,s}$  da equação da taxa, sendo estes valores utilizados nas regressões lineares para a obtenção das expressões de Arrhenius.

Em uma primeira etapa, os parâmetros de transferência de calor ( $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ ) e massa ( $D_{er}$ ), foram fixados nos valores obtidos através de correlações. Posteriormente, os parâmetros de transferência de calor serão reajustados, conforme a estratégia definida no item V.4 e no fluxograma da Figura V.5.

Finalmente, será proposto um ajuste simultâneo dos parâmetros cinéticos e de transporte, utilizando-se a teoria cinética dos gases para a definição de uma nova equação da taxa, baseada na cinética elementar da reação.

A definição do conjunto de estimativas iniciais para  $K_i$  foi feita conforme discutido no item V.7 (O Problema das Estimativas Iniciais), testando-se vários conjuntos de valores e separando-se aqueles que apresentaram resíduos menores no primeiro intervalo  $\Delta Z$ . A seguir, verificou-se a continuidade do ajuste nos próximos intervalos, uma vez nem todos os conjuntos testados permitiram esta continuidade, na maioria das vezes por levarem algum dos  $K_{i,s}$  para valores negativos. Os resultados apresentados na Tabela V.14 mostram o procedimento de obtenção do melhor conjunto de valores iniciais para  $K_i$ .

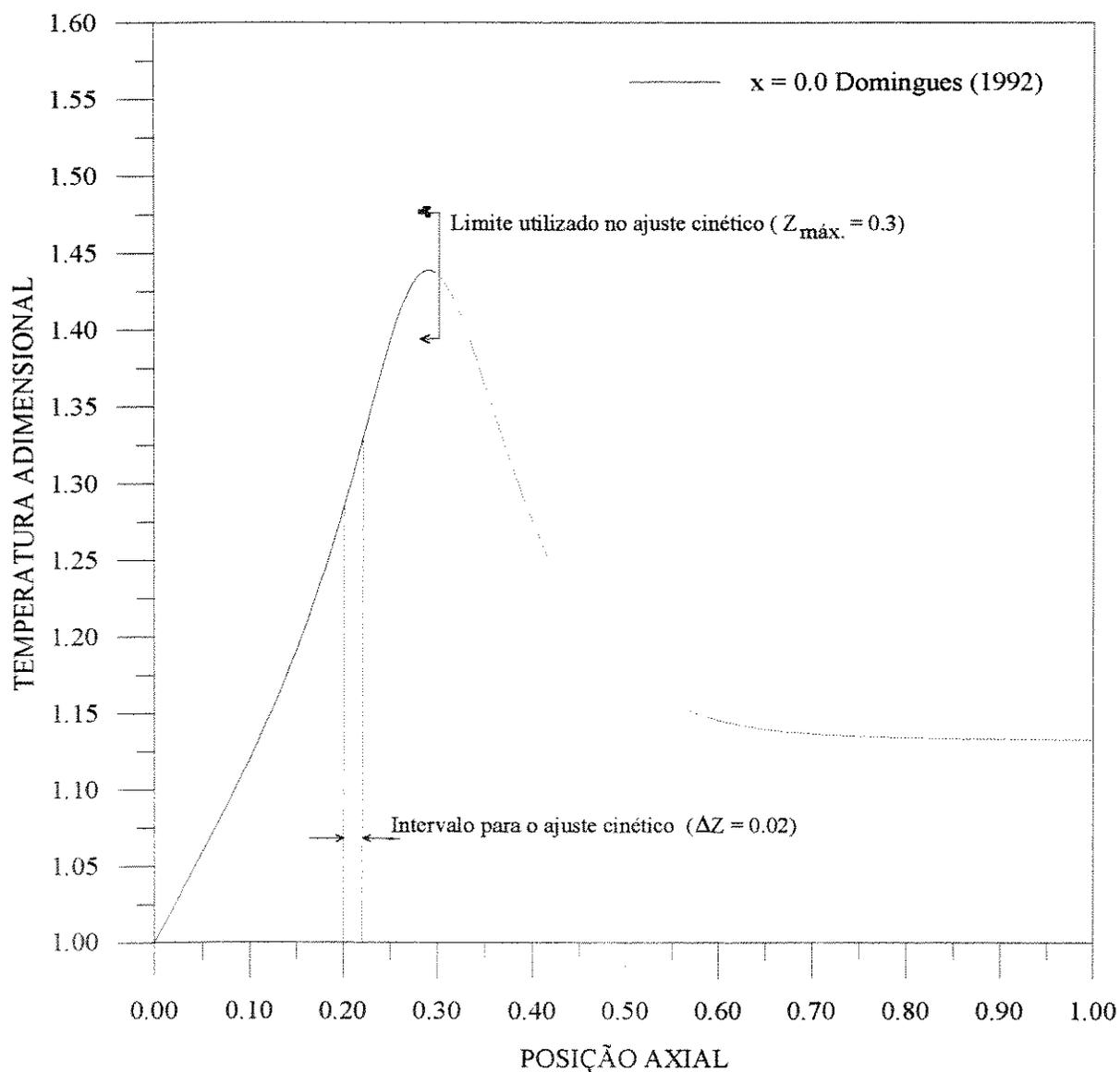


Figura V.26 - Perfil de temperatura experimental em  $x = 0.0$  [Domingues (1992)] e representação dos intervalos para o ajuste dos parâmetros cinéticos entre  $Z_{\text{ad}} = 0.0$  e  $0.3$

Tabela V.14 - Ajuste de Parâmetros Cinéticos: Resultados do Procedimento de Obtenção do Conjunto Inicial de Valores para  $K_i$

ensaio nº	estimativas iniciais				valores ajustados em $\Delta Z^{(1)}$				$\Phi_{\min} [\Delta Z^1]$
	$K_1^i$	$K_2^i$	$K_3^i$	$K_4^i$	$K_1^f$	$K_2^f$	$K_3^f$	$K_4^f$	
<b>B1</b>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	$8.394 \times 10^{-1}$
<b>B2</b>	1.000	0.001	1.000	1.000	$1.0 \times 10^5$	0.00208	1.000	2.0179	$5.307 \times 10^{-6}$
<b>B3</b>	0.001	1.000	1.000	1.000	0.02715	26.9250	1.000	26.146	$5.781 \times 10^{-7}$
<b>B4</b>	0.001	0.001	1.000	1.000	0.03038	0.02139	8.4898	16.167	$5.878 \times 10^{-7}$
<b>B5</b>	0.001	0.001	10.00	1.000	0.02915	0.03479	8.3560	9.8547	$6.385 \times 10^{-7}$
<b>B6</b>	0.010	0.010	10.00	1.000	0.02975	0.02618	9.1374	1.9336	$6.018 \times 10^{-7}$
<b>B7</b>	0.010	0.010	10.00	0.100	0.02974	0.02564	9.6153	0.2191	$5.810 \times 10^{-7}$
<b>B8</b>	0.010	0.010	1.000	1.000	0.02992	0.02409	0.9372	2.1413	$5.794 \times 10^{-7}$
<b>B9</b>	0.010	0.010	1.000	0.100	0.02993	0.02405	0.9405	0.2160	$5.971 \times 10^{-7}$
<b>B10</b>	0.010	0.010	0.100	0.100	0.02995	0.02388	0.0939	0.1000	$5.790 \times 10^{-7}$

Na escolha do melhor conjunto de estimativas iniciais, os ensaios B1 e B2 foram descartados, tanto pelo resíduo elevado em comparação aos demais, como pelos resultados finais dos parâmetros. Entre os ensaios com resíduos menores, os ensaios B3, B4, B8, B9 e B10, conduziram a valores negativos para o parâmetro  $K_3$  na sequência dos ajustes. Também na sequência dos ajustes, os ensaios B5 e B6 apresentaram grandes oscilações para os valores de  $K_4$ . O ensaio B7 foi aquele que apresentou melhores resultados para todos os parâmetros e definiu o vetor de estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos para todos os ajustes que serão apresentados a seguir.

A Tabela V.15 mostra os resultados obtidos nos ajustes de  $K_i$  e as temperaturas médias de cada intervalo, para o ensaio B7.

Na Tabela V.16, são mostrados os coeficientes das regressões lineares em  $\ln K_i$  vs.  $1/T_{\text{med}}$ , para os quatro parâmetros, a partir dos valores da Tabela V.15.

A seguir, nos gráficos das Figuras V.27 a V.30, são apresentadas comparações entre as curvas obtidas pelas expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e aquelas obtidas pelos ajustes da Tabela V.16, para os quatro parâmetros da equação da taxa que representa o processo.

A comparação entre os perfis de Domingues (1992) e os perfis obtidos utilizando-se as expressões cinéticas ajustadas, representadas pelas regressões lineares da Tabela V.16, é feita nos gráficos da Figura V.31, em três posições radiais.

Tabela V.15 - Resultados do Ajuste de Parâmetros Cinéticos: valores de  $K_i$  e temperaturas médias dos intervalos (Ensaio B7)

$T_{med}$ K	$K_1$ NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm)	$K_2$ NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm)	$K_3$ atm <sup>-1</sup>	$K_4$ NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm)
445.98	0.02974	0.02564	9.61527	0.21906
450.08	0.03737	0.03032	8.75480	0.22432
454.14	0.04458	0.04688	8.25480	0.41470
458.33	0.05189	0.05333	7.75799	0.45510
462.57	0.06220	0.06140	6.98780	0.45613
467.01	0.07429	0.07136	6.49429	0.50532
471.80	0.09039	0.08435	6.00028	0.56575
477.13	0.11183	0.09932	5.28116	0.56697
483.05	0.13960	0.11586	4.55362	0.56800
489.66	0.17895	0.13620	3.85763	0.56904
496.92	0.23387	0.16580	3.36099	0.65313
504.62	0.31595	0.20520	2.844170	0.68686
511.86	0.43442	0.23124	2.10335	0.68797
516.91	0.60229	0.25480	1.435030	0.68898
518.43	0.92892	0.22898	1.251080	0.51438

Tabela V.16 - Coeficientes das regressões lineares em  $\ln K_i$  vs.  $1/T$  (ensaio B7).

Parâmetros	$a_i^{(*)}$	$b_i^{(*)}$
$K_1$ NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm)	18.4693	-9830.32
$K_2$ NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm)	12.0091	-6881.82
$K_3$ atm <sup>-1</sup>	-10.9295	5952.66
$K_4$ NI/(min.g <sub>cat</sub> .atm)	4.8662	-2672.45

