

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE USANDO MODELOS
DETERMINÍSTICOS E REDES NEURAIIS PARA O PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO**

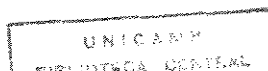
Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química.

Maio de 1996

Campinas - SP



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
B32d	
28279	
667/96	
C ☐ D ☒	
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	15/08/96
N.º CPD	

CM-00092356-5

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

B32d

Batista, Liliâne Maria Ferrareso Lona

Desenvolvimento de software usando modelos determinísticos e redes neurais para o processo de craqueamento catalítico / Liliâne Maria Ferrareso Lona Batista.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Rubens Maciel Filho.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química.

1. Simulação (Computação). 2. Redes neurais (Computadores). 3. Indústria petroquímica. 4. Craqueamento catalítico. 5. Modelos matemáticos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna Liliane Maria Ferrareso Lona Batista, e aprovada pela Banca Examinadora em 17 de maio de 1996.

A handwritten signature in black ink, reading "Rubens Maciel Filho", written over a horizontal line.

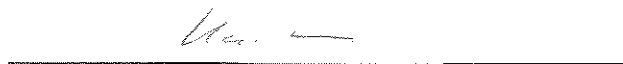
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - orientador

Tese Defendida e Aprovada em 17/05/96 pela Banca Examinadora Constituída por:


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Presidente


Prof. Dr. Reinaldo Giudici


Prof. Dr. Wu Hong Kwong


Prof. Dr. Roger Josef Zemp


Prof. Dr. José Cláudio Moura

Campinas, maio de 1996.

Às minhas filhas Natassia e Alessandra, pela
paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Rubens Maciel Filho, pela proposta e direcionamento deste trabalho, bem como pela sua dedicação, apoio, incentivo, confiança e amizade.

Ao Engenheiro Mozart Fusco, pela participação com sugestões que representaram contribuições importantes ao trabalho.

Ao CAPES, pela bolsa de estudos fornecida durante este período.

Ao CENPES - Centro de Pesquisa da Petrobrás, pelo suporte financeiro e pelo fornecimento de dados industriais que viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

1	Introdução e Organização da Tese	1
1.1	Introdução	1
1.2	Organização da Tese	2
2	Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais	5
2.1	Introdução	5
2.2	Descrição da Planta de Craqueamento Catalítico	5
2.3	Notação sobre as Cinéticas de Reação Química adotadas	7
2.4	Revisão da Literatura sobre Modelagem de Regeneradores	15
2.4.1	Reatores de Leito Fluidizado	16
2.4.2	Reator de Leito Arrastado Ascendente e de Fase Diluída	17
2.4.3	Modelagem Heterogênea	20
2.4.4	Método de Colocação Ortogonal	22
2.5	Conceitos Fundamentais	23
2.5.1	Redes Neurais	23
2.6	Conclusões	26
3	Modelagem Determinística do Sistema de Regeneração	27
3.1	Introdução	27
3.2	Descrição do Sistema de Regeneração	28
3.3	Desenvolvimento de <i>software</i> para o sistema de regeneração desconsiderando a recirculação de sólidos	30
3.3.1	Modelo <i>grid</i> pseudo-homogêneo para simulação do regenerador de leito fluidizado	30
3.3.2	Modelo de duas regiões psudo homogênio para a simulação do regenerador de leito fluidizado	36

3.3.3	Modelo <i>grid</i> heterogêneo para a simulação do regenerador de leito fluidizado	37
3.3.4	Modelo PFR pseudo-homogêneo para a simulação do regenerador de leito arrastado ascendente	42
3.3.5	Modelo pseudo-homogêneo <i>core-annulus</i> para a simulação do regenerador de leito arrastado ascendente	44
3.3.6	Modelo PFR heterogêneo para a simulação do regenerador de leito arrastado ascendente	51
3.3.7	Efeito da cinética de formação de CO nas predições	56
3.4	Conclusões	61
4	Modelagem Determinística do Sistema de Regeneração com Recirculação de Sólidos	63
4.1	Introdução	63
4.2	Definição do sistema de regeneração considerando a recirculação de catalisador	63
4.3	Modelagem do Regenerador em Fase Diluída	67
4.4	Método de Solução Adotado	69
4.4.1	Cálculo da Vazão de Vapor de Água Arrastada para o Regenerador	69
4.4.2	Representação das condições de entrada do catalisador	72
4.4.3	Procedimento Iterativo Adotado na Simulação	74
4.5	Resultados da Simulação Pseudo-Homogênea	78
4.6	Resultados da Simulação Heterogênea	84
4.6.1	Estudo de sensibilidade paramétrica	90
4.7	Conclusões	94
5	Solução Alternativa por Colocação Ortogonal	95
5.1	Introdução	95
5.2	Definições sobre o método de Colocação Ortogonal	96
5.3	Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação do Riser	100
5.3.1	Método de Newton	103
5.3.2	Método de Broyden	105

5.3.3	Comparação entre os métodos de Broyden e Newton na simulação do riser.....	107
5.4	Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação do <i>Freeboard</i>	109
5.5	Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação da Zona de Mistura Perfeita do Reator de Leito Fluidizado	110
5.6	Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação do Leito de Bolhas do Reator de Leito Fluidizado	115
5.7	Procedimento Iterativo de Cálculo usando o Método de Colocação Ortogonal	125
5.8	Conclusões	133
6	Redes Neurais.....	136
6.1	Introdução	136
6.2	Definições sobre Redes Neurais.....	137
6.3	Redes Neurais de Retropropagação para um caso estudo.....	143
6.4	Redes Neurais de Retropropagação para simulação do sistema de regeneração.....	145
6.4.1	Redes Neurais de Projeto.....	149
6.4.1.1	Treinamento na Zona de Mistura Perfeita.....	152
6.4.1.2	Análise das Características da Rede Neural	157
6.4.1.3	Treinamento da Rede para as diversas alturas do leito.....	162
6.4.1.4	Efeito de parâmetros secundários nas Redes Neurais.....	169
6.4.1.5	Efeito do Conjunto de Dados de Treinamento.....	172
6.4.2	Desenvolvimento de Redes Neurais de Processo.....	178
6.4.2.1	- Efeito do Conjunto de Dados de Treinamento.....	182
6.4.3	Redes Neurais considerando a posição axial como neurônio input	189
6.5	Modelo Híbrido com Redes Neurais para simulação do sistema de regeneração.....	192
6.5.1	Estrutura da Rede Neural.....	195
6.5.2	Aplicação do Modelo Híbrido com Redes Neurais na simulação do sistema de regeneração.....	196

6.6 Conclusões.....	200
7 Conclusões e Trabalhos Futuros.....	204
7.1 Conclusões.....	204
7.2 Trabalhos Futuros.....	207
Apêndice 3.1: Calor de reação e calor específico do gás e sólido.....	213
Apêndice 3.2: Correlação usadas nos modelos desenvolvidos.....	215
Apêndice 3.3: Modelo de Retração do Catalisador.....	219
Apêndice 3.4: Estudo dos modelos grid convencionais.....	224
Apêndice 3.5: Determinação da porosidade nas regiões centro e anel.....	227
Apêndice 3.6: Cálculo de perfis axiais de porosidade.....	229
Apêndice 4.1: Teste para validar o método de solução proposto.....	231
Apêndice 4.2: Mudança nos limites de integração para a aplicação da fórmula de quadratura.....	233
Apêndice 4.3: Aproximação do cálculo de uma integral através de quadratura quando o limite superior da integral corresponde a um ponto de colocação interno.....	235
Apêndice 5.1: Definições do Método Gradiente.....	237
Nomenclatura.....	244
Referências Bibliográficas.....	251
Abstract.....	257

LISTA DE FIGURAS

2.1	Conversor Modello III (Kellogg).....	6
3.1	Descrição do Sistema de Regeneração.....	29
3.2	Esquema do Leito Fluidizado Proposto.....	32
3.3	Esquema da grade distribuidora de ar utilizada.....	41
3.4	Efeito da diminuição na altura do reator de leito fluidizado nos perfis de concentração mássica de carbono.....	48
3.5	Efeito da adição de um novo fluxo de ar nos perfis de concentração de carbono.....	48
3.6	Efeito da injeção de ar na alimentação e multiponto nos perfis de concentração mássica de carbono.....	49
3.7	Efeito da adição de um novo fluxo de ar nos perfis de porosidade do leito.....	49
3.8	Perfil de porosidade do leito quando nenhum fluxo adicional de ar é considerado...	50
3.9	Efeito da adição de um novo fluxo de oxigênio nos perfis de concentração de carbono.....	50
3.10	Composição média dos gases e temperatura ao longo dos dois vasos de regeneração considerando modelagem pseudo-homogênea.....	54
3.11	Perfis de fração molar do gás ao longo dos dois vasos de regeneração quando modelagem heterogênea é usada.....	54
3.12	Perfis de temperatura do gás e sólido para a região de jatos e bolhas.....	55
3.13	Perfis de conversão de carbono e hidrogênio ao longo dos regeneradores.....	55
4.1	Esquema de uma unidade de regeneração de catalisador que utiliza a recirculação de sólidos.....	64
4.2	Grau de dependência entre as variáveis.....	65
4.3	Fração molar do gás para o caso de oxidação parcial.....	80
4.4	Fração molar do gás para o caso de oxidação total.....	80
4.5	Perfil de Concentração de carbono para o caso I.....	81
4.6	Perfil de Concentração de carbono para o caso II.....	81

4.7	Perfil de Temperatura para o caso I.....	82
4.8	Perfil de temperatura para o caso II.....	82
4.9	Perfis de fração molar do gás quando a taxa de oxidação homogênea de CO não é considerada para o caso I.....	83
4.10	Perfis de fração molar do gás quando a taxa de oxidação homogênea de CO não é considerada para o caso II.....	83
4.11	Perfis de temperatura considerando ou não o arraste de vapor.....	86
4.12	Perfis de temperatura do sólido para o caso de oxidação parcial.....	86
4.13	Perfis de temperatura do sólido para o caso de oxidação total.....	87
4.14	Perfis de fração molar do gás para o caso de oxidação parcial.....	87
4.15	Perfis de fração molar do gás para o caso de oxidação total.....	88
4.16	Fração molar para caso I.....	89
4.17	Fração molar para caso II.....	89
4.18	Concentração do Carbono para caso I.....	89
4.19	Concentração do Carbono para caso II.....	89
4.20	Perfil de temperatura para caso I.....	89
4.21	Perfil de temperatura para caso II.....	89
4.22	Fração molar para caso II tendo hav como parâmetro.....	91
4.23	Fração molar para caso I tendo hav como parâmetro.....	91
4.24	Concentração do Carbono para caso II tendo hav como parâmetro.....	91
4.25	Concentração do Carbono para caso I tendo hav como parâmetro.....	91
4.26	Perfil de temperatura para caso II tendo hav como parâmetro.....	91
4.27	Perfil de temperatura para caso I tendo hav como parâmetro.....	91
4.28	Perfil de temperatura com tempo de residência nos jatos como parâmetro.....	92
4.29	Fração molar com tempo de residência nos jatos como parâmetro.....	92
4.30	Perfil de temperatura com tempo de residência nas bolhas como parâmetro.....	92
4.31	Fração molar com tempo de residência nas bolhas como parâmetro.....	92
4.32	Perfil de temperatura com tempo de residência no <i>riser</i> como parâmetro.....	93
4.33	Fração molar com tempo de residência no <i>riser</i> como parâmetro.....	93
4.34	Perfil de temperatura com tempo de residência no <i>freeboard</i> como parâmetro.....	93
4.35	Fração molar com tempo de residência no <i>freeboard</i> como parâmetro.....	93

5.1	Perfil da temperatura do gás.....	108
5.2	Perfis de concentração de CO.....	108
5.3	Perfis de oxigênio.....	108
5.4	Perfil de temperatura do sólido.....	108
5.5	Perfis de carbono.....	113
5.6	Perfis de dióxido de carbono.....	113
5.7	Perfis de carbono em função do número de pontos de colocação.....	113
5.8	Perfis de temperatura do gás em função dos pontos de colocação.....	113
5.9	Perfis de carbono nos jatos.....	113
5.10	Perfis de oxigênio ao longo de um metro de leito fluidizado.....	120
5.11	Perfil de oxigênio ao longo do leito fluidizado.....	120
5.12	Perfil de monóxido de carbono ao longo do leito fluidizado.....	120
5.13	Perfis de carbono tendo o número de pontos de colocação como parâmetro.....	121
5.14	Perfis de CO na fase emulsão tendo α e β como parâmetros.....	121
5.15	Perfil de oxigênio na fase emulsão tendo α e β como parâmetros.....	121
5.16	Perfis de Carbono tendo o método de solução numérica como parâmetro.....	124
5.17	Perfis de oxigênio tendo o método de solução como parâmetro.....	124
5.18	Perfis de oxigênio tendo o método de solução numérica como parâmetro.....	124
5.19	Perfis de água tendo o método de solução como parâmetro.....	124
5.20	Perfis de Carbono.....	128
5.21	Perfis de temperatura do sólido.....	128
5.22	Perfis de monóxido de carbono.....	128
5.23	Perfis de temperatura do sólido.....	128
5.24	Perfis de oxigênio.....	129
5.25	Perfis de temperatura do sólido.....	129
5.26	Perfis de oxigênio.....	129
5.27	Perfis de oxigênio.....	129
5.28	Perfis de dióxido de carbono para dois critérios de convergência diferentes.....	131
5.29	Perfis de temperatura do sólido para 2 critérios de convergência diferentes.....	131
5.30	Perfis de dióxido de carbono para dois critérios de convergência diferentes.....	131
5.31	Perfis de temperatura tendo o número de pontos de colocação como	

	parâmetros.....	132
5.32	Perfis de carbono tendo o número de pontos de colocação como parâmetros.....	132
5.33	Perfis de temperatura tendo o método de cálculo da integral como parâmetro.....	132
6.1	Estrutura de uma rede neural.....	138
6.2	Estrutura de um único neurônio.....	138
6.3	Função Sigma.....	139
6.4	Estrutura de rede neural para o caso estudo.....	144
6.5	Perfis de y_1 e O_1^I	146
6.6	Perfis de y_2 e O_2^I	146
6.7	Perfil de y_1 e O_1^I predito.....	146
6.8	Perfil de y_2 e O_2^I predito.....	146
6.9	Gráfico de dispersão de y_1 e O_1^I	146
6.10	Gráfico de dispersão de y_2 e O_2^I	146
6.11	Perfis de temperatura do sólido.....	151
6.12	Perfis de temperatura do sólido.....	151
6.13	Perfis de concentração de carbono.....	151
6.14	Perfis de concentração de carbono.....	151
6.15	Dispersão na concentração de carbono.....	154
6.16	Dispersão na concentração de carbono.....	154
6.17	Dispersão na concentração de carbono.....	154
6.18	Dispersão na concentração de carbono.....	154
6.19	Perfis de dispersão de carbono.....	158
6.20	Perfis de dispersão de carbono.....	158
6.21	Perfis de dispersão de carbono.....	158
6.22	Perfis de dispersão de carbono.....	158
6.23	Perfis de dispersão de carbono.....	158
6.24	Perfis da variação do erro.....	158
6.25	Perfis de dispersão de carbono.....	160
6.26	Perfis de dispersão do carbono.....	160
6.27	Perfis de dispersão de carbono.....	160