(\*) constantes da equação de Arrhenius:  $\ln K_i = a_i + \exp(b_i/T_{med})$

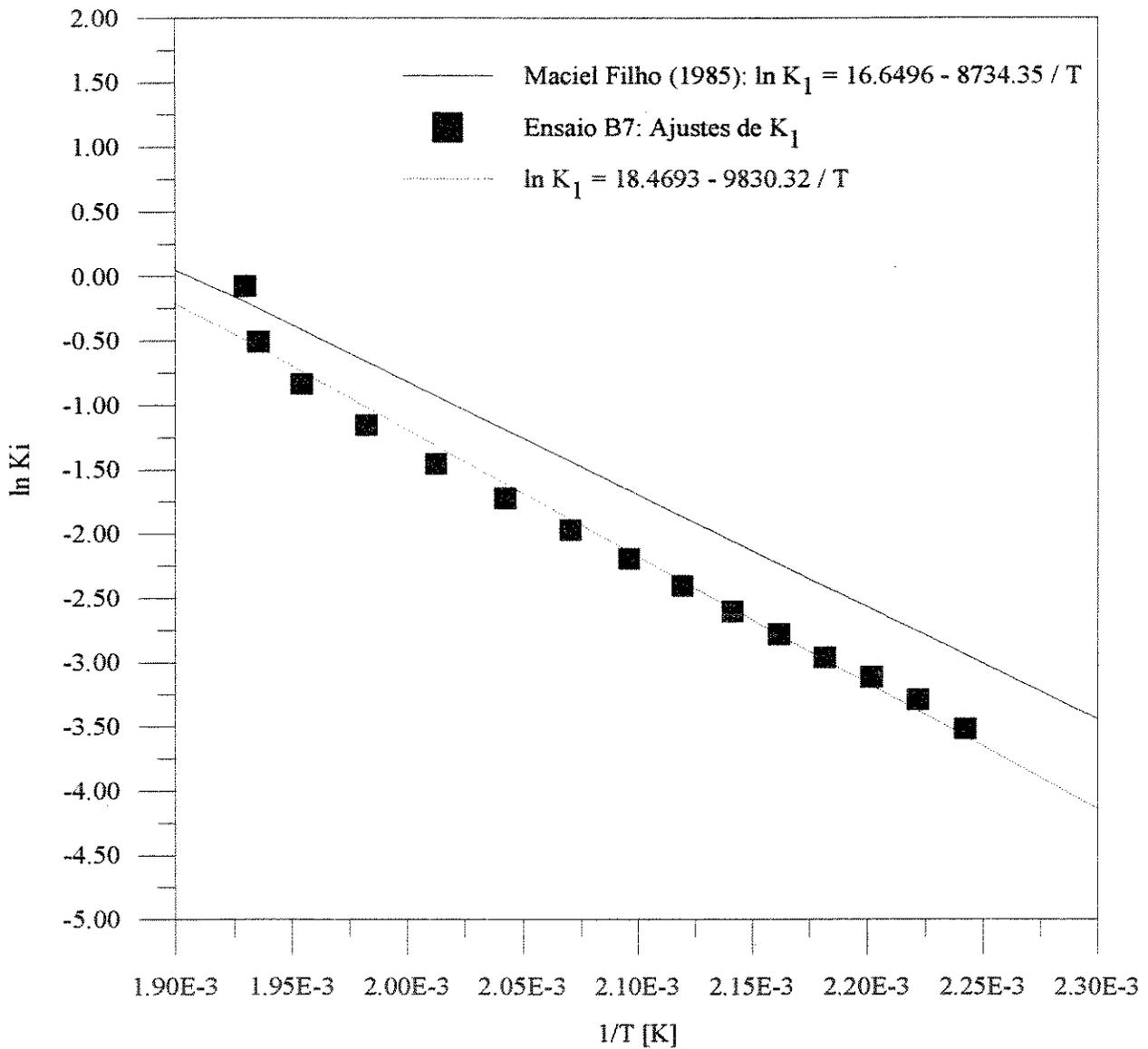
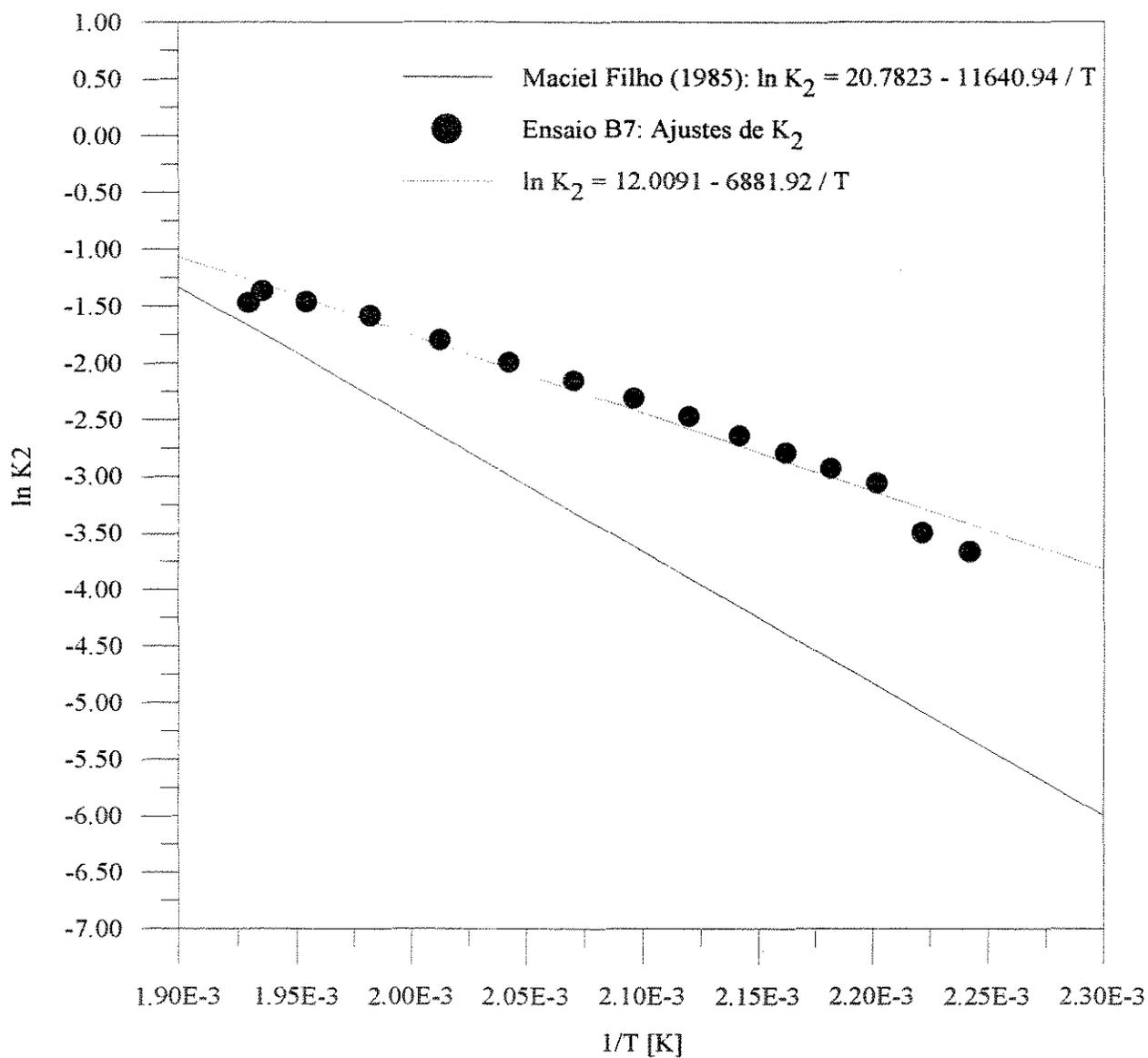
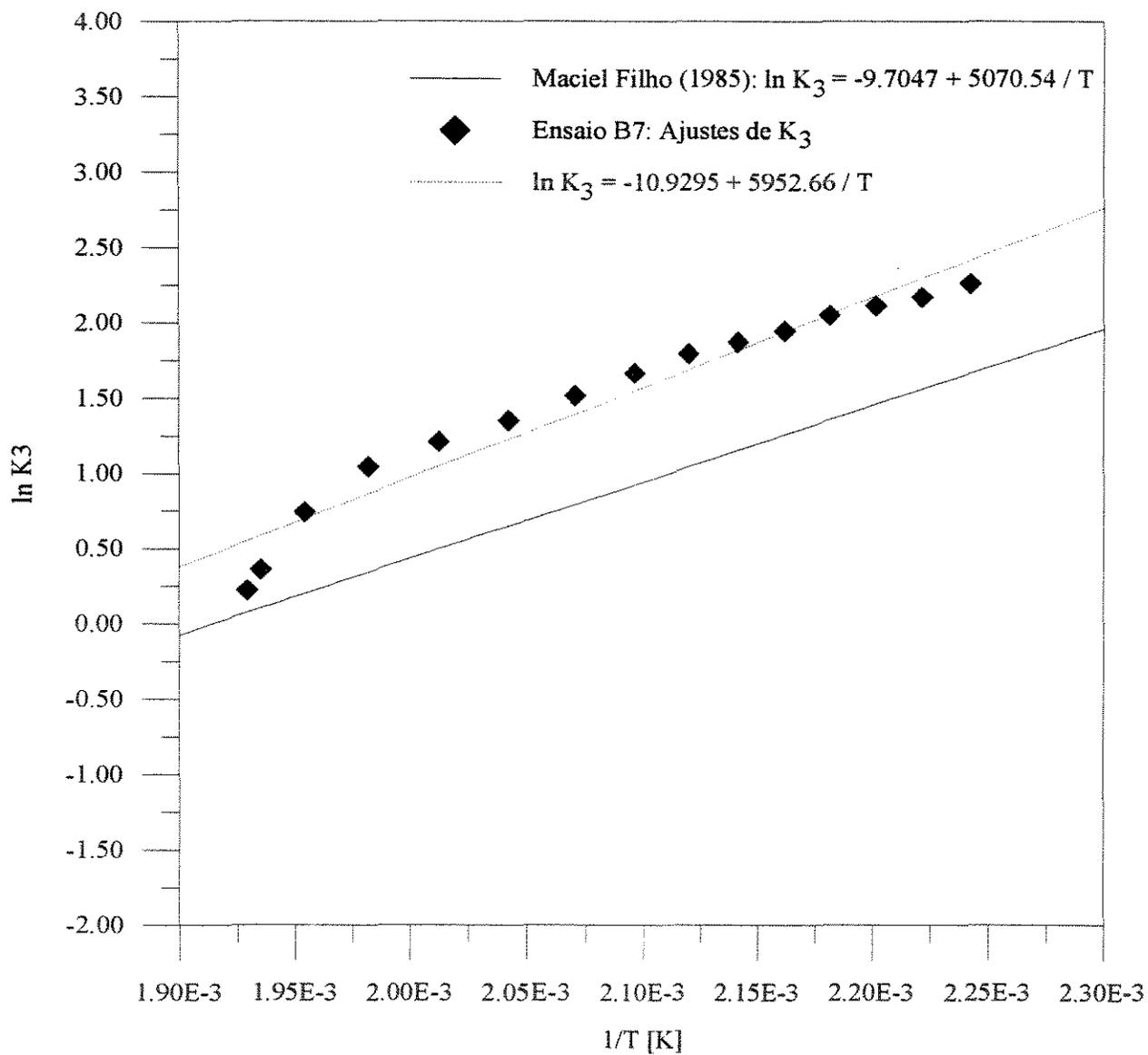


Figura V.27 -Parâmetro  $K_1$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.



**Figura V.28** -Parâmetro  $K_2$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.



**Figura V.29** -Parâmetro  $K_3$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.

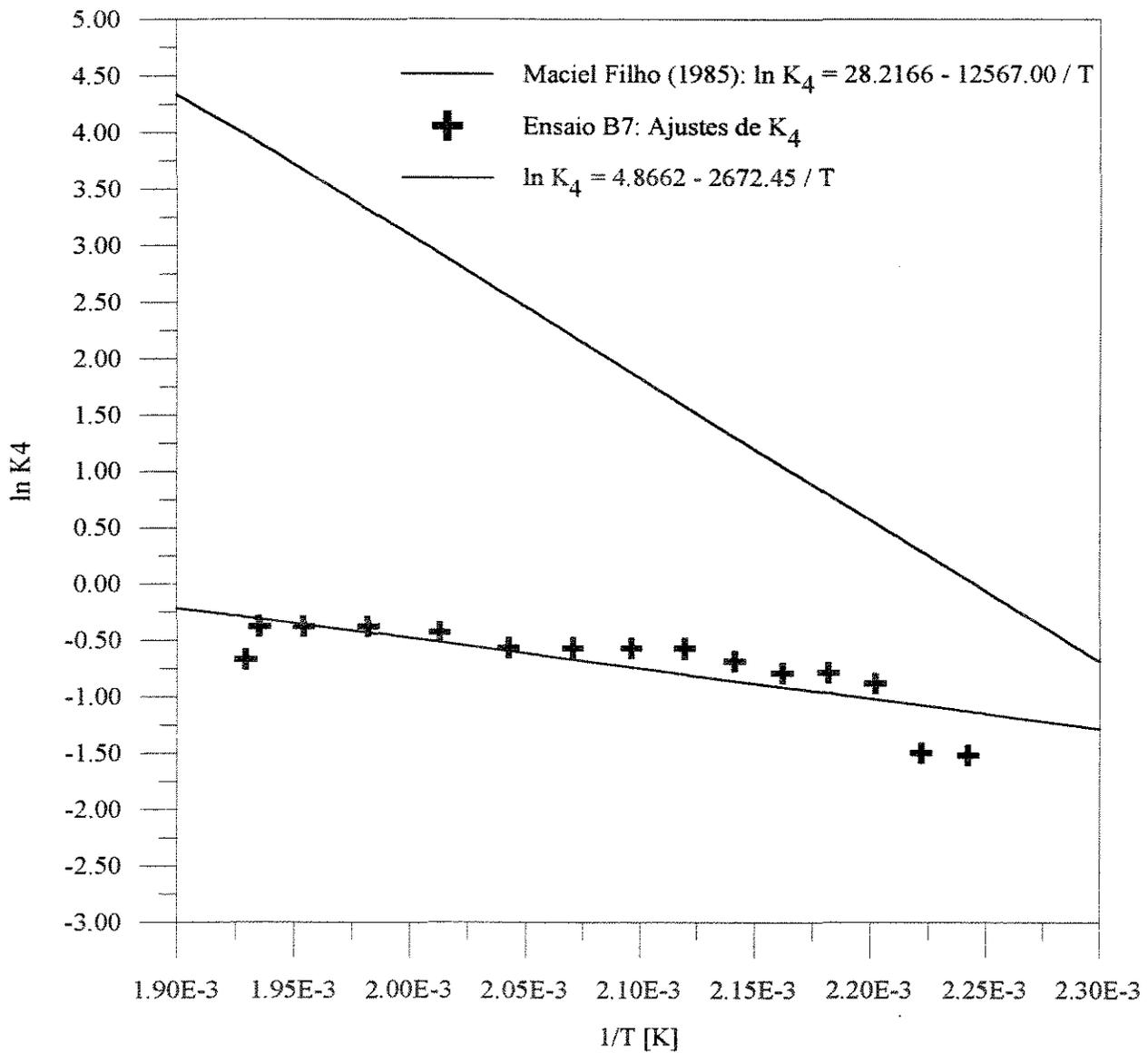
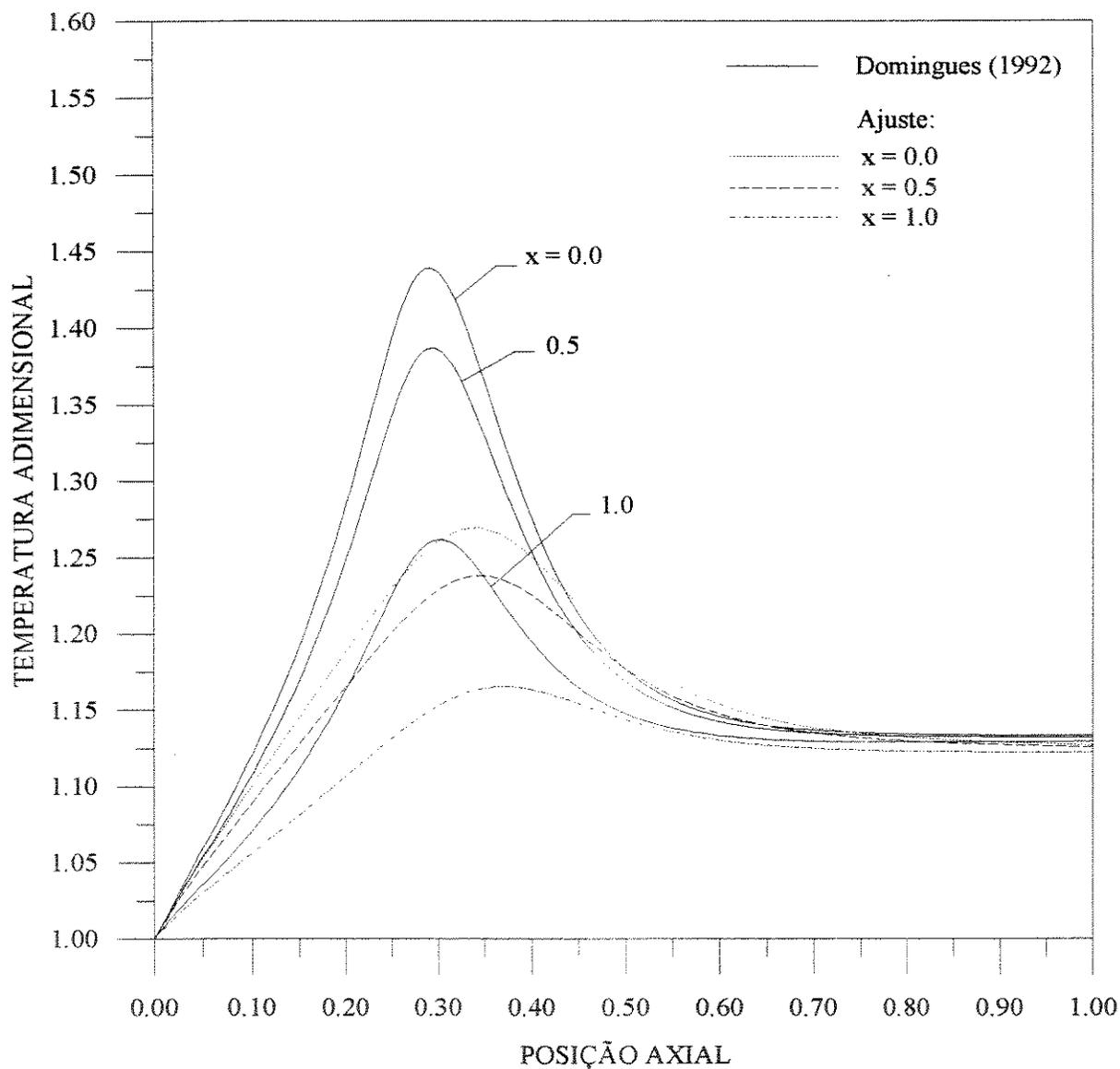


Figura V.30 -Parâmetro  $K_4$ : Comparação entre as expressões cinéticas de Maciel Filho (1985) e as expressões ajustadas a partir do Ensaio B7.



**Figura V.31** - Comparação entre os perfis de temperatura obtidos com as constantes cinéticas de Maciel Filho (1985), e os perfis ajustados, utilizando-se as constantes da Tabela V.16.

Parâmetros de Transferência de Calor:  $\lambda_{er} = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$   $\alpha_{wi} = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

### V.8.2.1 - Reajuste dos Parâmetros de Transferência de Calor

Uma análise dos gráficos da Figura V.31 confirma a discussão iniciada no item V.4 (Definição da Estratégia de Ajuste), quando foi colocado que, após o ajuste dos parâmetros cinéticos e da obtenção das equações de Arrhenius através de regressões lineares nos valores de  $K_{i,s}$ , um novo ajuste dos parâmetros de transferência de calor poderia ser necessário. Este procedimento completa a metodologia proposta no fluxograma da Figura V.5.

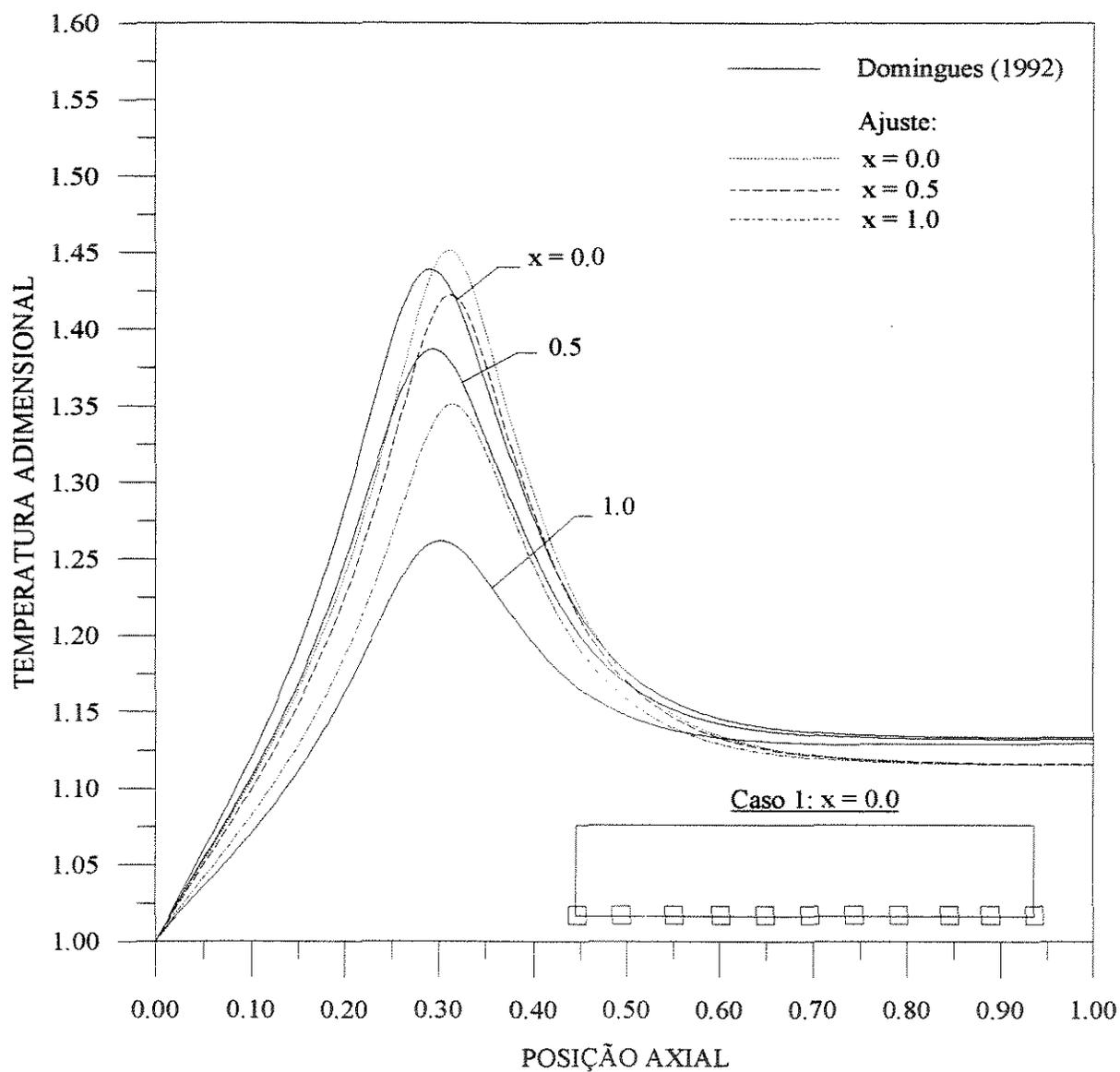
Esta situação pode ser considerada semelhante àquela apresentada no capítulo III, onde, utilizando-se os parâmetros de transferência de calor obtidos por correlações, os perfis de temperatura da simulação do comportamento do reator foram comparados aos perfis experimentais e, desta comparação, surgiu a motivação para o ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Esta semelhança surge, também, pelo fato de que nestas duas situações foram utilizados os mesmos valores para os parâmetros de transferência de calor.

Os valores de  $T_{exp,i}$  utilizados neste ajuste e os correspondentes valores de  $T_{calc,i}$ , são mostrados na Tabela V.17. Os valores de  $T_{exp,i}$  correspondem aos valores do Caso 1 em  $x = 0.0$ , uma vez o ajuste dos parâmetros cinéticos tenha sido realizado utilizando-se o perfil de temperatura na linha central do reator.

Tabela V.17 - Reajuste dos Parâmetros de Transferência de calor: Medidas de temperatura,  $T_{exp,i}$  e  $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator

ensaio n <sup>o</sup>		B11*	
ponto n <sup>o</sup>	posição axial ( $Z_{ad}$ )	$T_{exp,i}$	$T_{calc,i}$
1	0.0	1.0000	1.0000
2	0.1	1.1211	1.0565
3	0.2	1.2859	1.2413
4	0.3	1.4358	1.4475
5	0.4	1.2741	1.2900
6	0.5	1.1666	1.1737
7	0.6	1.1457	1.1345
8	0.7	1.1367	1.1218
9	0.8	1.1342	1.1177
10	0.9	1.1334	1.1163
11	1.0	1.1332	1.1157

Os gráficos da Figura V.32 apresentam os perfis de temperatura finais em três posições radiais.



**Figura V.32** - Reajuste dos Parâmetros de Transferência de Calor: Ensaio B11

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{cr}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$        $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

Resultados dos Ajuste:  $\lambda_{cr}^f = 0.92081 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$        $\alpha_{wf}^f = 74.52 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

### V.8.2.2 - Influência dos Parâmetros de Transferência de Calor e Massa na Determinação de Parâmetros Cinéticos

A influência dos parâmetros de transferência de calor e massa na determinação das constantes cinéticas foi avaliada utilizando-se um planejamento fatorial de experimentos [Box et al. (1978)]. A construção da matriz de planejamento foi feita a partir dos três parâmetros de transferência ( $\lambda_{er}$ ,  $\alpha_{wi}$ ,  $D_{er}$ ), os quais serão chamados de fatores, formando-se um planejamento do tipo  $2^3$ . A Tabela V.18 apresenta os níveis utilizados em cada fator, bem como as respostas obtidas para os coeficientes das regressões lineares,  $a_i$  e  $b_i$ , das expressões cinéticas de Arrhenius.

Tabela V.18 - Resultados de um planejamento fatorial  $2^3$ .

		(-)	(+)
<b>Fatores:</b>	1: Coef. Condutiv. Térmica Efetiva Radial ( $\lambda_{er}$ )	0.5276	0.5540
	2: Coef. Convecção na Parede do Reator ( $\alpha_{wi}$ )	142.60	149.73
	3: Difusividade Efetiva Radial ( $D_{er}$ )	0.9807	1.0297

ensaio	1	2	3	$a_1^{(*)}$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$
1	-	-	-	18.4693	12.0091	-10.9295	4.86623	-9830.32	-6881.92	5952.66	-2672.45
2	+	-	-	19.7845	15.6030	-8.31142	8.70872	-10429.40	-8512.14	4758.43	-4344.80
3	-	+	-	18.2583	10.8496	-9.78517	4.09015	-9735.06	-6342.06	5442.19	-2678.07
4	+	+	-	19.8749	7.51973	-15.8293	-9.15737	-10471.10	-4811.43	8205.77	3393.38
5	-	-	+	18.4651	12.2798	-10.6797	5.68480	-9828.35	-7007.45	5836.66	-3050.90
6	+	-	+	20.2023	7.45152	-16.0145	-4.52959	-10621.90	-4768.46	8293.18	1097.00
7	-	+	+	18.2036	12.4097	-10.2226	5.65925	-9709.08	-7065.97	5629.66	-3037.67
8	+	+	+	19.8117	8.35899	-14.2494	-8.80099	-10442.10	-5198.23	7476.70	3230.07

(\*) constantes da equação de Arrhenius:  $\ln K_i = a_i + \exp(b_i/T)$

Os efeitos relacionados aos parâmetros, calculados a partir dos valores da Tabela V.18, são mostrados na Tabela V.19. São mostrados os efeitos principais devido à cada parâmetro e os efeitos cruzados de segunda e terceira ordem. A representação **12**, por exemplo, indica a interação entre os parâmetros **1** ( $\lambda_{er}$ ) e **2** ( $\alpha_{wi}$ ).

Tabela V.19 - Efeitos Estimados para o planejamento fatorial  $2^3$  da Tabela V.18.

efeitos	efeitos estimados							
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>
<b>média</b>	19.13	10.81	-12.00	0.815	-10133.41	-6323.46	6449.41	-1007.93
<b>1</b>	1.57	-2.15	-3.20	-8.52	-715.42	1001.79	1468.23	3703.69
<b>2</b>	-0.19	-2.05	-1.04	-5.73	88.16	938.07	478.35	2469.72
<b>3</b>	0.07	-1.37	-1.58	-2.62	-33.89	626.86	719.29	1135.11
<b>12</b>	0.04	-1.54	-1.84	-5.33	-19.11	697.40	837.08	2465.91
<b>13</b>	0.10	-2.29	-1.48	-3.82	-47.86	1051.58	683.55	1504.14
<b>23</b>	-0.13	2.57	2.15	3.59	61.38	-1182.22	-990.09	-1396.57
<b>123</b>	-0.11	1.93	2.49	3.21	49.37	-883.03	-1141.82	-1405.99

### V.8.2.3 - Influência do Diâmetro do Tubo (D<sub>t</sub>) no Ajuste de Parâmetros Cinéticos

Nos ajustes cinéticos realizados anteriormente foram utilizados os seguintes valores:

$$\frac{D_t}{D_p} = \frac{0.017272}{0.0020} = 8.636 \quad \lambda_{er} = 0.5276 \text{ kcal/hmK} \quad \alpha_{wi} = 142.60 \text{ kcal/hm}^2 \text{ K}$$

A influência do diâmetro do tubo no ajuste de parâmetros cinéticos foi estudada a partir de duas situações:

$$D_{t1} = 1.5 \text{ in} = 3.81 \text{ cm} = 0.0381 \text{ m}$$

$$D_{t2} = 2.0 \text{ in} = 5.08 \text{ cm} = 0.0508 \text{ m}$$

Mantendo-se a relação  $D_t/D_p \cong 8.6$ , obtém-se:

$$D_{p1} = 0.0045 \text{ m}$$

$$D_{p2} = 0.0060 \text{ m}$$

Utilizando-se as correlações apresentadas no Apêndice C, obtém-se:

$$\lambda_{er1} = 0.9713 \text{ kcal/hmK} \quad \alpha_{wi1} = 83.98 \text{ kcal/hm}^2\text{K}$$

$$\lambda_{er2} = 0.8038 \text{ kcal/hmK} \quad \alpha_{wi2} = 93.75 \text{ kcal/hm}^2 \text{ K}$$

Os gráficos das Figuras V.33 e V.34 mostram os resultados obtidos nas duas situações. Estes resultados podem ser comparados aos ajustes das Figuras V.27 a V.30, bem como às expressões da cinética intrínseca de Maciel Filho (1985). As estimativas iniciais utilizadas foram as mesmas do ensaio B7, na Tabela V.14.