6.28	Perfis de dispersão do carbono.....	160
6.29	Perfis de dispersão de carbono.....	160
6.30	Perfis da variação do erro.....	160
6.31	Efeito do método de otimização.....	165
6.32	Perfis de carbono para condição 3.....	165
6.33	Perfis de carbono para condição 4.....	165
6.34	Perfis de carbono para condição 5.....	165
6.35	Perfis de carbono para condição 6.....	165
6.36	Perfis de carbono para condição 7.....	165
6.37	Perfil de carbono.....	166
6.38	Perfil de oxigênio.....	166
6.39	Perfil de monóxido de carbono.....	166
6.40	Perfil de monóxido de carbono.....	166
6.41	Perfil de temperatura do sólido.....	166
6.42	Perfil de carbono para condição 1.....	167
6.43	Perfil de oxigênio para condição 1.....	167
6.44	Perfil de CO para condição 1.....	167
6.45	Perfil de CO ₂ para condição 1.....	167
6.46	Perfil de temperatura para condição 1.....	167
6.47	Perfil de carbono para condição 2.....	168
6.48	Perfil de oxigênio para condição 2.....	168
6.49	Perfil de CO para condição 2.....	168
6.50	Perfil de CO ₂ para condição 2.....	168
6.51	Perfil de temperatura para condição 2.....	168
6.52	Perfil de Carbono.....	171
6.53	Perfil de oxigênio.....	171
6.54	Perfil de monóxido de carbono.....	171
6.55	Perfil de dióxido de carbono.....	171
6.56	Perfil de temperatura do sólido.....	171
6.57	Perfil de temperatura do sólido.....	171
6.58	Perfil de carbono.....	175

6.59	Perfil de oxigênio.....	175
6.60	Perfil de monóxido de carbono.....	175
6.61	Perfil de dióxido de carbono.....	175
6.62	Perfil de temperatura do sólido.....	175
6.63	Perfil de carbono para condição 1.....	176
6.64	Perfil de oxigênio para condição 1.....	176
6.65	Perfil de CO para condição 1.....	176
6.66	Perfil de CO ₂ para condição 1.....	176
6.67	Perfil de temperatura para condição 1.....	176
6.68	Perfil de carbono para condição 2.....	176
6.69	Perfil de oxigênio para condição 2.....	177
6.70	Perfil de CO para condição 2.....	177
6.71	Perfil de CO ₂ para condição 2.....	177
6.72	Perfil de temperatura para condição 2.....	177
6.73	Perfil de carbono para condição 3.....	177
6.74	Perfil de carbono para condição 7.....	177
6.75	Perfil de Carbono.....	180
6.76	Perfil de oxigênio.....	180
6.77	Perfil de monóxido de carbono.....	180
6.78	Perfil de dióxido de carbono.....	180
6.79	Perfil de temperatura do sólido.....	180
6.80	Perfil de carbono para condição 1.....	180
6.81	Perfil de carbono para condição 2.....	181
6.82	Perfil de CO para condição 2.....	181
6.83	Perfil de CO ₂ para condição 2.....	181
6.84	Perfil de carbono para condição 3.....	181
6.85	Perfil de oxigênio para condição 3.....	181
6.86	Perfil de temperatura para condição 3.....	181
6.87	Estrutura da rede neural de processo.....	183
6.88	Perfil de carbono.....	186
6.89	Perfil de oxigênio.....	186

6.90	Perfil de monóxido de carbono.....	186
6.91	Perfil de dióxido de carbono.....	186
6.92	Perfil de temperatura.....	186
6.93	Perfil de carbono para condição 1.....	186
6.94	Perfil de carbono para condição 2.....	187
6.95	Perfil de carbono para condição 22.....	187
6.96	Perfil de oxigênio para condição 22.....	187
6.97	Perfil de CO para condição 22.....	187
6.98	Perfil de CO ₂ para condição 22.....	187
6.99	Perfil de temperatura para condição 22.....	187
6.100	Perfil de carbono para condição 23.....	188
6.101	Perfil de oxigênio para condição 23.....	188
6.102	Perfil de CO para condição 23.....	188
6.103	Perfil de CO ₂ para condição 23.....	188
6.104	Perfil de temperatura para condição 23.....	188
6.105	Perfil de carbono.....	191
6.106	Perfil de oxigênio.....	191
6.107	Perfil de monóxido de carbono.....	191
6.108	Perfil de dióxido de carbono.....	191
6.109	Perfil de temperatura do sólido.....	191
6.110	Estrutura de um modelo híbrido com rede neural.....	193
6.111	Ajuste de dados industriais.....	198
6.112	Ajuste de dados industriais.....	198
6.113	Perfil de temperatura do sólido.....	198
6.114	Perfil de temperatura do gás.....	198
6.115	Perfil de carbono.....	198
6.116	Perfil de hidrogênio.....	198
6.117	Perfil de oxigênio.....	199
6.118	Perfil de monóxido de carbono.....	199
6.119	Perfil de dióxido de carbono.....	199
6.120	Perfil de água.....	199

6.121	Perfil de temperatura do sólido.....	199
6.122	Perfil de temperatura do sólido.....	199
7.1	Esquema de reação considerado.....	209
7.2	Percentagem em peso da fração pesada.....	210
7.3	Percentagem em peso da fração leve.....	210
7.4	Perfil de percentagem em peso do coque.....	211
7.5	Percentagem em peso da gasolina.....	211
7.6	Perfil de temperatura ao longo do reator de craqueamento catalítico.....	212
A3.3.1	Partícula de catalisador.....	219
A3.3.2	Perfil do raio adimensional do catalisador tendo Sh^* como parâmetro.....	222
A3.3.3	Perfil do raio adimensional do catalisador tendo D_{ed} como parâmetro.....	222

LISTA DE TABELAS

2.1	Cinéticas Químicas Usadas na Simulação.....	13
2.2	Parâmetros cinéticos usados na simulação.....	13
3.1	Efeito de β , ν e x_c nos valores de a	59
3.2	Taxas de reação química.....	60
4.1	Dados de operação para o sistema de regeneração.....	66
4.2	Dimensões da diversas secções do sistema de regeneração.....	67
4.3	Dados experimentais disponíveis.....	78
4.4	Primeira estimativa de tempos de residência.....	84
4.5	Estimativa final de tempos de residência.....	85
4.6	Alterações realizadas nos tempos de residência durante o estudo paramétrico.....	90
5.1	Critério de Convergência.....	130
6.1	Alterações feitas no estudo de sensibilidade paramétrica.....	150
6.2	Conjunto de dados <i>input/output</i> de treinamento.....	152
6.3	Condições de operação e iniciais padrão para o caso de oxidação total e parcial.....	153
6.4	Escalonamento efetuado para as variáveis dos neurônios <i>input</i> e <i>output</i>	155
6.5	Condições de treinamento adicionadas à Tabela 6.2.....	156
6.6	Efeito de η e α no número de iteração.....	157
6.7	Efeito do número de neurônios no <i>hidden</i> na velocidade de convergência.....	159
6.8	Condições de operação usadas para plotar os perfis das Figuras 6.33 à 6.51.....	163
6.9	Alterações feitas nas condições de treinamento descritas nas Tabelas 6.2 e 6.3.....	170
6.10	Valores Corretos dos Parâmetros Secundários.....	172
6.11	Condições de treinamento.....	173
6.12	Conjunto de dados de treinamento usados para a rede neural de processo.....	184
6.13	Condições de não treinamento.....	185
6.14	Condições de treinamento para a rede neural de processo genérica.....	190
6.15	Conjunto de dados <i>input/output</i> de treinamento.....	197
A3.4.1	Concentração na fase grid.....	226

RESUMO

Neste trabalho, é desenvolvido um *software* para a simulação do sistema de regeneração de uma unidade industrial de craqueamento catalítico. Inicialmente, modelos determinísticos são desenvolvidos, e em seguida, utiliza-se redes neurais de Retropropagação e modelos híbridos com redes neurais.

O sistema de regeneração consiste de três reatores em série com diferentes regimes hidrodinâmicos. Um reator de leito fluidizado é seguido por um reator de leito arrastado ascendente (*riser*) e um reator em fase diluída (*freeboard*).

Inicialmente, a recirculação interna de sólidos entre os reatores não é considerada, e em seguida, esta recirculação é levada em consideração. Neste último caso, um procedimento iterativo é proposto para quebrar o ciclo de informações.

O sistema de equações integro-diferenciais gerado na modelagem é inicialmente resolvido utilizando-se o método de Runge-Kutta e regra do Trapézios. Um procedimento alternativo é proposto, onde o método de Colocação Ortogonal é usado. Neste caso, as equações diferenciais são discretizadas e as integrais são resolvidas por quadratura.

O sistema de regeneração é também simulado usando redes neurais de retropropagação. Redes neurais de processo e projeto são utilizadas. Variáveis como perfis de concentração dos componentes e perfis de temperatura são obtidos.

Um modelo híbrido com redes neurais é então proposto, onde as equações de balanço de massa são resolvidas por modelos determinísticos e os perfis de temperatura são obtidos através de redes neurais.

Capítulo 1

Introdução e Organização da Tese

1.1 - Introdução

O processo de craqueamento catalítico é um dos mais complexos da indústria petroquímica, porque abrange a movimentação de gases e sólidos, além de englobar reações em fase gasosa e particulada. Este tipo de reação traz como subproduto o coque, que é uma camada de hidrocarboneto que se forma na superfície do sólido promovendo sua desativação.

A fim de manter a capacidade de produção dos derivados de petróleo, utiliza-se regeneradores de partículas, onde ocorre a combustão do coque na presença de oxigênio à alta temperatura. Este regenerador, em geral, se encontra em regime de fluidização, e é disposto em série com o conversor, devido às altas velocidades de formação e oxidação do coque.

Neste trabalho, foi desenvolvido um *software* para a simulação de sistemas de regeneração usados em indústrias petroquímicas. O sistema de regeneração considerado é utilizado em várias empresas de refino, inclusive a Petrobrás e consiste de três vasos de reação em série: um reator de leito fluidizado, um reator de leito arrastado ascendente (*riser*) e um reator de fase diluída (*freeboard*).

Duas situações são consideradas: 1) Inicialmente, assume-se que gases e partículas sejam alimentados na base do reator de leito fluidizado e caminhem axialmente ao longo dos leitos, enquanto as reações químicas ocorrem; 2) Em seguida, a recirculação interna de sólidos é levada em consideração. Nesta situação, assume-se que parte do catalisador de deixa o *riser* e o *freeboard* retorne para a base do reator de leito fluidizado.

Para a simulação do sistema de regeneração, foram desenvolvidos modelos determinísticos e também foram utilizadas redes neurais de retropropagação (*backpropagation*) e modelos híbridos com redes neurais.

Quando modelos determinísticos são considerados, inicialmente utiliza-se o método de Runge Kutta de quarta ordem e a regra dos trapézios para resolver o sistema de equações integro-diferenciais gerado da modelagem. Em seguida, um procedimento alternativo de solução é proposto, baseado na utilização do método de Colocação Ortogonal.

Na próxima secção é apresentado, de forma mais detalhada, o conteúdo de cada um dos capítulos deste trabalho.

1.2 - Organização da Tese

O Capítulo 2 apresenta a descrição da unidade global de craqueamento catalítico, que é composta por equipamentos como reator de craqueamento catalítico, sistema de regeneração, coluna fracionadora, precipitador eletrostático, etc. Ainda no Capítulo 2 é apresentada uma notação sobre as cinéticas de reação química adotadas para representar a oxidação do coque. É feito também um levantamento bibliográfico sobre os principais modelos de reatores de leito fluidizado e leito arrastado ascendente. Alguns conceitos fundamentais sobre redes neurais são também introduzidos.

No Capítulo 3, são desenvolvidos modelos para a simulação do reator de leito fluidizado e *riser*. Assume-se que o leito fluidizado seja composto por uma região de bolhas e emulsão gás-sólido, e uma região de jatos, próxima a grade distribuidora de ar. Para este vaso de reação, são desenvolvidos modelos de duas regiões e modelos *grids*. Para os dois casos, considera-se inicialmente modelos pseudo-homogêneos, e em seguida, modelos heterogêneos são desenvolvidos, a fim de levar em conta as diferenças de temperatura entre as fases gasosa e particulada.