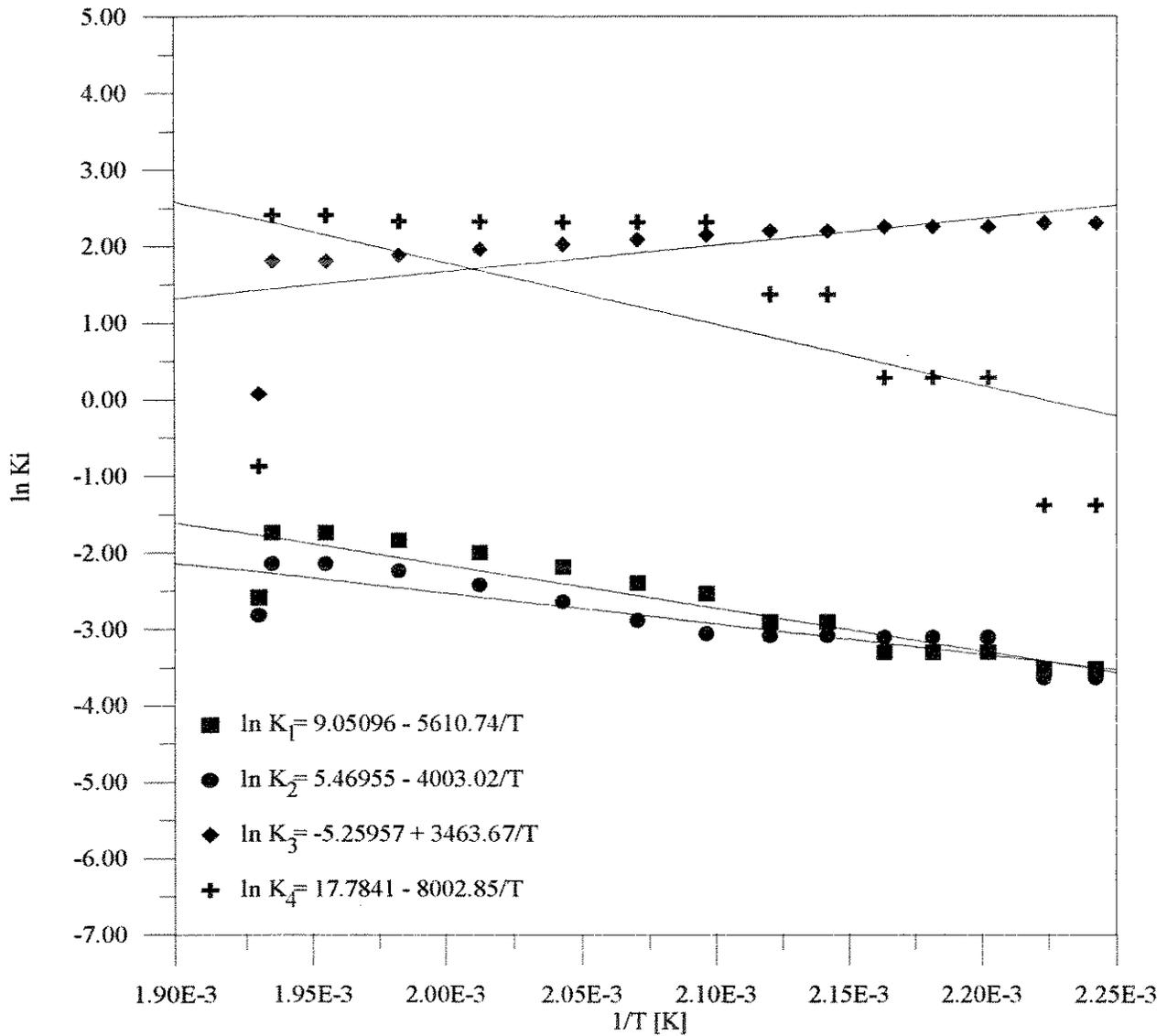


Figura V.33 - Ajuste de Parâmetros Cinéticos. Valores de  $\ln K_{i,s}$  vs  $1/T$  e regressões lineares.

$D_{t1} = 0.0381 \text{ m}$        $D_{p1} = 0.0045 \text{ m}$

$\lambda_{er1} = 0.9713 \text{ kcal/hmK}$        $\alpha_{wi1} = 83.98 \text{ kcal/hm}^2 \text{ K}$

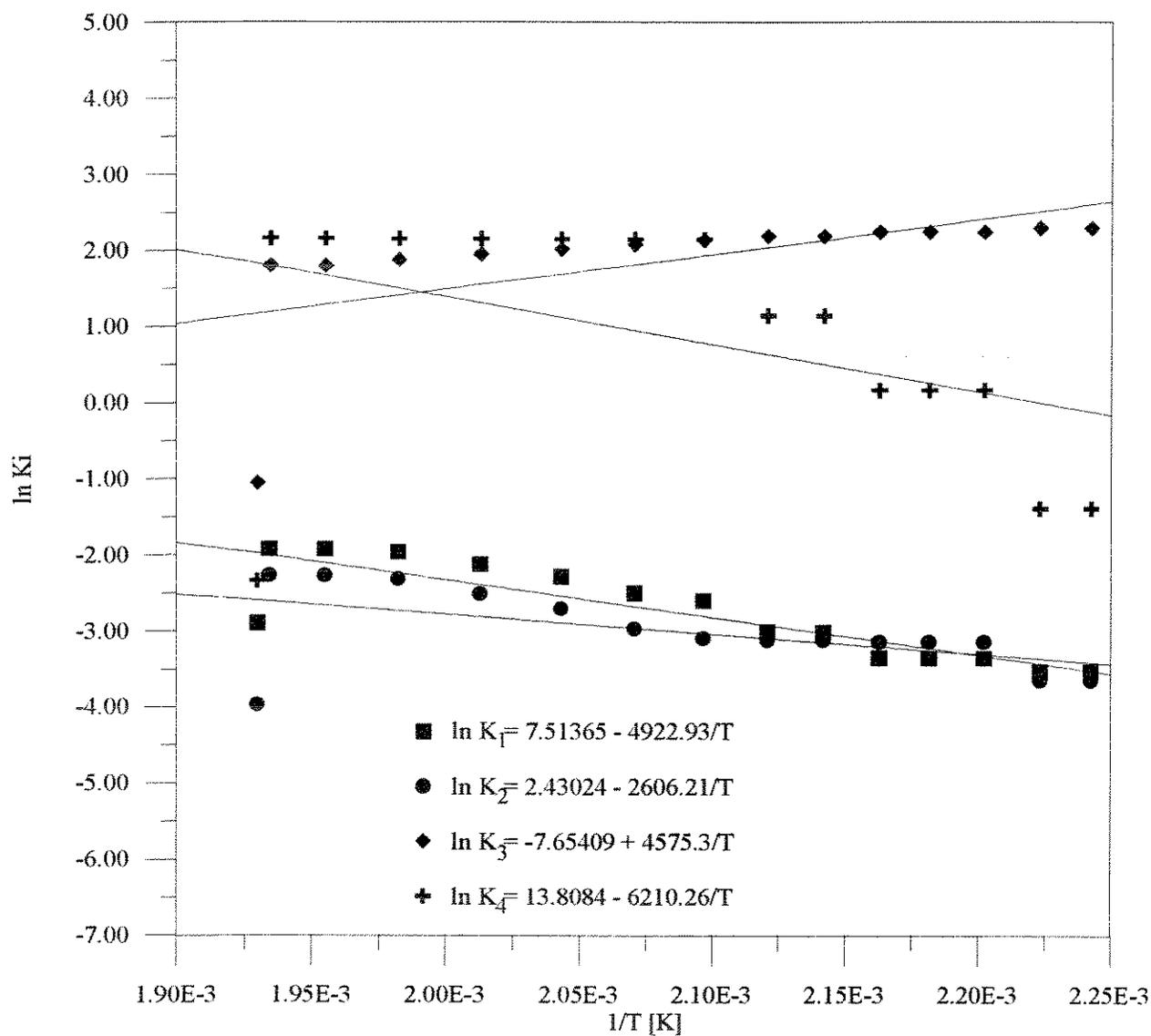


Figura V.34 - Ajuste de Parâmetros Cinéticos. Valores de  $\ln K_{i's}$  vs  $1/T$  e regressões lineares.

$$D_{t2} = 0.0508 \text{ m} \quad D_{p2} = 0.0060 \text{ m}$$

$$\lambda_{er2} = 0.8038 \text{ kcal/hmK} \quad \alpha_{wi2} = 93.75 \text{ kcal/hm}^2 \text{ K}$$

### V.8.3- Ajuste Simultâneo dos Parâmetros de Transferência de Calor e da Cinética da Reação

Até agora, foram estudados o ajuste de seis parâmetros resultantes da modelagem do sistema, sendo dois parâmetros de transferência de calor e quatro parâmetros cinéticos. No entanto, os ajustes destes parâmetros foram feitos independentemente, de acordo com as estratégias propostas nas Figuras V.3 e V.5. Uma tentativa de se ajustar todos os seis parâmetros de um só vez certamente falharia, devido principalmente às fortes interações existentes entre estes parâmetros.

Desta forma, é proposto nesta seção um ajuste com três parâmetros, sendo os dois já conhecidos parâmetros de transferência de calor ( $\lambda_{cr}$  e  $\alpha_{wi}$ ) e um terceiro representando a cinética da reação, o qual será a seguir definido a partir da formulação de uma cinética elementar para a equação da taxa.

#### V.8.3.1 - Formulação de uma Cinética Elementar

Considerando-se a oxidação catalítica do etanol a acetaldeído como sendo uma reação bimolecular, homogênea e irreversível de forma que



e se a formação dos produtos, P, for decorrente apenas de interações (ou colisões) entre as moléculas reagentes, A e B, a reação V.19 pode ser considerada como sendo elementar. Para estes casos, a teoria cinética dos gases estabelece que a taxa da reação é proporcional ao número de colisões entre as moléculas de A e as moléculas de B por unidade de volume e tempo. Assim:

$$Z_{AB} = C_A C_B (r_A + r_B)^2 A_V \sqrt{\frac{8\pi RT(M_A + M_B)}{(M_A \cdot M_B)}} \quad (V.20)$$

onde  $C_A$  e  $C_B$  são as concentrações em mol/m<sup>3</sup> das espécies reagentes,  $r_A$  e  $r_B$  são os raios das moléculas consideradas como esferas rígidas,  $A_V$  é o número de Avogadro,  $R$  é a constante dos gases em J/mol.K,  $T$  é a temperatura absoluta e  $M_A$  e  $M_B$  são as massas moleculares em kg/mol.

No entanto, nem todas as colisões que ocorrem entre A e B resultam na formação de produtos, mas sim apenas uma certa fração destas. Vários fatores contribuem para efetividade da reação, dentre os quais destacam-se a orientação geométrica em que as moléculas de A e B colidem e a fração de colisões que ocorrem com uma energia suficiente para que A e B reajam entre si. Introduzindo-se estas considerações na equação V.20 e, escrevendo-a em termos da taxa de reação, obtém-se:

$$r_{AB} = P_s C_A C_B (\sigma_A + \sigma_B)^2 A_V \sqrt{\frac{8\pi RT(M_A + M_B)}{(M_A \cdot M_B)}} \cdot e^{-E_c/RT} \quad (V.21)$$

onde  $P_s$  é um fator que representa a fração de colisões com orientação geométrica favorável à reação, e que deverá ser consideravelmente menor do que a unidade quanto mais complexas forem as moléculas reagentes. O termo  $e^{-E_c/RT}$  representa a energia mínima necessária para que a reação ocorra. Se  $E_c$  for igual a zero e  $P_s$  for igual a 1, obtém-se novamente a equação V.20.

Hill (1977), partindo da comparação entre as equações resultantes tomando-se a derivada do logaritmo natural da equação V.21 e da equação de Arrhenius, relaciona  $E_c$  com a energia de ativação da reação,  $E_A$ , obtendo:

$$E_c = E_A - \frac{RT}{2} \quad (V.22)$$

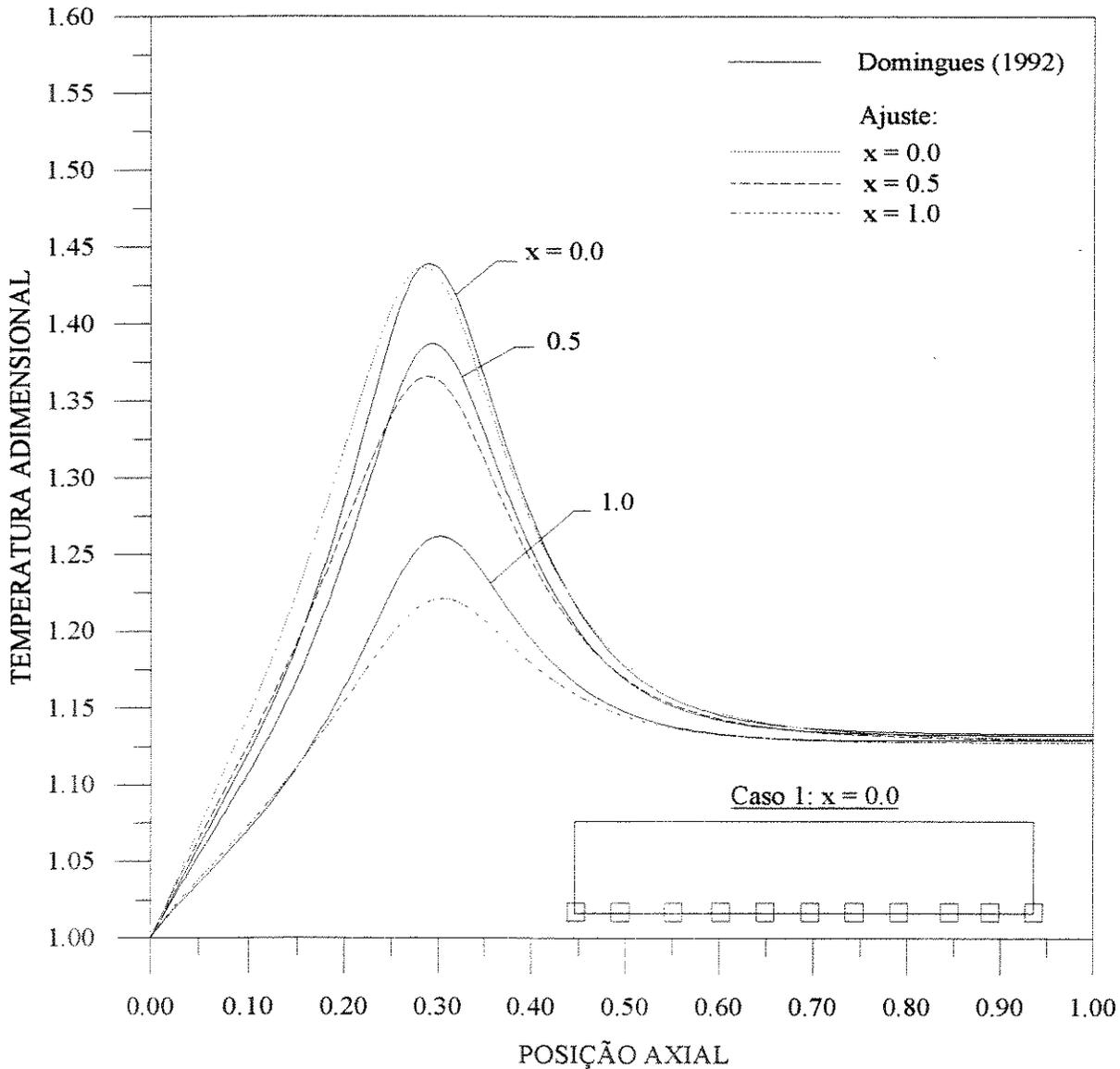
### V.8.3.2 - Resultados do Ajuste Simultâneo de Parâmetros

A nova equação da taxa, representada pela equação V.21 contém dois parâmetros desconhecidos:  $P_s$  e  $E_c$ . Para a realização dos ajustes simultâneos escolheu-se a estratégia de manter  $P_s$  fixo e ajustar valores para  $E_c$ . Após realizar-se vários testes, adotou-se  $P_s$  igual a 0.3 e uma estimativa inicial para  $E_c$  igual a 75 kJ. A estratégia de ajuste utilizada para este caso é semelhante àquela da Figura V.3, ajustando-se agora três parâmetros,  $\lambda_{cr}$ ,  $\alpha_{wi}$  e  $E_c$ , a partir de um vetor de suas estimativas iniciais.