Para os modelos desenvolvidos, assume-se que esteja ocorrendo no interior do vaso de regeneração, reações heterogêneas de oxidação do carbono e hidrogênio, além da oxidação em fase gasosa e particulada do monóxido de carbono. Existem evidências (Massoth, 1967), que na oxidação do hidrocarboneto, o consumo do hidrogênio seja mais rápido, assim, neste trabalho, assume-se cinéticas diferenciadas para representar a oxidação do carbono e hidrogênio. Os resultados de simulação mostram que a conversão do hidrogênio é realmente maior, caracterizando a importância de se considerar as cinéticas de forma diferenciada, como realizado neste trabalho.

No modelo de duas regiões, considera-se que todo o leito seja composto por bolhas e emulsão gás sólido. No modelo *grid*, faz-se a distinção entre a região dos jatos e o resto do reator. No modelo proposto para a fase jato leva-se em conta observações experimentais como o ângulo de expansão dos jatos, a coalescência entre jatos vizinhos, a existência da zona morta.

Para o *riser*, são desenvolvidos modelos de fluxo empistonado para representar a fase gasosa e particulada, usando-se as abordagens homogênea e heterogênea. É observado experimentalmente que a distribuição radial das partículas não é homogênea. Para levar em conta este efeito, um modelo *core-annulus* é também desenvolvido.

Usando os modelos desenvolvidos, simulações são feitas a fim de obter perfis de concentração e temperatura, inicialmente para o caso de não se considerar a recirculação interna de partículas. Análises são feitas a fim de verificar o efeito do aumento do comprimento do leito e da adição de um novo fluxo de ar á entrada do *riser*.

Uma reação adicional, entre o carbono e dióxido de carbono para a formação do CO, foi a seguir considerada. Foi realizado um estudo para verificar o efeito desta reação nos perfis de concentração e temperatura no leito.

No Capítulo 4, a recirculação interna de partículas de catalisador foi assumida. Quando esta recirculação é considerada, métodos iterativos são propostos a fim de quebrar o ciclo de informações. Neste capítulo, são desenvolvidos modelos para o reator de fase diluída. Considera-se modelagem pseudo-homogênea e heterogênea com fluxo empistonado para o gás e sólido.

O efeito do arraste de vapor de água do *stripper* para o interior do conversor é avaliado. Os resultados de simulação obtidos da modelagem homogênea e heterogênea são comparados com dados industriais da Petrobrás. Para o segundo tipo de modelagem, é necessário fazer o ajuste de parâmetros do modelo, que são difíceis de se obter via correlações.

Na modelagem determinística, resolve-se inicialmente as equações de balanço de massa e energia através do método da Runge-Kutta e Regra dos Trapézios, e em seguida, utiliza-se o método de Colocação Ortogonal. A aplicação deste método encontra-se no Capítulo 5. Quando este método é aplicado, as equações diferenciais são discretizadas e as integrais calculadas por quadratura, a fim de gerar um sistema de equações algébricas não lineares. Inicialmente, o sistema algébrico é resolvido pelo método de Newton, e em seguida o método de Broyden é utilizado. A comparação entre estes dois métodos é efetuada.

Inicialmente, o método de colocação ortogonal é aplicado para a simulação do *riser* e *freeboard*, cujo sistema de equações gerado da modelagem apresenta somente equações diferenciais. Em seguida, aplica-se o método para a simulação da zona de mistura perfeita e região de bolhas do reator de leito fluidizado. O sistema de equações para representar esta última região é composto por equações diferenciais, algébricas e integrais.

As integrais presentes no balanço de massa, devem ser resolvidas simultaneamente com as equações diferenciais e algébricas. Quando este procedimento é usado, uma aproximação da fórmula de quadratura é proposta neste trabalho para representar as integrais, se o ponto de colocação para o qual as equações estão sendo calculadas for um ponto de colocação interno.

Os resultados de simulação obtidos via método de Runge Kutta e via Colocação Ortogonal, são confrontados. Quando a recirculação interna de sólidos é considerada, é

avaliado o efeito do critério de convergência usado para parar o processo iterativo, nos resultados obtidos pelos dois métodos numéricos.

O sistema de regeneração também é simulado através do uso Redes Neurais. Inicialmente os perfis de concentração e temperatura são obtidos através de Redes Neurais usando-se um algoritmo baseado na retropropagação, e em seguida, um procedimento misto é proposto, com a utilização de modelos determinísticos para representar o balanço de massa e redes neurais para representar os perfis de temperatura do gás e sólido.

No caso da rede neural de retropropagação, os perfis de temperatura e concentração são obtidos através do treinamento de redes neurais em diversas posições ao longo do leito. Este procedimento gera vários conjuntos de pesos e tendências (*bias*). Na tentativa de obter um único conjunto, capaz de prever o comportamento do sistema em qualquer posição do leito, treinou-se uma rede neural considerando-se a coordenada axial como um neurônio da camada *input*. Os resultados conseguidos e a viabilidade desta consideração são observados e analisados.

São feitas análises em relação ao método de otimização adotado na minimização dos erros. O efeito da taxa de aprendizagem e do termo do momento na velocidade de convergência também é verificado. A influência do tipo de conjunto de dados de treinamento na qualidade de predição e no tempo de processamento gasto na minimização é observada.

Um modelo híbrido com redes neurais também é desenvolvido, onde as temperaturas são previstas utilizando-se redes neurais, e as concentração, via modelos determinísticos. É feita a comparação entre os métodos de Runge-Kutta e Colocação Ortogonal, a fim de verificar qual é o mais eficiente na resolução do balanço de massa.

Os perfis de concentração e temperatura obtidos via modelos determinísticos são comparados com aqueles obtidos via rede neural, tanto para o caso da rede de retropropagação, como para o caso do modelo híbrido com redes neurais.

Capítulo 2

Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais

2.1 - Introdução

O objetivo deste trabalho, é o desenvolvimento de um *software* para a simulação do sistema de regeneração de uma unidade de craqueamento catalítico. Desenvolve-se modelos determinísticos e em seguida, utiliza-se Redes Neurais, para representar os três reatores responsáveis pela restauração do catalisador.

A descrição de uma unidade de craqueamento catalítico típica, com a apresentação dos vasos de reação de craqueamento e de oxidação do coque, será vista na secção 2.2. A secção 2.3 apresenta uma notação simplificada sobre as cinéticas de reação química adotadas para representar a oxidação do coque.

A secção 2.4 faz um levantamento bibliográfico dos principais modelos de reatores de leito fluidizado e de reatores de leito arrastado ascendente. É feito também um levantamento sobre correlações para representar perfis de porosidade axial e radial no leito. A utilização de um valor correto de porosidade é essencial na simulação de reatores tipo *riser* e *freeboard*.

Na secção 2.5 são apresentados alguns conceitos importantes sobre aplicação de Redes Neurais na modelagem e controle de processos. A secção 2.6 apresenta as conclusões deste capítulo.

2.2 - Descrição da Planta de Craqueamento Catalítico

Para melhor compreensão dos modelos desenvolvidos, a visualização do sistema físico é fundamental. O esquema global de uma unidade de craqueamento catalítico que descreve o processo total pode ser visto na Figura 2.1.

O gasóleo é vaporizado e segue para o reator de craqueamento catalítico juntamente com o catalisador restaurado proveniente do sistema de regeneração. As reações endotérmicas de craqueamento ocorrem rapidamente num reator tipo leito arrastado ascendente, gerando como subproduto o coque, que cobre os sítios ativos do sólido promovendo sua desativação.

Os vapores provenientes do reator de craqueamento seguem para uma coluna de destilação (fracionadora), enquanto o catalisador coqueado passa pelo *stripper*, onde vapor de água é injetado a fim de minimizar a quantidade de hidrocarboneto presente no sólido.

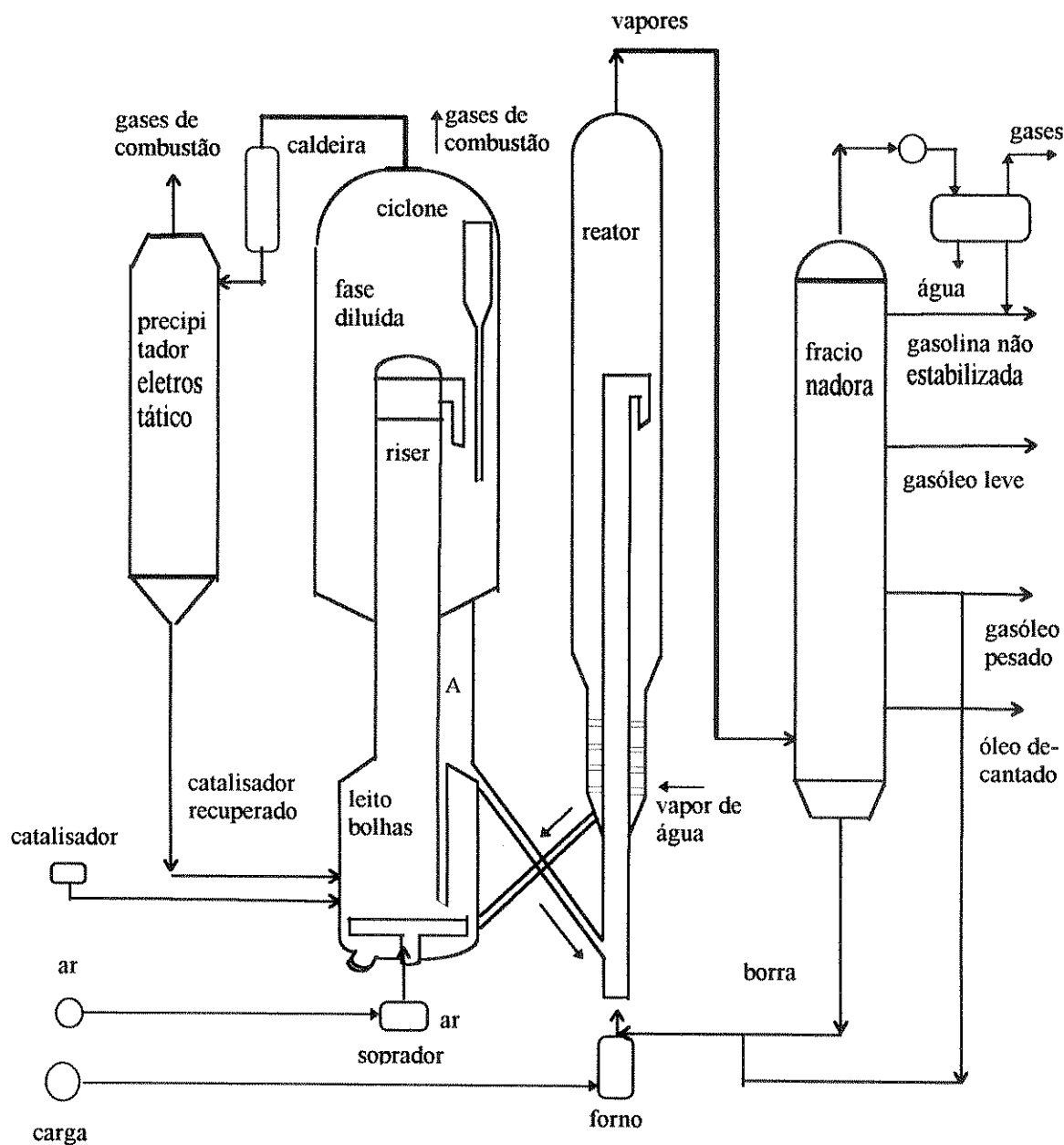


Figura 2.1: Conversor Modelo III (Kellogg)

As partículas seguem então para o regenerador de leito fluidizado, que consiste de uma região de jatos e uma região de bolhas e emulsão gás-sólido. A recuperação (regeneração) do catalisador ocorre devido a oxidação do coque na presença de oxigênio, proveniente de um fluxo de ar que atravessa a placa de orifícios fluidizando o leito.

A velocidade do gás e partículas aumenta no *riser* devido à diminuição do diâmetro do equipamento. No final deste reator parte do sólido retorna para um reservatório (reservatório A), enquanto o restante segue para o reator de fase diluída (*freeboard*). À saída deste último reator, as partículas são coletadas através de ciclones e seguem também para o reservatório A. Parte destas duas frações de sólidos recirculados retorna para o reator de leito fluidizado, enquanto o restante segue para o reator de craqueamento catalítico.

Os gases de combustão provenientes do sistema de regeneração, juntamente com uma pequena fração de partículas arrastadas, seguem para um precipitador eletrostático, e o catalisador recuperado retorna para o reator de leito fluidizado.

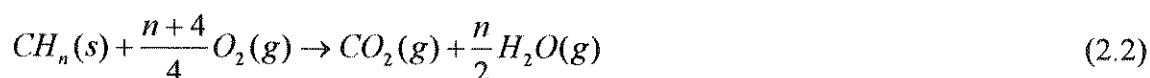
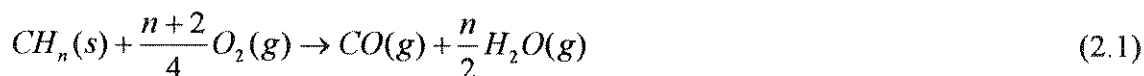
O efluente do reator de craqueamento catalítico na forma de vapor é enviado para uma coluna de destilação fracionadora, onde se separam os diversos subprodutos desejados. Parte do gasóleo pesado e a borra são recirculados e retornam para o reator de craqueamento.