Na Tabela V.20 são apresentados os resultados obtidos utilizando-se os conjuntos de medidas experimentais representados pelo caso 1 da Figura V.4. Os gráficos da Figura V.35 apresentam os ajustes obtidos para este caso.

Tabela V.20 - Ajuste Simultâneo de Parâmetros: Caso 1;  
medidas de temperatura ,  $T_{exp,i}$  e  $T_{calc,i}$ , e suas posições no reator

ensaio n <sup>o</sup>		C1*	
ponto n <sup>o</sup>	posição axial ( $Z_{ad}$ )	$T_{exp,i}$	$T_{calc,i}$
1	0.0	1.0000	1.0000
2	0.1	1.1211	1.1412
3	0.2	1.2859	1.3014
4	0.3	1.4358	1.4043
5	0.4	1.2741	1.2750
6	0.5	1.1666	1.1839
7	0.6	1.1457	1.1499
8	0.7	1.1367	1.1380
9	0.8	1.1342	1.1333
10	0.9	1.1334	1.1311
11	1.0	1.1332	1.1299



**Figura V.35** - Ajuste simultâneo de parâmetros cinéticos e de transferência de calor utilizando-se uma cinética elementar.

Estimativas Iniciais:  $\lambda_{cr}^i = 0.52760 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$        $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

$E_c^i = 75000.00 \text{ J}$        $P_s = 0.30$

Resultados dos Ajuste:  $\lambda_{cr}^f = 0.41260 \text{ kcal}/(\text{h.m.K})$        $\alpha_{wi}^f = 138.38 \text{ kcal}/(\text{h.m}^2.\text{K})$

$E_c^f = 76216.35 \text{ J}$

## V.9 - Conclusões

### Influência da Localização e do Número de Sensores de Temperatura

A influência da localização e do número de sensores de temperatura, na obtenção dos parâmetros de transferência de calor, foi avaliada comparando-se os resultados obtidos utilizando-se os conjuntos de dados representados na Figura V.4 pelos casos 1, 2, 3 e 4. A análise foi feita comparando-se os perfis de temperatura obtidos com os ajustes nas posições radiais indicadas nos gráficos das Figuras V.10 a V.21, com os respectivos perfis de Domingues (1992).

Uma comparação entre os ajustes utilizando-se os resultados apresentados nas Tabelas do Apêndice B (resíduos e variâncias) nem sempre fornece elementos esclarecedores, pois o ajuste pode ser bom em uma certa posição, mas os perfis de temperatura obtidos com o conjunto de parâmetros estimado pode não fornecer um bom ajuste global, como por exemplo ocorre para o caso 2.

Neste sentido, uma comparação entre os resultados dos casos 1 e 2, respectivamente com onze e seis sensores colocados em posições radiais fixas, mostrou que, nestas situações, o número de sensores foi de grande importância para a obtenção de bons resultados. Para os ensaios A1, A6 e A11, do caso 1, foram obtidos, em geral, perfis com boa concordância com relação aos resultados de Domingues (1992). Em contrapartida, os parâmetros obtidos nos ensaios A12, A13 e A14 não levaram a bons resultados, inclusive com a ocorrência de um “overflow” de temperatura em  $x = 0.0$  (linha central do reator) para os dois últimos ensaios.

Também, para os ensaios do caso 1, os melhores resultados foram verificados nas posições radiais onde foi realizado o ajuste. Assim, para o ensaio A1, obteve-se os melhores resultados para o perfil em  $x = 0.0$ , para o ensaio A6 o perfil em  $x = 0.5$  e, para o ensaio A11, o perfil em  $x = 1.0$ . Desta forma, os parâmetros de transferência de calor, obtidos utilizando-se conjuntos de medidas em posições radiais fixas, não representam o melhor ajuste para todas as posições do reator.

Para os conjuntos de medidas experimentais representados pelos casos 3.a (onze sensores), 3.b (nove sensores) e 3.c (doze sensores), localizados em diferentes posições axiais e radiais, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos para o caso 3.b (ensaio A16), o que confirma que não só o número, mas também a localização dos sensores é importante para a precisão dos resultados. Com relação à representabilidade em várias posições do reator, os perfis obtidos com os parâmetros ajustados no ensaio A16 mostraram-se bastante precisos nas três posições radiais apresentadas, o que deverá estender-se às demais posições.

Uma comparação entre situações com um mesmo número de sensores, porém em diferentes posições, pode ser feita entre os ensaios A15 e os ensaios do caso 1, todos com onze sensores de temperatura. Os dois resultados foram bastante parecidos, especialmente comparando-se ao ensaio A6, em  $x = 0.5$ , uma vez a maioria das medidas do ensaio A16 (caso 3.a) concentra-se nesta mesma posição.

Para os casos 4.a e 4.b, ambos com nove sensores, e 4.c, com apenas cinco sensores, onde foram utilizados os critérios fornecidos pela análise de sensibilidade paramétrica, obteve-se, para os três ensaios, uma boa representabilidade dos perfis em todas as posições radiais.

A partir destes resultados, torna-se evidente a importância da localização dos sensores de temperatura em regiões de alta informação paramétrica. Assim, com apenas cinco sensores adequadamente localizados, pode-se obter parâmetros cuja representabilidade dos fenômenos que ocorrem no interior do reator é muito mais precisa do que parâmetros obtidos com o dobro ou mais de sensores inadequadamente localizados.

### **Influência das Estimativas Iniciais**

Na apresentação dos resultados, foram definidos os objetivos que motivaram o estudo da influência das estimativas iniciais no ajuste dos parâmetros de transferência de calor. Neste sentido, buscou-se verificar o comportamento do sistema e a eficiência da metodologia proposta quando diferentes estimativas iniciais forem utilizadas.

A partir dos resultados apresentados na Tabela V.6, para o caso 1 em  $x = 0.0$ , verificou-se a existência de mínimos locais quando foram utilizadas estimativas iniciais fora de uma certa faixa, tanto para  $\lambda_{er}^i$  como para  $\alpha_{wi}^i$ , com relação aos valores de referência do ensaio A21 ( $\lambda_{er}^i = 0.5276$  kcal/h.m.K ;  $\alpha_{wi}^i = 142.60$  kcal/h.m<sup>2</sup> K). Apenas os ensaios A24 ( $\lambda_{er}^i = 0.9000$  ;  $\alpha_{wi}^i = 142.60$ ) e A30 ( $\lambda_{er}^i = 0.8000$  ;  $\alpha_{wi}^i = 100.0$ ) atingiram o valor de  $\Phi$  considerado o mínimo global.

Para os resultados da Tabela V.7, caso 4.a, apenas o ensaio A40 ( $\lambda_{er}^i = 0.5000$  ;  $\alpha_{wi}^i = 150.00$ ) atingiu o mesmo valor de  $\Phi$  obtido no ensaio de referência (ensaio A33).

No entanto, para ambos os casos, todos os ensaios nos quais atingiu-se um mínimo local da função objetivo, forneceram parâmetros de transferência de calor que, ao serem utilizados na simulação do comportamento do reator, resultaram em valores muito elevados para a temperatura de ponto-quente e em uma posição axial diferente da observada. Desta forma, se por um lado a

falta de flexibilidade na variação das estimativas iniciais é prejudicial, a alta sensibilidade do sistema compensa este problema, ao tornar claramente proibitivos os resultados obtidos quando são utilizadas estimativas iniciais fora de um certo intervalo ao redor das melhores estimativas, sendo elas conhecidas ou não.

### **Ajuste de Apenas um Parâmetro de Transferência de Calor**

Algumas das conclusões obtidas com relação à influência das estimativas iniciais no ajuste dos parâmetros de transferência de calor, podem ser estendidas para esta situação. Primeiro, a baixa flexibilidade do sistema quando são utilizadas estimativas iniciais fora de uma certa faixa, mesmo quando, para este caso, um dos parâmetros foi mantido fixo em um valor que, comprovadamente, representou bem os fenômenos do reator. Segundo, a evidente impossibilidade da utilização destes parâmetros, mal ajustados, para a simulação do comportamento do reator.

Desta forma, para os resultados do caso 1 em  $x = 0.0$ , Tabelas V.8 e V.9, e, tomando-se como referência o ensaio A1, observou-se que apenas os ensaios nos quais fixou-se os parâmetros nos valores das correlações ( $\lambda_{er}^i = 0.5276 \text{ kcal/h.m.K}$  ;  $\alpha_{wi}^i = 142.60 \text{ kcal/h.m}^2 \text{ K}$ ), forneceram resultados satisfatórios, ou seja, os ensaios A45 e A47 para  $\lambda_{er}$  fixo e o ensaio A52 para  $\alpha_{wi}$  fixo.

Por outro lado, para o caso 4.a, nas Tabelas V.10 e V.11, os melhores ajustes foram obtidos nos ensaios onde os parâmetros foram fixados nos valores finais do ensaio de referência, A18. Nestes casos, obteve-se os mesmos resultados, com relação ao ensaio de referência, tanto para os parâmetros e para a temperatura e posição do ponto-quente como para o valor mínimo de  $\Phi$ . Estes resultados, ao serem comparados com os do caso 1, reforçam a importância da utilização dos critérios de sensibilidade paramétrica na colocação dos sensores de temperatura.

Com relação às questões formuladas anteriormente, a respeito de qual dos parâmetros,  $\lambda_{er}$  ou  $\alpha_{wi}$ , que, ao ser ajustado separadamente forneceria melhores resultados e, como consequência, com relação à qual parâmetro o sistema seria mais sensível, poucas conclusões puderam ser fortemente estabelecidas.

A princípio, o conhecimento de uma boa estimativa inicial para ambos os parâmetros seria igualmente importante. Porém, existe uma forte tendência em considerar que o sistema é mais sensível à  $\lambda_{er}$ , principalmente pelo papel que este parâmetro desempenha na modelagem do sistema. Esta tendência pode ser verificada ao comparar-se os resultados dos ensaios A45 e A52, nas Tabelas V.8 e V.9 respectivamente. Os resultados do ensaio A52, onde  $\lambda_{er}$  foi ajustado, foram

um pouco mais próximos dos resultados do ensaio de referência, no que concerne ao ponto-quente, ao valor de  $\Phi_{\min}$  e ao valor final do parâmetro.

### **Ajuste de Parâmetros de Transferência de Calor a partir do Perfil de Temperatura do Fluido Refrigerante**

Os resultados obtidos com o ajuste de parâmetros de transferência de calor a partir do perfil de temperatura do fluido refrigerante, mostraram que esta pode ser uma boa estratégia para a simulação do comportamento do reator.

A comparação entre os perfis do fluido refrigerante experimental e ajustado, os quais são mostrados nos gráficos da Figura V.22, revela uma excelente concordância entre eles.

Com relação aos perfis de temperatura internos ao reator, obtidos através dos parâmetros ajustados no ensaio A73, a concordância com os perfis experimentais também foi muito boa, em todas as posições radiais, conforme mostrado nos gráficos das Figura V.23.

No entanto, os resultados apresentados mostraram uma tendência a prever valores das temperaturas de ponto-quente menores do que os valores experimentais. Assim, na linha do eixo do reator, obteve-se uma temperatura 7.6 °C menor do que o valor do ponto-quente experimental. Este resultado deve-se ao fato de que os parâmetros de transferência de calor, ajustados por esta metodologia, preveram uma retirada maior de calor do interior do leito através de sua parede, refletindo em um alto valor do coeficiente de transferência de calor na parede do reator ( $\alpha_{wi} = 189.61 \text{ kcal/h.m}^2.\text{K}$ ), comparado, por exemplo, ao ajuste em  $x = 1.0$  do ensaio A11 ( $\alpha_{wi} = 130.15 \text{ kcal/h.m}^2.\text{K}$ ).

Desta forma, este fato deverá ser levado em consideração se esta metodologia for utilizada na simulação de um reator, uma vez pode-se obter na prática temperaturas maiores do que aquelas previstas pela modelagem, o que poderá comprometer a segurança na operação do reator, bem como a vida útil do catalisador.

### **Ajuste de Perfis com Ruído**

Os gráficos da Figura V.25 mostram o ajuste de perfis com ruído. Conforme apresentado na Tabela V.13, os ajuste foram feitos utilizando-se dados gerados ao redor dos valores reais dos perfis de Domingues (1992). Estes valores são mostrados na Figura V.24 onde pode-se perceber

a grande dispersão que foi imposta aos dados, modificando-se completamente as características do perfil original. Apesar desta grande dispersão, obteve-se perfis que representaram com certa fidelidade o comportamento global do reator.

A avaliação da Figura V.25 indica a obtenção de perfis amortecidos em  $x = 0.0$  e  $x = 0.5$  e, para  $x = 1.0$ , resultados bastante satisfatórios. Quanto à posição axial do ponto-quente, nota-se em todos os ajustes um desvio para uma posição em  $Z_{ad}$  menor do que o seu valor real.

O motivo da obtenção dos perfis amortecidos em  $x = 0.0$  e  $x = 0.5$  está nos valores utilizados para o ajuste em  $Z_{ad} = 0.3$ , bem abaixo dos valores reais. Sendo esta uma posição de alta sensibilidade paramétrica, estes valores forçaram que os perfis ajustados passassem por estes pontos, conforme pode ser observado na Tabela V.13.