Neste trabalho atenção é dada ao sistema de regeneração de partículas de catalisador, que será descrito com maiores detalhes no Capítulo 3.

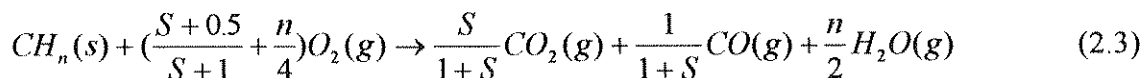
2.3 - Notação sobre as Cinéticas de Reação Química adotadas

O coque é um hidrocarboneto que se deposita na superfície do catalisador, cobrindo os sítios ativos do sólido e conseqüentemente, tornando-o inativo. A sua recuperação se dá frente à oxidação deste hidrocarboneto na presença de oxigênio a altas temperaturas.

Este hidrocarboneto é comumente representado por CH_n , onde n é um número entre 0.4 e 2.0. Baseado nesta fórmula geral, as reações de oxidação do coque podem ser expressas por:



Englobando estas duas reações, como sugere Krishna e Parkin (1985) e Moley e De Lasa (1987), tem-se:



S corresponde à razão molar entre CO_2 e CO na superfície do catalisador. Alguns trabalhos em literatura sugerem correlações para expressar este parâmetro. Errazu *et al.* (1979), Arthur (1951) e Weisz (1968) analisam a razão entre CO_2 e CO experimentalmente. Liang *et al.* (1989) e Arthur (1951) apresentam correlações que são válidas dentro de uma grande faixa de temperatura. Errazu *et al.* (1979) apresentam três diferentes expressões para diferentes faixas de temperatura, como pode ser visto a seguir:

- $T < 803 \text{ K}$

$$S = 9.53 \times 10^{-4} \times \exp(5585/T)$$

- $803 \text{ K} < T < 873 \text{ K}$

$$S = 1.1 + (T-873) \times 1.43 \times 10^{-3}$$

- $T > 873 \text{ K}$

$$S = 1.1 + (T - 873) \times 6.1 \times 10^{-3}$$

Neste trabalho, as expressões de Errazu *et al.* (1979) são utilizadas para representar S. As equações da taxa para as reações (2.1) e (2.2) podem ser expressas por:

$$-R_1 = \frac{K_1 \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc} \quad (2.4)$$

$$-R_2 = \frac{K_2 \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc} \quad (2.5)$$

onde:

K_1 = constante da taxa da reação (2.1) [$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$]

K_2 = constante da taxa da reação (2.2) [$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$]

R_1 = taxa da reação (2.1) [kmol s^{-1}]

R_2 = taxa da reação (2.2) [kmol s^{-1}]

Mc = peso molecular médio do coque [kg/kmol]

W = massa de catalisador [kg]

C_c = concentração mássica de coque [kg coque/ kg catalisador]

Y = fração molar de oxigênio

P = pressão do sistema [atm]

A equação global da taxa é obtida combinando estas 2 equações:

$$-R_c = \frac{K_c \times P \times Y \times C_c \times W}{Mc} \quad (2.6)$$

onde:

R_c = taxa de reação do coque [kmol/s]

K_c = constante da taxa global de reação [1/(atm s)]

Uma vez determinada a taxa de reação do coque, é possível, por estequiometria, determinar a taxa de consumo de oxigênio, e taxa de formação dos produtos CO , CO_2 e de formação de H_2O . Então, tem-se:

- Taxa de consumo de oxigênio:

$$-R_{O_2} = \frac{K_I \times P \times Y \times C_c \times W}{Mc},$$

com

$$K_I = \frac{(n+2) \times K_1}{4} + \frac{(n+4) \times K_2}{4}$$

onde:

R_{O_2} = taxa de consumo de oxigênio pela queima do coque [kmol/s]

K_I = constante da taxa de reação de consumo de oxigênio [1 / atm s]

- Taxa de produção de água:

$$R_{H_2O} = \frac{K_{II} \times P \times Y \times C_c \times W}{Mc},$$

com:

$$K_{II} = \frac{(K_1 + K_2) \times n}{2}$$

onde:

K_{II} = constante da taxa de reação da formação de água [1 / atm s]

R_{H_2O} = Taxa de formação de água [kmol/s]

- Taxa de produção de monóxido de carbono:

$$R_{CO} = \frac{K_1 \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc}$$

onde:

R_{CO} = taxa de formação de CO na oxidação do coque [kmol/s]

- Taxa de produção de dióxido de carbono:

$$R_{CO_2} = \frac{K_2 \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc}$$

onde:

R_{CO_2} = taxa de formação de CO_2 na oxidação do coque [kmol/s]

Todo vapor de água produzido na oxidação do coque provém do hidrocarboneto CH_n . Através do desenvolvimento apresentado acima, nota-se que a velocidade de formação de água está intimamente ligada à velocidade de oxidação do coque, uma vez que utiliza-se a taxa de combustão do coque multiplicada pelo coeficiente estequiométrico da água para representar a taxa de formação da água.

Existem indícios, no entanto, de que a velocidade de formação da água seja maior que a de oxidação do coque. Massoth (1967) foi o primeiro a reconhecer a importância deste efeito. Foi mostrado que a água, produzida através da oxidação do hidrogênio, tende a se formar mais rapidamente na reação, que o óxido de carbono produzido a partir da própria oxidação do carbono. Como a reação de formação de vapor de água também é exotérmica, a negligência desta prévia contribuição na geração total de calor poderia causar atrasos na predição de temperatura máxima do leito do reator. Neste trabalho, as equações do modelo são resolvidas numericamente, de maneira que é possível levar em consideração a composição do coque depositado e considerar a combustão heterogênea do carbono e hidrogênio separadamente. Desta forma, as equações que representam a oxidação do coque são substituídas por:

a) Oxidação Heterogênea do Carbono



A primeira reação produz CO e a segunda CO₂, e ambas seguem cinéticas de segunda ordem. Existem muitos dados cinéticos considerando o consumo total de carbono, ou seja, a soma das reações (R1) e (R2). A equação de Moley e de Lasa (1987) reportada em Faltsi-Saravelou *et al.* (1991) é utilizada. A concentração mássica do carbono é usada no lugar da concentração mássica de coque.

$$r_{car}^I = \frac{k_c \times [Ccar]^N \times [O_2]}{Mcar}$$

onde:

N = 1

[Ccar] = fração mássica de carbono [kg carbono/ kg catalisador]

[O₂] = concentração molar de oxigênio [kmol O₂ / m³]

Mcar = peso molecular de carbono [kg carbono/ kmol carbono]

k_c = constante da taxa de oxidação total de carbono $\left[\frac{m^3}{kmol O_2 \times seg} \times \left(\frac{kgcat}{kgcarb} \right)^{N-1} \right]$

r_{car}^I = taxa de reação de oxidação do carbono $\left[\frac{kmolcarb.}{kgcat \times seg} \right]$

b) Oxidação Heterogênea do Hidrogênio



A partir de parâmetros cinéticos de combustão do hidrogênio encontrados em literatura, a cinética de Wang *et al.* (1986) apresentada em Faltsi-Saravelou *et al.* (1991) foi selecionada.

$$r_5 = \frac{k_5 \times [Chid] \times [O_2]}{Mhid}$$

onde:

[Chid] = concentração mássica de hidrogênio [kg hidrog. / kg catalisador]

Mhid = peso molecular do hidrogênio [kg hidrogênio / kmol hidrogênio]

k_5 = constante da taxa de oxidação do hidrogênio $\left[\frac{m^3}{kmol \times seg} \times \left(\frac{kgcat}{kgcoque} \right)^{N-1} \right]$

r_5 = taxa de reação de oxidação do hidrogênio [kmol hidrog./kg cat x seg]

Além da oxidação heterogênea catalítica do coque, ocorrem no regenerador outros tipos de reações:

c) Oxidação Homogênea do Monóxido de Carbono em fase Gasosa



Esta reação ocorre nos espaços entre as partículas e nas fases jato e bolha. Estudos de laboratório estabelecem que a conversão de CO à CO₂ por esta reação homogênea se torna muito importante acima de 650 C (Ford *et al.*, 1977). É interessante notar que a água age cataliticamente na oxidação homogênea do CO. A equação da taxa da reação utilizada é dada por Howard *et al.* (1973).

$$r_3 = k_3 \times [O_2]^{0.5} \times [CO] \times [H_2O]^{0.5}$$

onde:

$$k_3 = \text{constante da taxa de reação} \left[\frac{\left(\frac{m^3}{kmol}\right)^{n-1}}{seg} \right]$$

$$r_3 = \text{taxa de reação de oxidação homogênea de CO} \left[\frac{kmol}{m^3 \times s} \right]$$

O fator n, apresentado na dimensão de k_3 , representa a ordem da reação.

d) Oxidação Heterogênea do Monóxido de Carbono



Parte do monóxido de carbono produzido no sítio catalítico pode ser ali mesmo oxidado. Estudos cinéticos de Tone *et al.* (1972) foram usados para representar a taxa da reação.

$$r_4 = k_4 \times [CO]$$

onde:

$$k_4 = \text{constante da taxa da reação} [1/s]$$

$$r_4 = \text{taxa da reação de oxidação catalítica de CO} \left[\frac{kmol}{m^3 \times s} \right]$$

A Tabela 2.1 apresenta as expressões das taxas para cada uma das reações consideradas.

Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial de todas as constantes da taxa foram retirados de Faltsi-Saravelou *et al.* (1991) e são mostrados na Tabela 2.2.

Tabela 2.1: Cinéticas Químicas Usadas na Simulação.

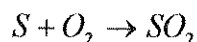
Reação	Cinética de Reação
R1 + R2	$K_{1+2}[C][O_2]$
R3	$K_3[O_2]^{0.5}[CO][H_2O]^{0.5}$
R4	$K_4[CO]$
R5	$K_5[H][O_2]$

Tabela 2.2: Parâmetros cinéticos usados na simulação.

Reação	E (kcal/mol)	$K_0 (m^3 / mol)^{(n-1)} s^{-1}$
R1 + R2	29.9	1.4×10^5
R5	37.7	3.3×10^7
R3	30.0	1.3×10^8
R4	13.8	3.5×10^3

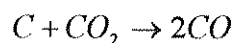
Outras reações menos importantes ainda ocorrem dentro do regenerador:

- Combustão catalítica do enxofre



Compostos sulfurados estão presentes em pequenas proporções no gasóleo que está sendo craqueado, de forma que sua oxidação não será considerada.

- Reação do carbono com dióxido de carbono



Segundo Faltsi-Saravelou *et al.* (1991) a cinética de reação do carbono com o dióxido de carbono foi investigada por Dutta *et al.* (1977). Nas faixas de temperatura de interesse, que no caso da regeneração de partículas de catalisador corresponde a temperaturas inferiores a 750 C, observou-se que a taxa desta reação é muito pequena. Também segundo Ford *et al.* (1977), estudos de laboratório verificam que ela não ocorre de forma significativa abaixo de 1300 F. Desta forma, esta reação foi inicialmente desconsiderada. No Capítulo 3, esta reação será considerada, e o seu efeito nos resultados preditos na simulação será avaliado.

Será visto nos próximos capítulos, que o termo de reação química nos balanços de massa e energia será representado por uma única variável, que levará em conta todas as reações químicas apresentadas anteriormente. Os termos que representam a variação líquida dos componentes O_2 , CO , CO_2 e H_2O podem ser expressos como:

Variação total do Oxigênio

$$r_{T_{O_2}} = 0.25 \times r_5 \times W + r_{car}^l \times W \times \frac{S+0.5}{S+1} + 0.5 \times r_4 \times (1-E) \times VE + 0.5 \times r_3 \times E \times VE$$

onde:

$r_{T_{O_2}}$ = termo que representa a variação total de oxigênio devido a todas as reações químicas consideradas [kmol/s]

E = porosidade da fase emulsão

VE = volume da emulsão [m^3]

O primeiro termo representa o consumo de oxigênio devido à oxidação do hidrogênio. O segundo, corresponde à queima do carbono. A terceira e quarta parcelas respectivamente, representam o consumo de O_2 devido a combustão do CO em fase sólida e gasosa.

Variação total da água

$$r_{T_{H_2O}} = 0.5 \times r_5 \times W$$

onde:

$r_{T_{H_2O}}$ = termo que representa a variação total da água devido a reação química de oxidação do hidrogênio [kmol/s]

Variação total do monóxido de carbono

$$r_{T_{CO}} = r_{car}^l \times W \times \frac{1}{S+1} - r_4 \times (1-E) \times VE - r_3 \times E \times VE$$

onde:

$r_{T_{CO}}$ = termo que representa a variação total do monóxido de carbono [kmol/s]

O primeiro termo representa a formação do CO devido à oxidação do carbono. A segunda e terceira parcelas correspondem o consumo de monóxido de carbono devido a oxidação em fase particulada e gasosa do CO .

Variação total do dióxido de carbono

$$r_{T_{CO_2}} = r_{car}^I \times W \times \frac{1}{S+1} + r_4 \times (1-E) \times VE + r_3 \times E \times VE$$

onde:

$r_{T_{CO_2}}$ = termo que representa a variação total do CO_2 devido à reação química [kmol/s]

O primeiro termo representa a formação do CO_2 devido à oxidação do carbono. A segunda e terceira parcelas correspondem a formação do dióxido de carbono devido a oxidação em fase particulada e gasosa do CO.

Note que r_3 e r_4 estão em $\frac{kmol}{m^3 \times s}$. Para gerar r_T em kmol/s, multiplica-se r_3 e r_4 pelo volume onde está ocorrendo a reação.

2.4 - Revisão da Literatura sobre Modelos de Regeneradores

Para o desenvolvimento do *software* que simula o sistema de regeneração, foi necessário fazer a modelagem de três tipos de reatores diferentes, cuja hidrodinâmica do sistema varia de acordo com o vaso de reação considerado.