Os resultados obtidos neste estudo confirmam vários pontos anteriormente discutidos. Primeiro a eficiência da metodologia proposta para “buscar” os melhores ajustes independentemente da qualidade das medidas e, como uma consequência direta, a possibilidade de aplicar-se este método em outros sistemas reacionais. Por último, as questões sobre a sensibilidade paramétrica e a colocação de sensores, uma vez conforme verificado, a obtenção de medidas imprecisas em regiões de alta sensibilidade prejudica a qualidade dos ajustes.

### **Ajuste de Parâmetros Cinéticos**

Os resultados obtidos para o ajuste dos parâmetros cinéticos, apresentados nas Figuras V.27 a V.30, mostra a eficiência da metodologia proposta no fluxograma da Figura V.5. Na avaliação destes resultados, comparando-se com os dados da cinética intrínseca, deve-se considerar as diferenças de operação presentes nos dois casos. Assim, diferentemente das condições de laboratório, os resultados apresentados neste trabalho buscam representar uma situação de operação industrial, onde estão presentes fortes gradientes de transferência de calor e massa, introduzidos pelas equações do modelo do reator.

Comparando-se as curvas obtidas para  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$ , com as respectivas curvas das equações de Arrhenius da cinética intrínseca obtida por Maciel Filho (1985), verificou-se uma boa concordância especialmente para os valores de  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ , os quais são considerados como os parâmetros de maior sensibilidade, em decorrência das considerações presentes na formulação da equação da taxa.

Os perfis axiais de temperatura, obtidos com a simulação do comportamento do reator utilizando-se as equações cinéticas ajustadas e os valores das estimativas iniciais para os parâmetros de transferência de calor, apresentados nos gráficos da Figura V.31, apresentaram grandes desvios em comparação com os perfis simulados por Domingues (1992). Estes desvios são atribuídos à perda de correlação quando das regressões lineares para a obtenção das expressões de Arrhenius em  $\ln K_{i,s}$  em função de  $1/T$  em cada um dos intervalos  $\Delta Z$ .

### **Reajuste dos Parâmetros de Transferência de Calor**

Conforme discutido anteriormente, as regressões lineares impostas aos valores dos  $K_{i,s}$  acabaram por conduzir à uma perda de correlação, a qual foi refletida nos perfis finais de temperatura apresentados nos gráficos da Figura V.31. Assim, na sequência da metodologia proposta na Figura V.5, realizou-se um reajuste dos parâmetros de transferência de calor tendo-se como base as expressões cinéticas da Tabela V.17. Os resultados finais foram apresentados nos gráficos da Figura V.32 e, semelhantemente aos resultados do caso 1 em  $x = 0.0$  (Figura V.10), os melhores resultados foram obtidos para o perfil na linha central do reator, onde os dados de temperatura para o ajuste foram coletados.

A partir deste ponto, todas as conclusões que foram obtidas anteriormente para os ajustes dos parâmetros de transferência de calor, realizados utilizando-se as expressões da cinética intrínseca, podem ser reconsideradas para o caso da utilização das expressões cinéticas ajustadas, inclusive os resultados da análise de sensibilidade paramétrica para a localização ótima de sensores.

### **Influência dos Parâmetros de Transferência de Calor e Massa na determinação de Parâmetros Cinéticos**

Os resultados apresentados na Tabela V.19, obtidos através de um planejamento fatorial de experimentos, onde foram avaliados os efeitos da difusividade efetiva radial ( $D_{er}$ ), do coeficiente de condutividade térmica efetiva radial ( $\lambda_{er}$ ) e do coeficiente de convecção na parede do reator ( $\alpha_{wi}$ ) sobre o ajuste dos parâmetros cinéticos, indicam uma predominância dos efeitos relativos aos parâmetros de transferência de calor ( $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ ) com relação ao de transferência de

massa ( $D_{er}$ ). Em especial, o parâmetro  $\lambda_{er}$  exerce uma influência maior comparado ao parâmetro  $\alpha_{wi}$ .

É notável o fato de que um aumento de 5% em  $\lambda_{er}$  (efeito 1) resultou em um efeito positivo apenas para o parâmetro  $K_1$ , sendo negativo para os demais  $K_i$ 's.

Também com relação ao parâmetro  $K_1$ , pode ser considerado significativo apenas o efeito da variação em  $\lambda_{er}$ , enquanto que os demais efeitos, individuais ou combinados, podem ser considerados como ruídos. O mesmo não pode ser afirmado para os demais parâmetros, onde todos os efeitos podem ser considerados significativos, inclusive os combinados de segunda e terceira ordem.

A interpretação dos resultados da Tabela V.19 também pode ser feita através da constatação de que, por exemplo, um aumento na condutividade térmica efetiva radial (fator 1) de 0.5276 kcal/(h.m.K) para 0.5540 kcal/(h.m.K) ocasionaria, em média, um aumento de 1.57 unidades em  $a_1$  e uma diminuição média de 715.42 unidades em  $b_1$ , o que colocado sob a forma da equação de Arrhenius em  $T = 250^\circ\text{C}$ , acarretaria em um aumento aproximado de 22% em  $K_1$ .

### **Influência do diâmetro do tubo no ajuste de parâmetros cinéticos**

Procurou-se neste estudo verificar a influência do aumento do diâmetro do tubo do reator sobre o ajuste dos parâmetros cinéticos, segundo a metodologia aqui proposta. Desta forma, partiu-se de um diâmetro de 0.68 in (0.017272 m), da situação original, para diâmetros de 1.5 in (0.03810 m) e 2 in (0.05080 m), mantendo-se a relação  $D_t/D_p$  original. Nestes ajustes, utilizou-se os mesmos valores de temperatura que foram utilizados nos ajustes iniciais, ou seja, o perfil de temperatura em  $x = 0.0$  obtido por Domingues (1992).

É esperado que com o aumento do diâmetro do reator, as influências dos fenômenos de transferência de calor e massa tornem-se mais acentuadas, conduzido a expressões cinéticas bastante diferentes daquelas da cinética intrínseca obtidas em condições de laboratório.

Através da análise dos gráficos das Figuras V.33 e V.34 e comparando-se com os gráficos das Figuras V.27 a V.30, pode-se perceber que quanto maior o diâmetro do tubo, maior a dispersão dos valores de  $\ln K_i$ 's, bem como maiores as diferenças das expressões ajustadas com relação às da cinética intrínseca.

Apesar dos desvios observados, pode-se considerar que os ajustes mostrados nas Figuras V.33 e V.34 ainda possuem um bom poder de representação da cinética da reação, especialmente

para os parâmetros de maior sensibilidade (parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ ). Este tipo de resultado será importante para testes em escala piloto ou para o “scale-up” do reator.

### **Ajuste Simultâneo de Parâmetros Cinético e de Transferência de Calor (Formulação de uma cinética elementar)**

Os perfis axiais apresentados nos gráficos da Figura V.35 revelam que a equação da taxa formulada a partir da teoria cinética dos gases foi capaz de prever bons resultados, sendo que os valores dos parâmetros de transferência de calor ( $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ ) obtidos com esta sistemática foram bastante próximos daqueles obtidos em outros casos.

Através de vários testes, foi verificado que o valor do fator estérico ( $P_s$ ) poderia variar com uma certa flexibilidade dentro do intervalo  $[0,1]$ , e que esta imprecisão seria compensada por um ajuste do parâmetro referente à energia das colisões efetivas ( $E_c$ ), desde que uma boa estimativa fosse disponível para este parâmetro.

Da mesma maneira que em estudos anteriores, os melhores ajustes foram obtidos para o perfil na posição radial onde foram realizadas as medidas de temperatura, ou seja, em  $x = 0.0$  para este caso.

## Capítulo VI

### Conclusões e Sugestões

#### VI.1 - Conclusões

Após a apresentação dos resultados do capítulo V, onde foram exploradas várias situações para o ajuste de parâmetros de transferência de calor e cinéticos, concluiu-se que a metodologia proposta forneceu bons resultados, especialmente se as medidas de temperatura forem realizadas em posições adequadas. Este fato tornou-se evidente quando os ajustes realizados sob as condições da sensibilidade paramétrica foram comparados aos demais ajustes.

Desta forma, ao final deste trabalho, chegou-se a resultados que forneceram uma estratégia ótima para a obtenção de medidas experimentais e de ajuste de parâmetros e, também, permitiram avaliar a qualidade dos ajustes que seriam obtidos a partir de medidas experimentais disponíveis em um equipamento já instalado.

A metodologia proposta para o ajuste de parâmetros cinéticos mostrou-se bastante adequada, fornecendo valores confiáveis mesmo em condições na quais as resistências às transferências de calor e massa são marcantes. Para a realização destes ajustes é necessário o conhecimento de todo um perfil de temperatura (preferencialmente na linha do eixo central do reator). Se este perfil não for conhecido, mas sim apenas algumas medidas em pontos esparsos, um procedimento possível seria o de se aproximar um perfil sobre estes pontos e prosseguir com os ajustes. A intenção não é a de se obter um ajuste exato destes parâmetros, ou até mesmo muito próximo da cinética intrínseca, mas sim de se obter, no mínimo, uma cinética que possa dar prosseguimento a modelagem do reator, mesmo quando nenhuma informação sobre a cinética for disponível, bastando-se que se proponha um mecanismo reacional do tipo Temkin ou Langmuir, por exemplo.

O ajuste simultâneo da cinética da reação e dos parâmetros de transferência de calor do modelo, feita com a proposição de uma cinética elementar para a taxa da reação, apresentou resultados comparáveis em qualidade àqueles obtidos com a cinética intrínseca ou à ajustada. Assim, a utilização desta técnica poderá ser uma ferramenta bastante útil quando não for disponível nenhuma informação sobre o mecanismo reacional.

## VI.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

No capítulo IV foram definidos dois coeficientes de sensibilidade, obtidos a partir da derivada da equação do balanço de energia do gás reagente com relação aos parâmetros  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ . Apesar da concentração e da temperatura do fluido refrigerante também dependerem de  $\lambda_{er}$  e  $\alpha_{wi}$ , os respectivos coeficientes de sensibilidade que seriam obtidos a partir destes balanços não foram considerados neste trabalho. Uma abordagem completa forneceria seis coeficientes de sensibilidade, incluindo-se aqueles obtidos a partir do balanço de massa e do fluido refrigerante. Sugere-se portanto que em trabalhos futuros seja adotado este tipo de procedimento.

Para a continuidade dos estudos de ajuste de parâmetros em reatores químicos, seguindo o mesmo tipo de metodologia empregada neste trabalho, sugere-se que outros tipos de otimizadores sejam testados. Se a velocidade na obtenção dos parâmetros não for um ponto crucial para o desenvolvimento do trabalho, poderão ser utilizados métodos de ajuste robustos que não empregam derivadas, destacando-se o método Simplex. Outros tipos de otimizadores não lineares podem ser utilizados destacando-se o Complex [Box, 1965] ou o SQP, “Successive Quadratic Programming” [Edgar e Himmelblau, 1989].

A aplicação das técnicas aqui propostas para outros sistemas reacionais também pode ser uma forma de continuidade do trabalho. Neste sentido, pode-se tanto utilizar-se de medidas de temperatura obtidas em reatores industriais ou em escala piloto, como utilizar-se novamente de perfis simulados em condições severas de projeto do reator. Em ambos os casos a resposta deverá ser a validação dos resultados obtidos neste trabalho.

## Referências Bibliográficas

- ADLER, J.; ENIG, J. W. The critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption. Comb. and Flame, v. 8 , p.97, 1964.
- AHMED, M.; FAHIEN, R. W. Tubular reactor design. I - Two dimensional model. II - A modified one dimensional model. Chem. Eng. Sci., v.35, p.889-895, 1980.
- BAIKER, A.; BERGOUGNAN, M.. Investigation of a fixed-bed pilot plant reactor by dynamic experimentation: Part I - Apparatus and experimental results. Part II - Simulation of reactor behavior. Can. J. Chem. Eng., v.63, p.138-154, 1985.
- BALAKRISHNAN, A. R.; PEI, D. C. T. Heat transfer in gas-solid packed bed systems. Part I - A critical review. Part II - The conduction mode. Part III - Overall heat transfer rates in adiabatic beds. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., v.18, n.1, p.30-50, 1979.
- BAUMAN, E. G.; VARMA, A. Parametric sensitivity and runaway in catalytic reactors: Experiments and theory using carbon monoxide oxidation as an example. Chem. Eng. Sci., v.45, n.8, p.2133-2139, 1990.
- BILOUS, O.; AMUNDSON, N. R. Chemical reactor stability and sensitivity. A.I.Ch.E. J., v.2, p.117, 1956.
- BORKINK, J. G. H.; WESTERTERP, K. R. Influence of tube and particle diameter on heat transport in packed beds. A. I. Ch. E. J., v.38, n.5, p.703-715, 1992.
- BORKINK, J. G. H.; WESTERTERP, K. R. Determination of effective heat transport coefficients for wall-cooled packed beds. Chem. Eng. Sci., v.47, p.2337, 1992.
- BOX, M. J. A new method of constrained optimization and a comparison with other methods. Comput. J. v.8, p.42, 1965.

- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. H.; HUNTER, W.G. Statistics for experiments - an introduction to design, data analysis and model building, New York, John Wiley & Sons, 653p., 1978.
- BRENT, R. P. Algorithms for minimization without derivatives. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
- CARBERRY, J. J.; WENDEL, M. A. I. Ch. E. J., V.9, p.132, 1963.
- CAREY, G. F.; FINLAYSON, B. A. Orthogonal collocation on finite elements. Chem. Eng. Sci., v.30, p.587-596, 1975.
- COLBURN, A. P. Ind. Eng. Chem., v.23, p.910, 1931.
- DASZKOWSKI, T.; EIGENBERGER, G. A reevaluation of fluid-flow, heat transfer and chemical reaction in catalyst filled tubes. Chem. Eng. Sci., v.47, n.9-11, p.2245-2250, 1992.
- DEANS, H. A.; LAPIDUS, L. A computational model for predicting and correlating the behavior of fixed bed reactors. I. Derivation of model for non reactive systems. II. Extension to chemically reactive systems. A. I. Ch. E. J., v.6, p.656, 1960.
- DELMAS, H.; FROMENT, G. F. A simulation model accounting for structural radial non-uniformities in fixed bed reactors. Chem. Eng. Sci., v.43, n.8, p.2281-2287, 1988.
- DENTE, M.; COLLINA, A. Il comportamento dei reattori chimici a flusso longitudinale nei riguardi della sensitività. Chim. et Industrie, v.46, p.752, 1964.
- DE WASH, A. P.; FROMENT, G. F. Heat transfer in packed beds. Chem. Eng. Sci., v.27, p.567-576, 1972.
- DIXON, A. G. Thermal resistance models of packed beds; effective heat transfer parameters. A. I. Ch. E. J., v.31, n.5, p.826-834, 1985.