O sistema de regeneração será visto com detalhes no Capítulo 3, por enquanto é suficiente saber que ele é composto por três vasos em série. O primeiro é um reator de leito fluidizado, composto por uma região de jatos, próxima à grade distribuidora de ar, seguida por uma região de bolhas e emulsão gás-sólido.

O catalisador parcialmente recuperado e os gases de combustão efluentes do reator de leito fluidizado seguem para um segundo vaso, o *riser*, onde a velocidade do gás e sólido aumentam devido a diminuição de diâmetro do equipamento.

Um reator de fase diluída, ou *freeboard*, é o último vaso de reação do sistema de regeneração proposto. A velocidade do gás e partículas diminui devido ao grande diâmetro deste reator.

2.4.1 - Reatores de Leito Fluidizado

Primeiramente, os reatores de leito fluidizado eram modelados como um sistema constituído de duas fases distintas: bolhas e emulsão gás-sólido. Baseado nesta teoria de duas fases, vários modelos foram propostos (Davdson e Harrison, 1963; Grace, 1984).

Uma nova contribuição foi dada por Behie e Kehoe (1973), que propuseram um modelo que distingue a região dos jatos, próxima à grade distribuidora de ar, do resto do reator (modelo *grid*).

Muitos trabalhos (Behie e Kehoe, 1973; Errazu *et al.*, 1979) provaram que, principalmente em caso de reação rápida, as conversões são maiores no modelo *grid*, porque a eficiência de contato próximo à grade é maior que no resto do reator.

De Lasa e Grace (1979) propuseram um modelo que leva em consideração a região diluída (*freeboard*) acima do leito propriamente dito.

Um levantamento bibliográfico mais detalhado sobre modelos propostos para a simulação do reator de leito fluidizado pode ser visto em Lona Batista, 1994, onde mais de 15 modelos são apresentados e comparados. As hipóteses de cada um destes modelos são descritas, e as características principais de cada uma das idealizações são confrontadas.

Geralmente, os modelos propostos usados para simular reatores de leito fluidizado apresentam solução analítica. Entretanto, quando este é o caso, muitas simplificações devem ser feitas a fim de tornar a solução do problema possível: as concentrações dos componentes na fase emulsão e as propriedades físicas do sistema são consideradas fixas ao longo do leito, assume-se também cinéticas de reação simplificadas.

Observa-se na literatura que quando um modelo *grid* convencional é resolvido de forma analítica, as equações do modelo são resolvidas de forma a gerar uma expressão, onde a concentração dos reagentes ou produtos é função do comprimento do leito de bolhas. Desta forma, consegue-se determinar concentrações somente a partir da altura de penetração dos jatos. Para posições do leito inferiores a esta altura, a determinação da concentração não é possível.

Maciel Filho e Lona Batista (1996,a) resolvem um modelo *grid* convencional do tipo proposto por Grace e de Lasa, 1978, por exemplo, de maneira analítica a fim de obter uma expressão para o perfil de concentração ao longo da região dos jatos. Um resumo deste trabalho pode ser visto no Apêndice 3.4. Pode ser observado que perfis de concentração ao longo da região *grid* são incoerentes, quando o fluxo do gás de alimentação é baseado na área dos jatos, sendo insensíveis às variações na altura do leito. Este fato mostra a necessidade do desenvolvimento de modelos mais elaborados, que permitam melhor predições.

Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991), e Ho *et al.* (1984) simularam numericamente um reator de leito fluidizado. O primeiro considera os efeitos térmicos e utiliza cinéticas detalhadas de reação de combustão do coque, com a inclusão da oxidação homogênea do monóxido de carbono. Entretanto, neste modelo, não é feita a distinção entre a região dos jatos e o resto do reator.

Ho *et al.* (1984) consideram a região dos jatos, entretanto assumem operação isotérmica. Consideram também que, logo à entrada do reator, todo gás em excesso ao necessário para manter o leito nas condições de mínima fluidização flui na forma de jatos. Esta última consideração não é compatível com observações experimentais.

Maciel Filho e Lona Batista (1996,a) desenvolvem um novo modelo *grid*, onde a região dos jatos é descrita levando em consideração observações experimentais em relação à existência da zona morta entre dois jatos adjacentes, o ângulo de expansão dos jatos, a entrada de gás e sólido no interior dos jatos e a coalescência entre os dois jatos vizinhos. O sistema de equações gerado é resolvido numericamente. A idealização deste modelo *grid* proposto, é usada na simulação do reator de leito fluidizado.

2.4.2 - Reator de Leito Arrastado Ascendente e de Fase Diluída

Muitos trabalhos de literatura modelam o leito de fluidização rápida apenas como uma unidade de transporte, e não como um reator. Trabalhos como os de Berruti e Kaloogerakis (1989), Tsuo e Gidaspow (1990) modelam a estrutura de um leito fluidizado circulante com o objetivo de se obter propriedades do leito como densidade, porosidade, velocidade superficial de sólidos e gás. Todos estes parâmetros são obtidos considerando-se temperatura constante e não existência de reações químicas. Outros trabalhos modelam o *riser* como um reator, levando em consideração perfis de temperatura e concentração dos componentes.

Devido ao comportamento hidrodinâmico do leito arrastado ascendente, caracterizado pela alta velocidade dos gases e partículas, geralmente modelos de fluxo empistonado são adotados para representar a fase gasosa e particulada.

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,a) é desenvolvido um modelo para simular o regenerador industrial tipo *riser* de craqueamento catalítico. Devido ao pequeno diâmetro das partículas de catalisador ($\cong 70$ microns) e sua alta capacidade calorífica considera-se, neste modelo, que não exista diferença significativa de temperatura entre o gás e as partículas sólidas. O comportamento hidrodinâmico do *riser*, com altas velocidades superficiais de gás e sólido, onde a velocidade superficial do gás é muito maior que a velocidade terminal da partícula, sugere fluxo empistonado para o gás e sólido, sem dispersões axiais ou radiais.

Este modelo PFR pseudo-homogêneo será visto com mais detalhes no Capítulo 3, onde será aplicado para a simulação do *riser* e também para representar o reator de fase diluída (*freeboard*).

Segundo Tsuo e Gidaspow (1992), na operação de FCC em regime diluído, o que corresponde à fração volumétrica de sólidos de aproximadamente 1%, existe o movimento de sólidos na região central e um movimento descendente de agrupamentos de partícu-

las (*clusters*), que se formam próximo à parede. Este agrupamento de partículas se comporta como uma unidade hidrodinâmica ou como uma partícula de grande diâmetro efetivo.

Em regime de leito fluidizado circulante denso, o que corresponde à fração volumétrica de sólidos de aproximadamente 10%, um regime tipo *core-annulus* ou centro-anel é obtido.

Inicialmente, sólidos e gases movem-se uniformemente em modelo de fluxo empistonado. O atrito com a parede modifica o fluxo, então a concentração de sólidos próximo à parede começa a aumentar, e as partículas começam a se mover para baixo, devido à força da gravidade. Desta forma, uma região anular forma-se próximo à parede. Como o fluxo de gás e sólido à entrada se mantém constante, a velocidade de subida das fases gasosa e particulada na região central tende a aumentar, devido à área adicional ocupada pela região anular. Baseado nesta idéia de não uniformidade na direção radial, muitos modelos vêm sendo desenvolvidos (Martin *et al.*, 1992, Arena *et al.*, 1991).

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,a), é desenvolvido também um modelo alternativo, tipo centro-anel para a simulação do regenerador de leito arrastado ascendente. Segundo este modelo assume-se que radialmente o leito seja composto por duas zonas: uma região central, caracterizada por uma suspensão gás-sólido mais diluída fluindo de forma ascendente, e uma região anular, caracterizada por um filme denso de partículas.

O *riser* então é idealizado como sendo composto de dois reatores concêntricos. Na parte central, tem-se um reator cilíndrico, e na parte externa, um reator com geometria anular. Além da geometria, o que difere cada uma das regiões do regenerador são as propriedades do leito como temperatura, concentração, porosidade, velocidade superficial de gases, etc.

Em Lona Batista (1994), pode ser vista uma análise mais detalhada sobre modelos de literatura para a representar reatores de fluidização rápida, onde destaca-se as principais hipóteses dos modelos de fluxo empistonado e modelo centro-anel apresentados.

De todos os parâmetros que afetam os perfis de concentração e temperatura dentro do *riser*, a porosidade do leito é o mais sensível. A zona de entrada do *riser* é considerada a parte mais complexa do reator, onde aparecem altas turbulências e fluxos não homogêneos. Dependendo do tipo de saída do equipamento, pode haver desaceleração das partículas. Estes dois fatores, aliados às variações na temperatura, dão origem a perfis axiais de porosidade ao longo do leito.

Na simulação de regeneradores, a utilização de dados corretos de porosidade do leito é de fundamental importância. Recentemente, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos a fim de tentar obter expressões que consigam representar a variação da porosidade em leitos de fluidização rápida nas direções axial e radial (Wong *et al.*, 1992 e

Zhang *et al.*, 1991). Estas expressões são funções de correlações empíricas, que muitas vezes reproduzem bem os resultados em apenas determinadas condições do reator, gerando imprecisões nos cálculos.

Em Lona Batista (1994) é feita uma análise destes vários trabalhos de literatura, sendo estes incorporados ao modelo PFR pseudo-homogêneo desenvolvido em Maciel Filho e Lona Batista (1994,a), a fim de se determinar o que melhor se adapta às condições de operação em escala industrial.

Conclui-se que para o caso do regenerador de FCC da Petrobrás, o modelo de Wong *et al.* (1992) é o mais adequado, gerando perfis de porosidade mais próximos daqueles existentes nos reatores industriais. De acordo com o modelo de Wong *et al.* (1992), divide-se o leito do *riser* em três secções: uma zona de aceleração das partículas, uma zona de fluxo desenvolvido e uma zona de desaceleração (para *risers* equipados com uma configuração de saída abrupta). No caso de um ângulo de saída mais suave, a zona de fluxo desenvolvido é estendida até o final.

A partir de equações de balanço de conservação de momento do gás e sólidos pode-se chegar às expressões de porosidade do leito. Um estudo detalhado deste modelo ser visto em Wong *et al.* (1992).

Devido à própria idealização do modelo centro-anel, a concentração de partículas não é a mesma em toda extensão radial. Existe uma região mais concentrada em sólidos próxima à parede do reator, onde a porosidade é menor, e uma zona de porosidade elevada no centro do reator.

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,a), para se determinar o raio da região central (r_c) e sua porosidade (E_c) ao longo do leito, utilizou-se inicialmente o modelo de Berruti e Kalogerakis (1989). De acordo com este modelo, assume-se que a porosidade da região central tenha um valor constante em todo o raio à cada altura do *riser*, e que a porosidade da região anular seja igual à porosidade nas condições de mínima fluidização.

Observações experimentais mostram que realmente a fração volumétrica de sólidos na região central praticamente não varia com a posição radial. Esta aproximação é baseada no postulado de que as partículas que atingem a região central imediatamente interagem vigorosamente, via energia de colisão, com o fluxo ascendente do centro, e são rapidamente deslocadas lateralmente em distâncias muito maiores do que aquelas típicas de mecanismos difusivos.

Partindo de equações de balanço de massa para a partícula, chega-se a uma expressão da porosidade da região central que é função do raio da região central. A porosidade média do *riser*, obtida através do modelo de Wong *et al.* (1992) pode ser correlacionada com as porosidades das regiões central e anular. Desta forma, como a porosidade de mínima fluidização pode ser facilmente calculada, é possível determinar simultaneamente o valor da porosidade da região central e o raio da região central.

Berruti e Kalogerakis (1989) afirmam que a consideração da porosidade do anel ser igual a de mínima fluidização não é muito precisa. Uma contribuição é apresentada em Maciel Filho e Lona Batista (1994,b) onde sugere-se adotar um perfil radial de porosidade para se obter a porosidade da região anular.

A equação de Zhang *et al.*, (1991), foi utilizada. Neste caso, o perfil de porosidade radial depende somente da porosidade média na secção transversal, não sendo função das condições de operação, propriedades do sólido ou diâmetro do leito.

No modelo centro-anel desenvolvido neste trabalho, considera-se que a porosidade na região anular não varie radialmente. Desta forma, assumiu-se que a porosidade no anel corresponda a uma média entre as porosidades na parede ($r = R_t$) e na posição radial igual ao raio do core ($r = r_c$).

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,b) pode ser observado que esta última maneira de se calcular as porosidade das regiões central e anular é mais coerente, e representa melhor os perfis de concentração e temperatura, sendo estes mais compatíveis com aqueles observados no sistema de regeneração industrial. No apêndice 3.5 podem ser vistos os cálculos apresentados em Maciel Filho e Lona Batista (1994,b) para a determinação do raio da região central e porosidades do centro e anel.

2.4.3 - Modelagem Heterogênea

A literatura apresenta geralmente modelos pseudo-homogêneos para simular regeneradores de partículas de catalisador. Entretanto, quando as reações ocorrem muito rapidamente e são altamente exotérmicas, pode haver alguma diferença entre as condições na superfície do sólido e no seio da solução.

Vários modelos têm sido propostos em literatura para resolver processos não catalíticos gás-sólido. Eles podem ser divididos em dois grupos: modelos homogêneos e modelos de retração do centro, que são de natureza heterogênea. O modelo homogêneo é aplicado quando a cinética química é a etapa controlante. O *sharp interface retracting core model* é utilizado quando a difusão passa a ser a etapa controladora do processo. No modelo de centro retrátil as duas etapas desempenham um papel importante. Assume-se que exista uma zona de reação de pequena espessura entre o centro que não reage e a camada de produtos.