- DIXON, A. G.; CRESSWELL, D. L. Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. A. I. Ch. E. J., v.25, n.4, p.663-676, 1979.
- DOMINGUES, A. Modelagem do processo de oxidação do etanol a acetaldeído. Tese de mestrado, Unicamp, FEQ/DPQ/LOPCA, Campinas, São Paulo, 1992.
- EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. Optimization of chemical process. McGraw-Hill, Singapore, 652p., 1989.
- FEYO DE AZEVEDO, S.; ROMERO-OGAWA, M. A.; WARDLE, A. P. Modelling of tubular fixed bed catalytic reactors: a brief review. Chem. Eng. Research and Design, v.68, p.483-502, 1990.
- FEYO DE AZEVEDO, S.; WARDLE, A. P. Sensitivity analysis concerning the design and operation of a tubular fixed bed catalytic reactor. Chem. Eng. Sci., v.44, p.2311-2322, 1989.
- FINLAYSON, B. A. Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation. Chem. Eng. Sci., v.26, p.1081-1091, 1971.
- FOSCOLO, P. U.; GIBILARO, L. G.; WALDRAM, S. P. A unified model for particulate expansion of fluidized beds and flow in fixed porous media. Chem. Eng. Sci., v.38, p.1251, 1983.
- FREIWALD, M. G.; PATERSON, W. R. Accuracy of model predictions and reliability of experimental data for heat transfer in packed beds. Chem. Eng. Sci., v.47, n.7, p.1545-1560, 1992.
- FROMENT, F. G.; BISCHOFF, K. B. Chemical reactor analysis and design. John Wiley & Sons, New York, 2nd ed. , 664p., 1990.

GIUDICE, R. Estimativa de parâmetros em sistemas de equações diferenciais ordinárias utilizando o método de Marquardt - módulo OTIM5. Simulador de processo da indústria química do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, DEQ/USP, São Paulo, 1992.

HILL, C. G. An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design. John Wiley & Sons, New York, 594p., 1977.

HIMMELBLAU, D. M. Process analysis by statistical methods. John Wiley & Sons, New York, 463p., 1970.

HUNT, M. L.; TIEN, C. L. Non-darcian flow, heat and mass transfer in catalytic packed bed reactors. Chem. Eng. Sci., v.45, n.1, p.55-63, 1990.

JAKOB, M. Heat transfer. Wiley & Sons, New York, 1957.

KALTHOFF, O.; VORTMEYER, D. Ignition/extinction phenomena in a wall cooled fixed bed reactor. Experiments and model calculations including radial porosity and velocity distributions. Chem. Eng. Sci., v.35, p.1637-1643, 1980

KHANDAVALLI, V. R.; RAO, D. V.; RAMAKANTH, M. V.; ATHOTA, K. V. Evaluation of stability of a catalytic fixed-bed reactor from steady state model. Chem. Eng. Sci., v.48, n.21, p.3677-3681, 1993.

KUNII, D.; SMITH, J. M. Heat transfer characteristics of porous rocks. A. I. Ch. E. J., v.6, p.71, 1960.

LAIDLER, K. J. Theories of Chemical Reaction Rates. McGraw-Hill, New York, 1969.

LEVA, M.; WEINTRAUB, M.; GRUMMER, M.; CLARK, E. L. Ind. Eng. Chem., v.40, p.747, 1948.

LEVA, M. Ind. Eng. Chem., v.39, p.857, 1947.

- LEROU, J. J.; FROMENT, G. F. Estimation of heat transfer parameters in packed beds from radial temperature profiles. Chem. Eng. J., v.15, p.233, 1978.
- LEROU, J. J.; FROMENT, G. F. Chem. Eng. Sci., v.32, p.853, 1977.
- LI, C. H.; FINLAYSON, B. A. Heat transfer in packed beds - a reevaluation. Chem. Eng. Sci., v.32, p.1055, 1977.
- MACIEL FILHO, R. Oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo. Tese de Mestrado, Unicamp, FEQ/DPQ, Campinas, São Paulo, 1985.
- MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters. J. Soc. Indust. Appl. Math., v.11, n.2, p.431-441, 1963.
- McGREAVY, C.; ADDERLEY, C. I. Generalized criteria for parametric sensitivity and temperature runaway in catalytic reactors. Chem. Eng. Sci., v.28, p.577-584, 1973.
- MIHAIL, R.; IORDACHE, C. Chem. Eng. Sci., v.31, p.83, 1976.
- MORBIDELLI, M.; VARMA, A. A generalized criterion for parametric sensitivity: Application to thermal explosion theory. Chem. Eng. Sci., v.43, n.1, p.91-102, 1988.
- MORBIDELLI, M.; VARMA, A. On parametric sensitivity and runaway criteria of pseudo-homogeneous tubular reactors. Chem. Eng. Sci., v.40, n.11, p.2165-2168, 1985.
- MORBIDELLI, M.; VARMA, A. Parametric sensitivity and runaway in tubular reactors. A. I. Ch. E. J., v.28, n.5, p.705-713, 1982.
- MOURA, J. C. Oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. Tese de Doutorado. Unicamp/FEQ/DEM, Campinas, São Paulo, 1984.
- OLBRICH, W.; POTTER, O. E. Heat transfer in small diameter packed beds. Chem. Eng. Sci., v.43, n.7, p.1723-1732, 1972.

- OLIVEIRA, S. C.; LOURENÇO, C. A.; FREIRE, J. T.; BUENO, J. M. C. Estimativa de parâmetros térmicos em leitos fixos. Anais do XIX ENEMP, vol.1, p. 213-222, Campinas, 1991.
- PATERSON, W. R.; CARBERRY, J. J. Fixed bed catalytic reactor modelling: The heat transfer problem. Chem. Eng. Sci., v.38, n.1, p.175-180, 1983.
- PERRY, R.; GREEN, D. W. Chemical Engineer's Handbook. 6 th. edition, McGraw-Hill, Singapore, 1984.
- PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T. Numerical Recipes. The art of scientific computing (Fortran version). Cambridge University Press, USA, 702p. 1989.
- QUINTA FERREIRA, R. M.; COSTA, A. C.; RODRIGUES, A. E. Dynamic behavior of fixed bed reactors with large pore catalyst: A bidimensional heterogeneous diffusion/convection model. Computers Chem. Eng., v.16, n.8, p.721-751, 1992.
- SKLIVANIOTIS, M.; CASTRO, J. A. A.; MCGREAVY, C. Characteristic features of parametric sensitivity in a fixed-bed heat exchanger. Chem. Eng. Sci., v.43, n.7, p.1517-1522, 1988.
- SMITH, J. M., Chemical engineering kinetics. Mc Graw-Hill, New York, 3rd ed., 676p., 1981.
- SORIA LOPEZ, A.; DE LASA, H. I.; PORRAS, J.A. Parametric sensitivity of a fixed bed catalytic reactor: cooling fluid flow influence. Chem. Eng. Sci., v.36, p.285-291, 1981.
- TSOTSAS, E.; SCHLÜNDER, E. U. Heat transfer in packed beds with fluid flow: remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall. Chem. Eng. Sci., v.45, n.4, p.819-837, 1990.

- UNGUREANU, S.; PETRILA, C.; MARES, A. Elementary sensitivity of a chemical reactor described by a quasihomogeneous bidimensional model. Chem. Eng. Sci., v.49, n.7, p.1015-1024, 1994.
- VAN DEN BOSH, B.; HELLINCKX, L. A new method for the estimation of parameters in differential equations. A. I. Ch. E. J., v.20, n.2, p.250-255, 1974.
- VAN WELSENAERE R. J.; FROMENT, G. F. Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors. Chem. Eng. Sci., v.25, p.1503-1516, 1970.
- VILLADSEN, J.; MICHELSEN, M. Solution of differential equation models by polynomial approximation. Prentice-Hall, New York, 1978.
- VILLADSEN, J.; STEWART, W. E. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation, Chem. Eng. Sci. v.22, p.1483, 1967.
- VORTMEYER, D. Radiation in packed solids. Ger. Chem. Engng., v.3, p.124, 1980.
- VORTMEYER, D.; WAGNER, P.; HAIDEGGER, E. The interaction between temperature and flow in wall-cooled catalytic fixed-bed reactors. Chem. Eng. Sci., v.47, p.1325, 1992.
- VORTMEYER, D.; HAIDEGGER, E. Discrimination of three approaches to evaluate heat fluxes for wall-cooled fixed bed chemical reactors. Chem. Eng. Sci., v.46, n.10, p.2651-2660, 1991.
- VORTMEYER, D.; SCHUSTER, J. Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method. Chem. Eng. Sci., v.38, p.1691, 1983.
- WAKAO, N.; KAGUEI, S. Heat and mass transfer in packed beds. Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1982.
- WAKAO, N.; KAGUEI, S.; NAGAI, H. Chem. Eng. Sci., v.33, p.183, 1978.

- WIJNGAARDEN, R. J.; WESTERTERP, K. R. A heterogeneous model for heat transfer in packed beds. Chem. Eng. Sci., v.48, n.7, p.1273-1280, 1993.
- WIJNGAARDEN, R. J.; WESTERTERP, K. R. The statistical character of packed-bed heat transport properties. Chem. Eng. Sci., v.47, n.12, p.3125-3129, 1992.
- WIJNGAARDEN, R. J.; WESTERTERP, K. R. Do the effective heat conductivity and the heat transfer coefficient at the wall inside a packed bed depend on a chemical reaction? Weaknesses and applicability of current models. Chem. Eng. Sci., v.44, p.1653-1663, 1989.
- YAGI, S.; KUNII, D. Studies of effective thermal conductivities in packed beds. A. I. Ch. E. J., v.3, p.373, 1957.
- YAGI, S.; KUNII, D. Studies on heat transfer near wall surface in packed beds. A. I. Ch. E. J., v.6, p.97, 1960.

## **APÊNDICE A:**

### **Fluxograma do Programa para o Ajuste de Parâmetros**

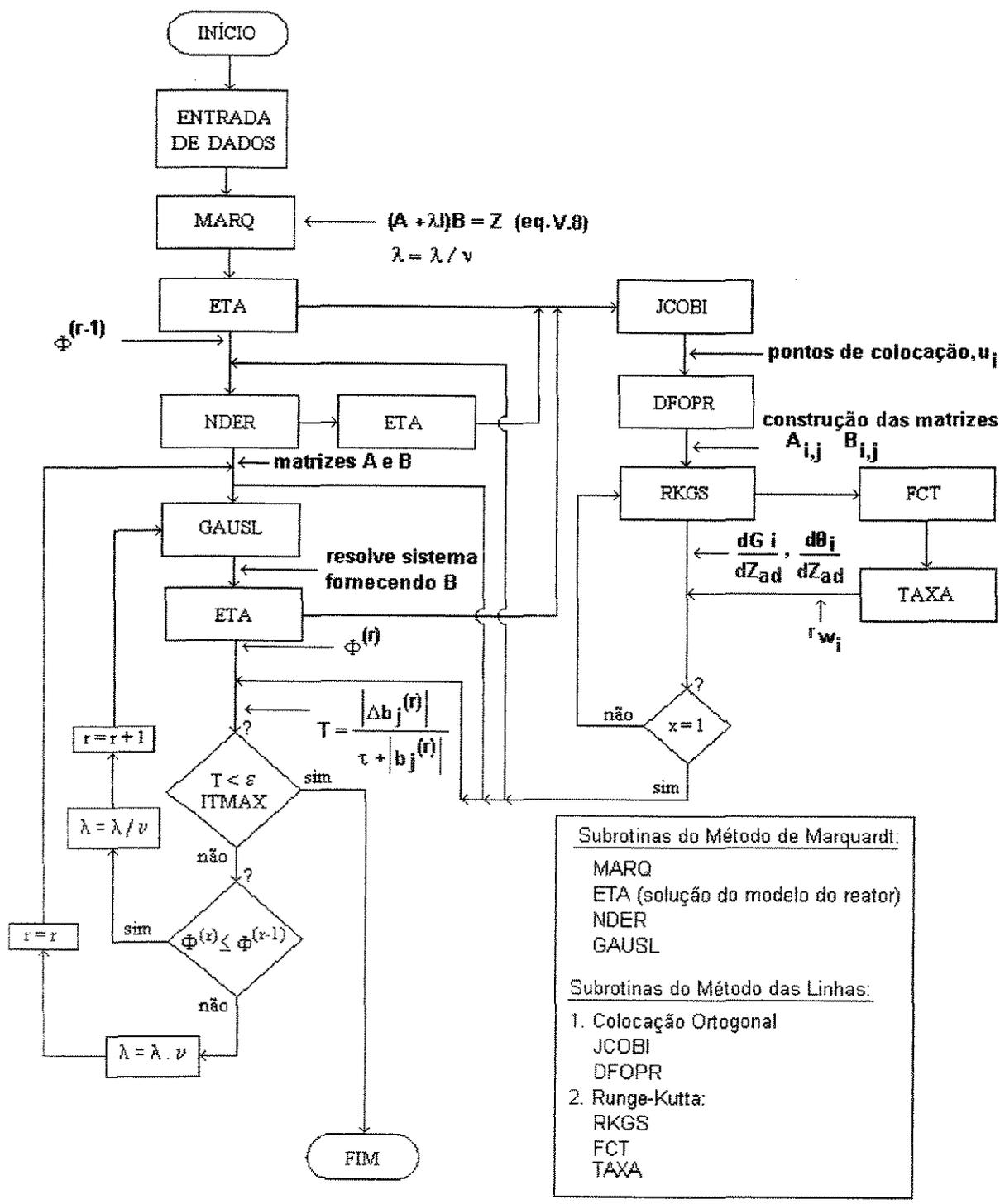


Figura A1 - Fluxograma do programa para o ajuste de parâmetros utilizando-se o método de Marquardt acoplado ao método da colocação ortogonal

## **APÊNDICE B:**

### **Resultados dos Ajustes Selecionados**

**Tabela B1** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.Caso 1 ( $x = 0.0$ ). Ensaio A1

$Z_{ad}$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0000000	1.0000000
0.1	1.1210870	1.1207821
0.2	1.2858540	1.2686118
0.3	1.4357650	1.4402490
0.4	1.2741210	1.2686816
0.5	1.1765830	1.1695823
0.6	1.1456570	1.1437218
0.7	1.1367430	1.1373353
0.8	1.1341870	1.1356123
0.9	1.1334340	1.1350116
1.0	1.1332170	1.1347102

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 16

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2]$  = 4.079E-004

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.40499 \pm 0.02638 \text{ kcal(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 209.87 \pm 39.37 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S_2 = 4.532E-005$

**DESVIO PADRÃO SQRT(S2)** = 6.732E-003

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.11662E-01 .17405E+02

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.15114E-03 -.22489E+00

-.22489E+00 .33666E+03

**Tabela B2** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.

Caso 1 (x = 0.5). Ensaio A6

$Z_{ad}$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0000000	1.0000000
0.1	1.1078340	1.1046737
0.2	1.2498160	1.2314603
0.3	1.3856920	1.3922334
0.4	1.2520570	1.2435653
0.5	1.1686480	1.1596204
0.6	1.1423210	1.1388973
0.7	1.1348530	1.1340571
0.8	1.1328170	1.1329156
0.9	1.1323090	1.1326259
1.0	1.1322450	1.1325365

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 14

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2]$  = 5.559E-004

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.42648 \pm 0.03375 \text{ kcal(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 174.83 \pm 30.59 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S^2 = 6.177E-005$

**DESVIO PADRÃO**  $\text{SQRT}(S^2) = 7.859E-003$

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.14920E-01 .13523E+02

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.24732E-03 -.22324E+00

-.22324E+00 .20320E+03

**Tabela B3** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.

Caso 1 (x = 1.0). Ensaio A11.