As pequenas partículas porosas muitas vezes se aglomeram formando um grão maior (*pellet*). O *particle pellet model* assume que a reação ocorre dentro das partículas que compõe o grão.

Bondi *et al.* (1962) discutem a rápida desativação de catalisadores de $80\ \mu\text{m}$. Em um dos seus modelos assumem que existem gradientes de temperatura internos à partícula. A equação diferencial de temperatura para o sólido torna-se uma equação diferencial parcial. Entretanto, concluem que a solução mais simples, que não considera gradiente internos, é considerada adequada em vista de outras incertezas.

Em relação ao balanço de massa, consideram que a resistência difusional fora da partícula é negligenciável. Isto é justificado pois o coeficiente de difusão externo é 50 vezes maior que o interno. Na equação de temperatura, a resistência dominante é a de fora da partícula, pois agora a condutividade externa é menor que a interna.

Baseado nestas observações, Maciel Filho e Lona Batista (1995,a) desenvolveram modelos heterogêneos não levando em consideração os gradientes de temperatura internos ao catalisador. A alta condutividade térmica e pequeno diâmetro do sólido ($\cong 80\ \mu\text{m}$) suportam esta hipótese.

A pequena dimensão do catalisador e a conclusão do trabalho de Bondi *et al.* (1962) também fizeram com que se assumisse a não existência de perfis internos de concentração na partícula.

Como a resistência difusional mássica externa é bem menor que a interna, e esta última foi negligenciada, o modelo heterogêneo desenvolvido em Maciel Filho e Lona Batista (1995,a) assume que a concentração de reagentes e produtos gasosos seja a mesma no seio da solução e na partícula de catalisador.

Hughes (1984) afirma que, nas reações de regeneração de catalisadores com coque, o termo de acúmulo pode ser geralmente desprezado na equação de balanço de massa, entretanto, para o balanço de energia a situação é diferente. O termo de acúmulo no balanço de energia muitas vezes é comparável, em magnitude, ao calor de reação. Portanto, o uso de balanço térmico em estado estacionário não permite considerar o efeito térmico capacitivo do sólido.

Como o acúmulo de massa e os efeitos de difusão mássica externos e internos no catalisador não são fatores importantes, em Maciel Filho e Lona Batista (1995,a) desenvolveu-se um modelo pseudo-homogêneo em relação ao balanço de material e um modelo heterogêneo em relação ao balanço de energia. Desta forma, este modelo heterogêneo é caracterizado pelo desenvolvimento de uma equação de balanço de energia para a partícula e uma para a fase gasosa.

O efeito de se considerar a diminuição do raio da partícula devido ao consumo do reagente sólido foi avaliado no trabalho de Shettigar e Hughes (1971), onde utiliza-se um típico *retracting core model*. Assume-se que exista uma zona de reação de pequena espessura entre o centro que não reage e a camada de produtos.

Em Lona Batista (1995,b) foi desenvolvido um modelo heterogêneo de retração do centro do catalisador. Pode ser verificado que a diminuição da partícula sólida, que corresponderia ao consumo de coque, não é um parâmetro importante a ser considerado na modelagem de regeneradores industriais.

2.4.4 - Método de Colocação Ortogonal

O método de Colocação Ortogonal, introduzido por Villadsen e Stewart (1967), tem sido usado em muitos problemas de engenharia química, tais como cálculo de fatores de efetividade, análise de leito com recheio e problema de fluxo de fluido (B. A. Finlayson, 1972; B. A. Finlayson, 1975).

Em Villadsen e Stewart (1967), aplica-se o método para resolver o problema de escoamento linear de um fluido Newtoniano de densidade e viscosidades constantes através de um duto de seção quadrada. Posteriormente, Villadsen e Sorensen (1969) aplicaram o método de colocação ortogonal para a solução de equações diferenciais parabólicas, mostrando que o método é muito econômico e estável quando comparado aos métodos explícitos, tais como o método de Runge-Kutta de quarta ordem.

Finlayson (1971) resolve, pelo método de colocação ortogonal, as equações que modelam o comportamento de um reator de leito recheado. Considera-se os gradientes radiais de temperatura e concentração, tendo-se portanto um modelo bidimensional. Foi mostrado que o método de colocação ortogonal é mais rápido e preciso que o método das diferenças finitas. Vários trabalhos usaram esta técnica para a solução de modelos catalíticos de reatores de leito fixo, como apresentado em Maciel Filho (1989).

Young Sung Ghim e Ho Nam Chang (1983), aplicaram o método de colocação ortogonal para analisar um conjunto de equações diferenciais não lineares contendo cinéticas de Michaelis-Menten. A solução é expandida numa série de polinômios de interpolação de Lagrange e quadraturas de Gaus-Jacobi são usadas no cálculo do fator de efetividade. O conjunto de equações algébricas não lineares gerado pela aproximação de colocação é resolvido pelo método iterativo de Gaus-Siedel. Conclui-se do trabalho, que o método de colocação ortogonal é mais eficiente que o método de Runge-Kutta para a resolução deste problema de valor de contorno.

Neste trabalho, o sistema de equações gerado da modelagem dos vasos de reação consiste de equações diferenciais, integrais e equações algébricas. Inicialmente o método de Runge-Kutta de quarta ordem é utilizado para resolver as equações diferenciais, juntamente com a Regra dos Trapézios, para representar as integrais.

Em seguida, o sistema de equações integro-diferenciais será resolvido pelo método de Colocação Ortogonal. As equações são resolvidas após a discretização das equações

diferenciais e a aplicação de quadratura para representar as integrais. Os resultados obtidos dos dois métodos numéricos serão comparados.

Observa-se da literatura que, o método de colocação ortogonal não é geralmente usado para resolver simultaneamente equações diferenciais e integrais. Um exemplo disto, é o cálculo do fator de efetividade, que é feito somente após a resolução de um sistema de equações diferenciais. Neste trabalho, equações diferenciais e integrais devem ser resolvidas simultaneamente. É proposto um procedimento para o cálculo das integrais por quadratura em pontos de colocação internos. Esta metodologia é apresentada com detalhes no Capítulo 5.

2.5 - Conceitos Fundamentais

No desenvolvimento do *software* para a simulação do sistema de regeneração de catalisador, são usados modelos determinísticos e redes neurais para a simulação de cada um dos tipos de reatores apresentados anteriormente.

Na simulação do sistema de regeneração aplicando-se Redes Neurais, obtém-se perfis de concentração e temperatura ao longo dos leitos. Um método combinado, usando Colocação Ortogonal para a resolução do balanço de massa e Redes Neurais para predição dos perfis de temperatura do gás e sólido é proposto e desenvolvido neste trabalho, caracterizando um modelo híbrido com Redes Neurais.

Alguns conceitos importantes que serão usados posteriormente, no desenvolvimento das Redes Neurais são agora apresentados.

2.5.1 - Redes Neurais

A aplicação de redes neurais na modelagem e controle de processos vem aumentando muito nos últimos anos. Ela é especialmente útil na modelagem de equipamentos, quando o sistema é muito complexo e apresenta incertezas em relação à fluidinâmica do processo, cinética ou parâmetros do modelo. O uso de redes neurais também torna-se interessante quando o tempo de processamento gasto para a simulação através de modelos determinísticos é elevado.

Uma rede neural típica apresenta três camadas de neurônios (*input*, *hidden* e *output*), os quais podem ser interligados na forma *feedforward* ou recorrente (*feedback*). Alterações nestas estruturas podem haver, e a camada intermediária (*hidden*) pode também ser formada por mais de uma camada de neurônios.

Uma das maiores vantagens das redes neurais é que elas tem a capacidade de aprender através de um conjunto relativamente limitado de dados. Se um conjunto de

dados entrada-saída é apresentado à rede, ela é capaz de aprender a lei de formação que relaciona estes dados. A partir daí, se uma dada entrada é fornecida, a rede gera automaticamente uma saída.

Este aprendizado da rede é conseguido através da determinação de pesos para cada uma das conexões que ligam os neurônios. Quando a rede é do tipo retropropagação (*backpropagation*), estes pesos podem ser ajustados através da minimização do erro quadrado entre as saídas calculadas pela rede e as saídas desejadas.

Diversos métodos de otimização podem ser usados para a minimização dos erros, entre eles o método gradiente, gradiente conjugado, quasi-Newton, etc. É mostrado na literatura que a velocidade de convergência, ou seja, o número de iterações requeridas para o aprendizado é extremamente dependente do tipo de método de otimização empregado (Karin e Rivera, 1992).

De acordo com Hecht-Nielsen (1988), em 1987 existiam aproximadamente 50 tipos diferentes de redes neurais sendo estudadas e/ou utilizadas em aplicações. Algumas das redes mais comuns são: rede de ressonância adaptativa (Carpenter e Grossberg, 1987; Grossberg, 1986), retropropagação (Werbos, 1974; Rumelhart e McClelland, 1986), memória associativa bidirecional (Kosko, 1987), *counterpropagation* (Hecht-Nielsen, 1987) e *neocognitron* (Fukushima e Miyake, 1984).

Neste trabalho, aplica-se redes neurais para a simulação completa dos três vasos de regeneração (reator de leito fluidizado, leito arrastado ascendente e de fase diluída), como pode ser visto no Capítulo 6. O conjunto de dados entrada-saída utilizado é o gerado pelo método determinístico heterogêneo que considera a recirculação de sólidos.

Quando a rede *feedforward* é utilizada e o método gradiente é empregado, a saída da camada *hidden* calculado (O_j) pode ser obtido através das entradas dadas à rede e uma função sigma. Então:

$$O_j = \sigma(S_j) = \frac{1}{1 + e^{-S_j}}$$

onde:

$$S_j = \sum_{i=1}^N w_{ij} x_i + w_{N+1,j}$$

onde:

x = entradas

w = pesos

S_j = o somatório das entradas da camada intermediária

De forma análoga, a saída da camada *output* (O_k) pode ser calculada a partir de:

$$O_k = \frac{1}{1 + e^{-S_k}}$$

sendo:

$$S_k = \sum_{j=1}^M w_{jk} O_j + w_{M+1k}$$

onde:

S_k = o somatório das entradas da camada *output*

Dado R conjuntos de dados entrada-saída, o erro quadrado médio que deve ser minimizado pode ser representado por:

$$E = \sum_{m=1}^R \sum_{k=1}^P (y_k^{(m)} - O_k^{(m)})^2$$

onde:

$y_k^{(m)}$ = saída desejada do neurônio k para o conjunto m de dado entrada-saída.

Quando o método gradiente é usado, para minimizar o erro com relação ao peso, deve-se calcular o gradiente do erro. Os pesos podem ser calculados então a partir de:

$$w_{uv}^{(m)} = w_{uv}^{(m-1)} + \Delta w_{uv}^{(m)}$$

com

$$\Delta w_{uv}^{(m)} \propto - \frac{\partial E}{\partial w_{uv}^{(m)}}$$

No ajuste dos pesos, primeiro os pesos entre as camadas *hidden* e *output* são ajustados, e então os pesos entre os a camada *hidden* e *input* são calculados.

Como mencionado anteriormente, as redes neurais podem também ser utilizadas para representar cinéticas de reação ou parâmetros do modelo, quando estes não são bem representados através de correlações. Neste caso, utiliza-se a rede neural combinada às equações do modelo determinístico. Tem-se então um modelo híbrido com redes neurais. Um exemplo desta aplicação pode ser visto em Dimitris e Lyle (1992), onde as equações de balanço de material e energia para um biorreator são calculadas simultaneamente com a taxa de reação obtida através do uso de redes neurais.

Na simulação do sistema de regeneração apresentado anteriormente, alguns parâmetros do modelo são de difícil quantificação. Dados de tempo de residência da partícula no interior do reator e dados de transferência de calor e área interfacial entre as fases gás e sólido são difíceis de se obter através de correlação, ou ainda os valores não são completamente confiáveis. A área interfacial gás-sólido é função do tipo de reator, e portanto estes dados foram considerados parâmetros de ajuste nos modelos determinísticos. Todos estes parâmetros estão presentes nas equações de balanço de energia da fase gasosa e particulada.

Desta forma, neste trabalho, serão utilizados também modelos híbridos com redes neurais para a simulação do sistema de regeneração, como será visto no Capítulo 6. As equações de balanço de massa são resolvidas através de modelos determinísticos e as equações de balanço de energia são resolvidas pela aplicação de redes neurais.

2.6 - Conclusões

Neste capítulo, foi apresentado o esquema global da unidade de craqueamento catalítico. Expressões para as cinéticas de reação consideradas na oxidação do coque também foram apresentadas.

Durante o levantamento bibliográfico sobre modelos propostos para a simulação de reatores de leito fluidizado, foi observado que modelos que distinguem a região dos jatos do resto do reator são mais precisos que os modelos de duas regiões.

Dentre os modelos *grids*, foi destacado aquele proposto por Maciel Filho e Lona Batista (1996,a), onde observações experimentais, em relação ao ângulo de expansão dos jatos e a existência de uma zona morta, foram levadas em consideração para modelar a região próxima à grade distribuidora de ar.

Foi feito um levantamento sobre modelos usados na simulação de reatores tipo *riser* e *freeboard*. Dentre eles pode-se destacar modelos PFR e modelos centro-anel. Algumas correlações para a determinação de perfis de porosidade foram comparadas e modelos heterogêneos, que fazem distinção entre as condições na fase sólida e gasosa, foram também abordados.

Alguns conceitos importantes, que serão usados posteriormente, no desenvolvimento das Redes Neurais foram também apresentados neste capítulo.

Capítulo 3

Modelagem Determinística do Sistema de Regeneração

3.1 - Introdução

Neste Capítulo, são desenvolvidos modelos para a simulação de um sistema de regeneração de partículas que é composto por três reatores em série: o primeiro é um reator de leito fluidizado, seguido por um reator de leito arrastado ascendente e por um reator de fase diluída.

Neste Capítulo 3, assume-se que não exista a recirculação interna de sólidos no interior dos reatores, e no Capítulo 4, este fluxo de catalisador é considerado. Na recirculação, parte das partículas que deixam o *riser* retornam para o reator de leito fluidizado, enquanto o restante segue para o *freeboard*. A recirculação ocorre também no *freeboard*, pois parte do catalisador regenerado, que deixa este último vaso de regeneração, retorna para o reator de craqueamento, e parte é enviada novamente para o combustor inferior. A descrição do sistema de regeneração encontra-se na secção 3.2

A secção 3.3 apresenta os modelos usados na simulação do sistema de regeneração. Para o reator de leito fluidizado é desenvolvido um modelo *grid* que leva em consideração observações experimentais em relação a região dos jatos. Modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos são propostos. Desenvolve-se também para este reator um modelo de duas regiões.

Para o *riser*, desenvolvem-se modelos tipo PFR pseudo-homogêneo e heterogêneo. É também proposto um modelo centro-anel, onde assume-se variações na direção radial.

Quando se considera a recirculação de sólidos, um método iterativo para a resolução das equações do modelo é proposto, pois neste caso, não se tem um problema de valor inicial. Este método é apresentado no Capítulo 4. São desenvolvidos também modelos PFR pseudo homogêneos e heterogêneos para a simulação do *freeboard*.

Na secção 3.3.7, será considerada mais uma reação química, além das apresentadas no Capítulo 2. Assume-se que, no sistema de regeneração, esteja ocorrendo a reação do carbono em atmosfera de dióxido de carbono para a formação de CO. O efeito desta nova reação química, nos resultados obtidos de simulação será avaliado.

As conclusões deste capítulo encontram-se na secção 3.4

3.2 - Descrição do sistema de regeneração

O sistema de regeneração da unidade de craqueamento catalítico da Petrobrás compreende basicamente três vasos de reação. O primeiro deles é um reator de leito fluidizado, seguido por reator de leito arrastado ascendente e um reator de fase diluída.

O catalisador coqueado, proveniente do reator de craqueamento, é alimentado no primeiro vaso de reação. Ar de combustão à alta temperatura é também alimentado no reator de leito fluidizado através da grade distribuidora de ar que se encontra na base do regenerador.

O ar entra na forma de jatos penetrando até uma certa altura do leito, denominada altura de penetração dos jatos. Esta região inicial é denominada zona *grid*, e é composta por jatos de ar e uma emulsão gás-sólido com porosidade igual à porosidade de mínima fluidização.

Após a fase *grid*, tem-se a região de bolhas e emulsão gás sólido. A quantidade de ar que flui na fase emulsão é a necessária para manter o leito nas condições de mínima fluidização. O restante atravessa o leito na forma de bolhas. À medida que o ar ascende, o oxigênio é transferido da fase diluída para a emulsão.

Após o reator de leito fluidizado, existe uma redução no diâmetro do equipamento, resultando num aumento na velocidade do gás e sólido. Nesta região tem-se o *riser*, que é um reator de leito arrastado ascendente ou de fluidização rápida. Este regenerador é caracterizado pela alta porosidade do leito, sendo a fração volumétrica de sólidos nesta região pequena. A diminuição no diâmetro do equipamento favorece o transporte pneumático das partículas, reduzindo o tempo de residência do sólido no reator.

As partículas e gases que deixam o *riser* são enviadas para um terceiro vaso de reação, o reator de fase diluída ou *freeboard*. Nesta região, tem-se uma expansão no diâmetro do equipamento, desacelerando os gases e os sólidos. A porosidade nesta região é ainda mais elevada que no *riser*.

O catalisador restaurado via este processo de oxidação do coque retorna ao reator de craqueamento catalítico, fechando o ciclo.

Vários modelos determinísticos foram desenvolvidos para simular este sistema de regeneração, composto por estes três reatores. Inicialmente, a modelagem de cada equipamento é feita assumindo-se que não exista recirculação de sólidos no interior do reator.

A secção 3.3 apresenta, de uma maneira concisa, mais de um tipo de modelo para cada um dos regeneradores. No Capítulo 4, adota-se o modelo mais adequado para cada

um dos reatores na simulação do sistema global de regeneração. Entretanto, é possível combinar de uma outra maneira os vários tipos de modelos apresentados na secção 3.3. Esta mesma característica de escolha entre várias idealizações também é encontrada nos simuladores industriais.

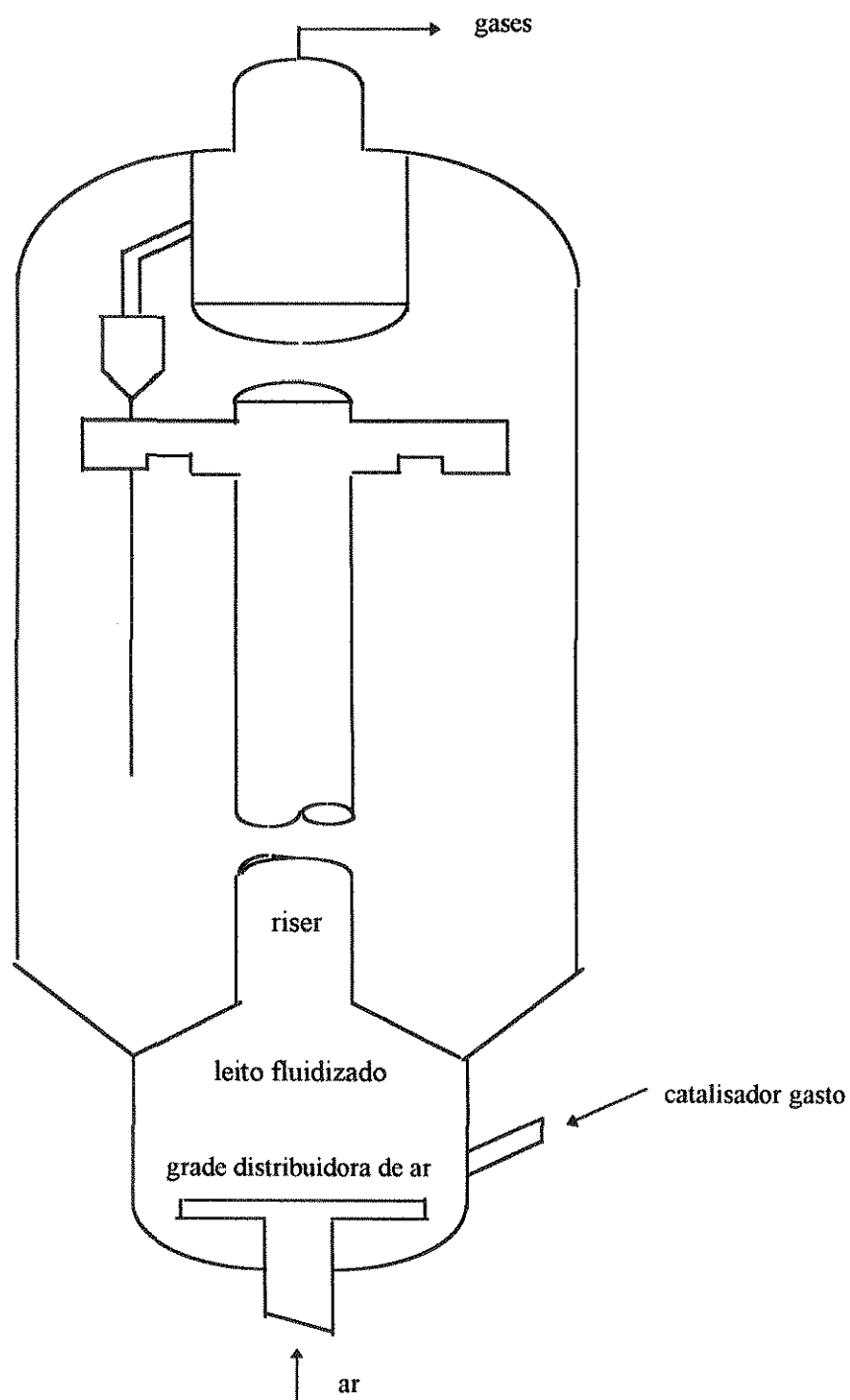


Figura 3.1 Descrição do Sistema de Regeneração

Os simuladores industriais são capazes de prever com bastante precisão o comportamento de vários tipos de equipamentos, entretanto as idealizações para reatores químicos não são totalmente satisfatórias. É possível incorporar nos simuladores industriais outros tipos de modelos. Como será visto no Capítulo 7, é possível obter um simulador específico para indústrias petroquímicas bastante poderoso, se os modelos para os reatores desenvolvidos neste trabalho forem incorporados nos simuladores já existentes. Desta forma, é adequado apresentar todos os modelos desenvolvidos para cada um dos regeneradores a serem simulados.

3.3 - Desenvolvimento de *Software* para o sistema de regeneração desconsiderando a recirculação de sólidos

Para o sistema de regeneração, são propostos vários modelos. Primeiramente modelos pseudo homogêneos são assumidos. Nos modelos pseudo-homogêneos assume-se que as concentrações e temperaturas sejam as mesmas tanto na fase gasosa como na fase particulada. A partícula é considerada somente pelo termo de porosidade do leito.

Em seguida, modelos heterogêneos são desenvolvidos a fim de levar em consideração gradientes de temperatura entre o gás e sólido.

Para o regenerador de leito fluidizado são considerados modelos de duas regiões, onde assume-se que todo o leito é composto por bolhas e emulsão gás sólido. Em seguida, um novo modelo *grid* é proposto, onde a região próxima à grade distribuidora de ar é distinguida em relação ao restante do reator. Neste modelo, a região dos jatos foi descrita levando em consideração observações experimentais em relação à existência da zona morta entre dois jatos adjacentes, o ângulo de expansão dos jatos, à entrada de gás e sólido no interior dos jatos e à coalescência entre jatos vizinhos.

Em relação ao regenerador de leito arrastado ascendente são desenvolvidos um modelo de fluxo empistonado, e em seguida um modelo centro-anel, a fim de levar em consideração a distribuição radial não homogênea das partículas.

A seguir serão apresentados os modelos desenvolvidos para a simulação do reator de leito fluidizado e do reator de leito arrastado ascendente.

3.3.1- Modelo *grid* pseudo-homogêneo para simulação do regenerador de leito fluidizado.

O entendimento do fenômeno do jato é essencial para a modelagem de leitos fluidizados. O modelo *grid* convencional considera uma interface entre o jato e emulsão, através do qual ocorre troca de gás. Este modelo assume que o gás injetado num leito fluidizado se comporta como um gás injetado num líquido. Observações experimentais

mostram que este fato não é verdadeiro, de maneira que no novo modelo *grid* proposto, muitas hipóteses simplificadoras usadas anteriormente serão removidas.

As seguintes considerações são feitas no novo modelo *grid*:

a) Na direção vertical, a partir do distribuidor de ar, existem duas regiões: região dos jatos e região de bolhas, sendo a primeira dividida em zona morta e zona de mistura perfeita.

b) O gás entra no reator como jato e percorre uma distância h_j . Sua forma é cônica devido ao ângulo de expansão dos jatos (ver Figura 3.2). A zona do leito acima de h_j chama-se região de bolhas e é resolvida de acordo com a teoria das duas fases.

c) A coalescência dos jatos vizinhos ocorre a uma distância h_{zm} , causada pelo ângulo de expansão dos jatos. A parte do leito abaixo de h_{zm} é chamada de zona morta, a qual é formada por duas fases: *grid* e jatos, onde não ocorrem reações químicas. A parte do leito entre h_j e h_{zm} é denominada zona de mistura perfeita, que é constituída somente de uma emulsão gás-sólido com porosidade igual a de mínima fluidização.

d) Não existe região diluída (*freeboard*) devido à região das bolhas ser seguida pelo regenerador de leito arrastado ascendente.

e) Reações homogêneas em fase gasosa de oxidação do CO ocorrem nas fases bolha e emulsão. As reações heterogêneas como a oxidação do carbono, hidrogênio e CO ocorrem somente na fase emulsão. O efeito de cada uma das reações nos valores de concentração podem ser vistos em Maciel Filho e Lona Batista (1994,g).

f) O reator de leito fluidizado é adiabático. Um modelo pseudo-homogêneo (para descrever a transferência de calor) é usado para as regiões de bolha e de mistura perfeita. Na região das bolhas, o gradiente de temperatura entre as fases bolha e emulsão pode ser negligenciado em vista da alta capacidade calorífica da fase emulsão.

O sistema de regeneração é revestido por um material isolante, a fim de evitar a troca de calor com o ambiente. O isolamento não é perfeito, e segundo dados industriais da Petrobrás, cerca de 10% do calor é perdido. Entretanto, sistema adiabático é considerado.

A variação do grau de agitação das partículas com o comprimento e a existência da zona morta, além do efeito da coalescência dos jatos vizinhos observados experimentalmente, são previstos no modelo através da hipótese "a" e "c" respectivamente.

O ângulo de expansão dos jatos e a entrada de sólidos e gás no interior deles revelam que a interface entre os jatos e a emulsão não é muito bem definida. A existência da zona de mistura perfeita leva isto em consideração, além de prever uma maior eficiência de contato próxima à grade distribuidora de ar.