$Z_{ad}$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0000000	1.0000000
0.1	1.0707020	1.0675436
0.2	1.1640360	1.1550169
0.3	1.2617700	1.2674715
0.4	1.1943030	1.1836573
0.5	1.1475060	1.1406746
0.6	1.1331500	1.1298794
0.7	1.1294840	1.1273211
0.8	1.1288460	1.1267743
0.9	1.1290190	1.1267065
1.0	1.1293940	1.1267455

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 12

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2] = 3.164E-004$

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.49188 \pm 0.03382 \text{ kcal/(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 130.15 \pm 10.54 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S2 = 3.516E-005$

**DESVIO PADRÃO SQRT(S2) = 5.930E-003**

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.14951E-01 .46956E+01

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.24846E-03 -.75851E-01

-.75851E-01 .24140E+02

**Tabela B4** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.

Caso 2 (x = 0.0). Ensaio A12.

$Z_{ad}$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0000000	1.0000000
0.2	1.2858545	1.2850710
0.4	1.2741213	1.2749150
0.6	1.1456567	1.1412947
0.8	1.1341872	1.1338531
1.0	1.1332168	1.1332948

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 12**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2] = 2.050E-005$ **PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.42641 \pm 0.01425 \text{ kcal(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 172.38 \pm 15.49 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S2 = 5.125E-006$ **DESVIO PADRÃO SQRT(S2) = 2.264E-003****DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.51326E-02 .55801E+01

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.21075E-04 -.22291E-01

-.22291E-01 .24910E+02

**Tabela B5 - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.**

Caso 3.a. Ensaio A15.

$Z_{ad}$	x	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0	1.0000000	1.0000000
0.1	0.5	1.1078340	1.1039390
0.2	0.0	1.2858540	1.2800754
0.3	0.5	1.3856920	1.3910449
0.4	1.0	1.1943030	1.1764604
0.5	0.5	1.1686480	1.1616120
0.6	0.0	1.1456570	1.1429596
0.7	0.5	1.1348530	1.1357661
0.8	1.0	1.1288460	1.1326212
0.9	0.5	1.1323090	1.1343867
1.0	0.0	1.1332200	1.1347573

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 15

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2] = 4.753E-004$

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.41240 \pm 0.04692 \text{ kcal(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 189.04 \pm 52.48 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S2 = 5.281E-005$

**DESVIO PADRÃO SQRT(S2) = 7.267E-003**

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.20744E-01 .23199E+02

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.38732E-03 -.44240E+00

-.44240E+00 .48439E+03

**Tabela B6** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.

Caso 4.a. Ensaio A18.

$Z_{ad}$	$x$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.06	0.0	1.0715890	1.0711434
0.06	0.5	1.0646390	1.0646020
0.06	1.0	1.0428520	1.0439528
0.10	0.0	1.1210870	1.1211275
0.10	0.5	1.1078340	1.1084945
0.10	1.0	1.0707020	1.0732019
0.30	0.0	1.4357650	1.4382443
0.30	0.5	1.3856920	1.3821050
0.30	1.0	1.2617700	1.2624731

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 6

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2]$  = 2.951E-005

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.56506 \pm 0.01441 \text{ kcal/(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 115.11 \pm 3.13 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S_2 = 4.215E-006$

**DESVIO PADRÃO SQRT(S2)** = 2.053E-003

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.60939E-02 .13237E+01

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.32495E-04 -.69904E-02

-.69904E-02 .15331E+01

**Tabela B7** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.

Caso 4.c. Ensaio A20.

$Z_{ad}$	x	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.02	0.0	1.0231520	1.0230709
0.02	0.5	1.0220990	1.0219501
0.02	1.0	1.0153260	1.0156131
0.10	0.0	1.1210870	1.1212167
0.30	1.0	1.2617700	1.2617601

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 22

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2] = 4.464E-007$

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.55977 \pm 0.05217 \text{ kcal(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 116.09 \pm 8.56 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S2 = 1.488E-007$

**DESVIO PADRÃO SQRT(S2) = 3.857E-004**

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.16396E-01 .26581E+01

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.20161E-03 -.32667E-01

-.32667E-01 .52994E+01

**Tabela B8** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor utilizando-se o perfil de temperatura do fluido refrigerante. Ensaio A73.

$Z_{ad}$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0000000	1.0000000
0.1	1.0071870	1.0078506
0.2	1.0283670	1.0303191
0.3	1.0675070	1.0678224
0.4	1.0999510	1.1001114
0.5	1.1127830	1.1128289
0.6	1.1177500	1.1176857
0.7	1.1202480	1.1202015
0.8	1.1219200	1.1219192
0.9	1.1232460	1.1232600
1.0	1.1243670	1.1243581

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 8

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2]$  = 4.385E-006

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.43074 \pm 0.01798 \text{ kcal/(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 189.61 \pm 22.29 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S^2$  = 4.872E-007

**DESVIO PADRÃO**  $\text{SQRT}(S^2)$  = 6.980E-004

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.79497E-02 .98540E+01

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.56877E-04 -.70187E-01

-.70187E-01 .87389E+02

**Tabela B9** - Resultados do ajuste dos parâmetros de transferência de calor.  
Perfis com Ruído. Caso 4.a. Ensaio A74.

$Z_{ad}$	$x$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.06	0.0	1.2420592	1.0670371
0.06	0.5	1.0441860	1.0633473
0.06	1.0	.9445962	1.0520664
0.10	0.0	1.1958613	1.1134529
0.10	0.5	1.1955594	1.1068400
0.10	1.0	1.1788068	1.0878092
0.30	0.0	1.3366084	1.3395907
0.30	0.5	1.2925131	1.3203985
0.30	1.0	1.2806516	1.2699946

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 8

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2] = 6.639E-002$

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.10230 \pm 3.68467 \text{ kcal(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 88.53 \pm 105.02 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S^2 = 9.485E-003$

**DESVIO PADRÃO SQRT(S2) = 9.739E-002**

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.15580E+01 .44408E+02

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.24274E+01 -.67689E+02

-.67689E+02 .19721E+04

**Tabela B10** - Ajuste de parâmetros cinéticos: reajuste dos parâmetros de transferência de calor.  
Caso 1 ( $x = 0.0$ ). Ensaio B11.

$Z_{ad}$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0000000	1.0000000
0.1	1.1210870	1.1056458
0.2	1.2858540	1.2412960
0.3	1.4357650	1.4474644
0.4	1.2741210	1.2899912
0.5	1.1765830	1.1736971
0.6	1.1456570	1.1344844
0.7	1.1367430	1.1218131
0.8	1.1341870	1.1176755
0.9	1.1334340	1.1162578
1.0	1.1332170	1.1157168

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 14

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2] = 3.843E-003$

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{cr} = 0.92081 \pm 0.94952 \text{ kcal/(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 74.52 \pm 26.52 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

**VARIÂNCIA**  $S^2 = 4.269E-004$

**DESVIO PADRÃO**  $\text{SQRT}(S^2) = 2.066E-002$

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.41977E+00 .11724E+02

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

17621E+00 -48871E+01

-48871E+01 .13746E+03

**Tabela B11 - Resultados do ajuste dos parâmetros simultâneo de parâmetros cinéticos e de transferência de calor, utilizando-se uma cinética elementar.**

Caso 1 ( $x = 0.0$ ). Ensaio C1

$Z_{ad}$	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$
0.0	1.0000000	1.0000000
0.1	1.1210870	1.1412473
0.2	1.2858540	1.3014440
0.3	1.4357650	1.4042539
0.4	1.2741210	1.2750461
0.5	1.1765830	1.1839412
0.6	1.1456570	1.1499412
0.7	1.1367430	1.1379710
0.8	1.1341870	1.1333224
0.9	1.1334340	1.1311348
1.0	1.1332170	1.1298731

**NÚMERO DE ITERAÇÕES** = 2

**RESÍDUO**  $[\Sigma(Y_{exp}-Y_{calc})^2]$  = 1.932E-003

**PARÂMETROS:**

$$\lambda_{er} = 0.41260 \pm 0.17368 \text{ kcal(h.m.K)}$$

$$\alpha_{wi} = 130.38 \pm 122.59 \text{ kcal/(hm}^2\text{K)}$$

$$E_C = 76216.35 \pm 335.52 \text{ J}$$

**VARIÂNCIA**  $S^2 = 2.415E-004$

**DESVIO PADRÃO SQRT(S2)** = 1.554E-002

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS**

.75317E-01 .53161E+02 .14550E+03

**MATRIZ VARIÂNCIA-COVARIÂNCIA DOS PARÂMETROS**

.56727E-02 -.39352E+01 .81257E+01

-.39351E+01 .28261E+04 -.65284E+04

.81257E+01 -.65284E+04 .21171E+05

## APÊNDICE C:

### **Correlações para o cálculo de parâmetros de transporte**

**C1 - Coeficiente de convecção na parede externa ( $\alpha_{we}$ )**

**C2 - Condutividade térmica efetiva radial ( $\lambda_{er}$ )**

**C3 - Coeficiente de Convecção na parede interna ( $\alpha_{wi}$ )**

**C4 - Difusividade efetiva radial ( $D_{er}$ )**

**C5 - Coeficiente global de transferência de calor ( $U$ )**

**C1 - Coeficiente de convecção na parede externa ( $\alpha_{we}$ ): [Perry e Green, 1984]**

$$\alpha_{we} = \frac{Nu_{R,0} \cdot \lambda_R}{D_{ceq}}$$

$$Nu_{R,0} = 0.036 \cdot Re_c^{0.8} \cdot Pr_R^{1/3} \cdot \left(\frac{Z}{D}\right)^{-0.054}$$

$$Re_c = \frac{4 \dot{m}_R D_{ceq}}{\pi [D_c^2 - (D_t + 2e)^2] \mu_R}$$

$$Pr_R = \frac{Cp_R \mu_R}{\lambda_R}$$

**C2 - Condutividade térmica efetiva radial ( $\lambda_{er}$ ): [Froment e Bischoff, 1990]**

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^0 + \lambda_{er}^t$$

$$\frac{\lambda_{er}^0}{\lambda_g} = \varepsilon \left( 1 + \beta \frac{D_p \alpha_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{\beta(1-\varepsilon)}{\frac{1}{\frac{1}{\phi} + \frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_g}} + \gamma \frac{\lambda_g}{\lambda_s}}$$

onde:

$$\alpha_{rv} = \frac{0.227 \cdot 10^{-3}}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \frac{1-p}{p}} \left( \frac{T+273}{100} \right)^3$$

$$\alpha_{rs} = 0.227 \cdot 10^{-3} \frac{p}{2-p} \left( \frac{T+273}{100} \right)^3$$

z

onde  $\alpha_{rv}$  e  $\alpha_{rs}$  em  $\text{kJ/m}^2\text{sK}$ ,  $p$  = emissividade do sólido ( $p = 0.9$ ),  $\beta = 0.95$ ,  $\gamma = 2/3$  e  $\phi$  é calculado através das curvas da Figura 11.7.1-5 pp. 455 em Froment e Bischoff (1990).

$$\frac{\lambda_{er}^t}{\lambda_g} = \Psi \cdot \text{Pr} \cdot \text{Re}$$

$$\Psi = \frac{0.14}{1 + 46 \left( \frac{D_p}{D_t} \right)^2}$$

### C3 - Coeficiente de Convecção na parede interna ( $\alpha_{wi}$ ):

Através de uma regressão linear nas curvas 4 e 5 da Figura 11.7.1-3 pp. 453 em Froment e Bischoff (1990), obtém-se:

$$\alpha_{wi} = (0.034550 \text{Re}_p + 5.806640) \cdot \frac{\lambda_g}{D_p}$$

válida para  $D_p/D_t \geq 0.03$

### C4 - Difusividade efetiva radial ( $D_{er}$ ):

$$D_{er} = \frac{4 m_g D_p}{\pi D_t^2 \rho_g} \frac{1}{\text{Pe}_{mr}}$$

$$Pe_{mr} = 9 \left[ 1 + 19.4 \left( \frac{D_p}{D_t} \right)^2 \right]$$

**C5 - Coeficiente global de transferência de calor (U):** [Froment e Bischoff, 1990]

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{e}{\lambda_t} \frac{A_b}{A_m} + \frac{1}{\alpha_{we}} \frac{A_b}{A_u}$$

onde:

$A_b$  = área de transferência de calor interna

$A_u$  = área de transferência de calor externa

$A_m$  = área de transferência de calor média logarítmica

e:

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_{wi}} + \frac{D_t}{8\lambda_{er}}$$