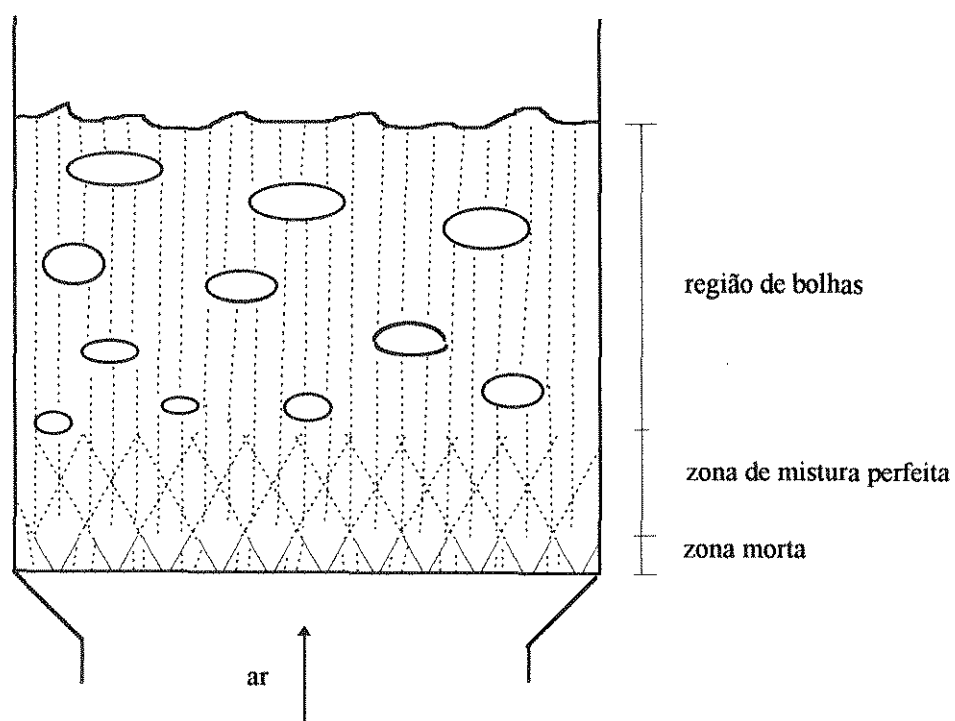


Figura 3.2: Esquema do Leito Fluidizado Proposto

Para simular o regenerador as seguintes espécies químicas foram consideradas: componente gasoso O_2 , CO , CO_2 e H_2O , e componentes sólidos carbono e hidrogênio. As seguintes equações de balanço são formuladas para o i^{th} componente gasoso:

- Zona morta ($0 \leq x \leq h_{zm}$)

Concentração e temperatura não variam.

- Zona de mistura perfeita ($h_{zm} < x \leq h_j$)

componente gasoso i

$$\frac{F_t R}{P} (T_{ZM} C_{ZM,i} - T_{FMZ} C_{FMZ,i}) = \sum_k K_{FMZ,k} \quad (3.1)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$V_s (Cc_{ZM} - Cc_{FMZ}) = K_{car,FMZ} PM_{car} \quad (3.2)$$

balanço de hidrogênio

$$V_s (Ch_{ZM} - Ch_{FMZ}) = K_{hid,FMZ} PM_{hid} \quad (3.3)$$

balanço térmico

$$V_g C_{p_g} (T_{FMZ} - T_{ZM,g}) + V_s C_{p_s} (T_{FMZ} - T_{ZM,s}) = \sum_k (-\Delta H_{R,k}) K_{FMZ,k} \quad (3.4)$$

- Região de bolhas ($h_j < x \leq H$)

componente gasoso i:

balanço nas bolhas

$$\frac{dC_{B,i}}{dx} = -\frac{K_{be}}{U_B} (C_{B,i} - C_{E,i}) + \frac{\sum_k K'_{B,k}}{U_B} \quad (3.5)$$

balanço na emulsão

$$\sum_k K_{E_k} = \frac{F_E R}{P} (T_{FMZ} C_{FMZ,i} - T_D C_{E,i}) + \frac{F_B K_{be} R T_D}{U_B P} \int_{h_j}^H (C_{B,i} - C_{E,i}) dx \quad (3.6)$$

componente sólido:

balanço de carbono

$$V_s (C_{c_{FMZ}} - C_{c_E}) = K_{car,E} PM_{car} \quad (3.7)$$

balanço de hidrogênio

$$V_s (Ch_{FMZ} - Ch_E) = K_{hid,E} PM_{hid} \quad (3.8)$$

balanço térmico:

$$(V_g C_{p_g} + V_s C_{p_s}) (T_D - T_{FMZ}) = \sum_k K_{D_k} (-\Delta H_{R,k}) \quad (3.9)$$

onde:

h_{zm} = altura da zona morta

h_j = altura de penetração dos jatos

H = altura do reator de leito fluidizado

R = constante dos gases

P = pressão [atm]

F_t = vazão molar total de ar [kmol/s]

T = temperatura [K]

C = concentração molar do gás [kmol/m³]

C_c = concentração mássica do carbono [kg carb./ kg catalisador]

C_h = concentração mássica do hidrogênio [kg hidrog./ kg catalisador]

PM = peso molecular [kg/kmol]

U_B = velocidade superficial das bolhas [m/s]

K_{be} = coeficiente de transferência de massa entre as fases bolhas e emulsão [1/s]

V_s = vazão mássica de catalisador [kg/s]

C_p = calor específico [kJ/ kg K]

ΔH_R = calor de reação [kJ/kmol]

K = grupo que representa a variação total do componente considerado devido a reações químicas [kmol/s]. Análogo ao parâmetro r_T apresentado no Capítulo 2.

K' = grupo que representa a variação total do componente considerado devido a reações químicas [$\text{kmol m}^3/\text{s}$]

índices:

B = bolhas

car = carbono

E = emulsão

D = fase densa (bolhas+emulsão)

FMZ = zona de mistura perfeita

g = gás

hid = hidrogênio

i = componente i gasoso

k = reação k

s = sólido

t = total

ZM = zona morta

No Apêndice 3.2 podem ser vistos os desenvolvimentos das correlações usadas para representar os parâmetros das equações de balanço, como coeficiente de transferência de massa entre fases, velocidade das bolhas, etc. As expressões de calor de reação e específico do gás e sólido podem ser vistas no Apêndice 3.1.

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,c), são mostrados os problemas encontrados nos modelos *grids* convencionas. Estes modelos consideram diâmetro dos jatos constantes e iguais ao diâmetro do orifício da grade distribuidora de ar, além de considerar que a troca de massa entre os jatos e a fase *grid* ocorra na interface através de um coeficiente de transferência de massa.

É observado de literatura que muitos modelos *grids* convencionais são resolvidos analiticamente. Quando isto acontece, obtém-se uma expressão que correlaciona a concentração dos componentes em função da altura do leito. Entretanto, o primeiro valor de concentração que se pode obter através desta expressão, corresponde à coordenada axial igual à altura de penetração dos jatos. Antes disto, na região dos jatos, os perfis de concentração não podem ser obtidos.

A fim de se obter perfis de concentração na fase jato, em Maciel Filho e Lona Batista (1996,a), as equações do modelo *grid* convencional foram resolvidas analiticamente, mas de forma a se obter também uma expressão que correlacionasse a concentração dos componentes com a altura dos jatos. Foi observado que os perfis de concentração obtidos nesta região eram incoerentes, sendo insensíveis às variações da altura do leito. Esta análise encontra-se também no apêndice 3.4. Frente a estas inadequações dos modelos *grids* convencionais é que foi desenvolvida esta nova proposta apresentada na seção 3.3.1 para a modelagem de reatores de leito fluidizado considerando a zona dos jatos.

Antes de se chegar a esta forma final do modelo *grid* proposto nesta secção, muitas outros modelos foram sugeridos para simular a região dos jatos, como pode ser visto em Lona Batista (1994). São propostas quatro idealizações diferentes que levam em consideração respectivamente a variação do grau de agitação das partículas, da fração volumétrica ocupada pelos jatos, da porosidade da zona *grid*, e da vazão de gás nas zonas jato e *grid* ao longo da altura dos jatos.

Apesar destas quatro propostas apresentarem hipóteses coerentes com observações experimentais, a quantificação da variação de cada um destes quatro parâmetros ao longo da coordenada axial não é exata, de forma que o modelo *grid* proposto no início desta secção foi o escolhido para a simulação do reator de leito fluidizado, quando se quer fazer distinção entre as fases jatos e região de bolhas.

Uma outra maneira mais simplificada para se modelar o reator de leito fluidizado seria considerar que ao longo de toda a altura do leito só exista bolhas e emulsão gás-sólido. Este modelo é baseado na teoria das duas fases, e será visto na próxima secção.

3.3.2- Modelo de duas regiões pseudo-homogêneo para simulação do re- generator de leito fluidizado.

Quando o modelo de duas regiões é adotado, a região dos jatos não é considerada. As hipóteses do modelo para representar o leito são as mesmas adotadas para representar o leito de bolhas no modelo *grid* da secção anterior. Ou seja, utiliza-se a teoria das duas fases, cujas hipóteses podem ser vistas a seguir:

- a) O leito é constituído por uma região de fase densa, que é formada por duas fases: fase bolha e fase emulsão gás-sólido.
- b) O gás, excedente ao necessário para manter o leito de partículas em fluidização incipiente, ascende sob a forma de bolhas.
- c) Ambas as fases são perfeitamente misturadas na direção radial. Os efeitos de dispersão nas direções radial, axial e angular são desprezíveis.
- d) A quantidade de catalisador nas bolhas é desprezível, portanto não são consideradas reações químicas em fase sólida em seu interior.
- e) O fluxo de gás que passa através das bolhas é do tipo empistonado e considera-se que a emulsão é perfeitamente agitada.
- f) A transferência de massa entre as fases ocorre através da área interfacial, sendo representada pelo coeficiente de transferência de massa dado por Kunni e Levenspiel (1968),

que considera que esta transferência ocorra em duas etapas: das bolhas para as nuvens e daí para a emulsão.

Então o balanço de material é representado pelas equações de (3.5) à (3.8). O subscrito *FMZ* (zona de mistura perfeita) é trocado por 0, a fim de assumir as condições de alimentação, e o índice *hj* (altura de penetração dos jatos) da integral é também trocado por 0. O balanço térmico para o modelo de duas regiões fica:

$$V_g C_{p_g} (T_D - T_{0,g}) + V_s C_{p_s} (T_D - T_{0,s}) = \sum_k (-\Delta H_{R,k}) K_{D_k} \quad (3.10)$$

Os modelos apresentados até este momento para a simulação do reator de leito fluidizado, assumem que não existem diferenças de temperatura entre as fases gasosa e particulada. Entretanto quando as reações ocorrem rapidamente e são altamente exotérmicas (que é o caso da regeneração de catalisador neste tipo de vaso de reação), pode haver diferenças entre as temperaturas do gás e sólido.

Dos modelos desenvolvidos anteriormente para representar o reator de leito fluidizado, o que é mais adequado e coerente em relação ao sistema físico que se está simulando, é o modelo *grid* proposto na secção 3.3.1. Este modelo é então evoluído, a fim de levar em conta as diferenças de temperatura entre o gás e catalisador. Este modelo *grid* heterogêneo é visto na próxima secção.

3.3.3- Modelo *grid* heterogêneo para a simulação do regenerador de leito fluidizado.

Como visto anteriormente, nas reações de craqueamento catalítico existe a formação de coque na superfície do catalisador. A formação deste subproduto indesejável faz com que o diâmetro das partículas sólidas aumentem.

Durante a regeneração do catalisador, este hidrocarboneto vai sendo consumido, de forma que o raio do sólido vai diminuindo ao longo do comprimento do leito.

Em Maciel Filho e Lona Batista (1995,b) é desenvolvido um modelo heterogêneo que considera a retração do catalisador e a variação do diâmetro da partícula. Este modelo é baseado no modelo de Shettigar e Hughes (1971), entretanto é adicionado também um balanço de energia para a fase gasosa, pois no caso de regeneradores industriais a temperatura do gás varia rapidamente com o comprimento do reator.

Assume-se que a reação esteja ocorrendo numa estreita camada da partícula, que corresponde a camada de coque depositado na superfície do catalisador. Neste modelo é considerada uma equação da taxa da diminuição do diâmetro da partícula, uma vez que a

equação de balanço de massa na fase particulada é função da velocidade com que o raio do sólido varia.

A equação diferencial do raio da partícula em relação ao comprimento do leito é função de parâmetros como número de Sherwood modificado, difusividade mássica específica, etc.

A aplicação deste modelo de retração do catalisador para o reator de leito fluidizado que está sendo simulado mostrou que a diminuição do diâmetro das partículas de catalisador não é um fenômeno importante a ser considerado na simulação de regeneradores industriais.

Esta conclusão pode ser obtida através de um estudo de sensibilidade paramétrica em parâmetros como número de Sherwood modificado e difusividade mássica específica. É observado que para as condições de operação e dimensões do regenerador industrial, a variação do raio da partícula é insensível a variações da altura do leito, independente dos valores de Sherwood e difusividade adotados.

O desenvolvimento e conclusões sobre o modelo de uma forma mais detalhada podem ser vistos em Maciel Filho e Lona Batista (1995,b) e no Apêndice 3.3.

Uma vez que a diminuição do diâmetro do catalisador não constitui num parâmetro relevante a ser considerado na modelagem, foi proposto um outro modelo heterogêneo para a simulação do reator de leito fluidizado. Este modelo considera que a reação química esteja ocorrendo em toda dimensão do catalisador, e que não existe diminuição no raio da partícula. As hipóteses principais deste modelo heterogêneo são:

- 1) Assume-se reações de oxidação do coque (C e H) e oxidação homogênea e heterogênea do CO. Os dados cinéticos estão em Faltsi-Saravelou e Vassalos (1991).
- 2) As temperaturas das fases gasosa e particulada são diferentes, e no leito fluidizado, a temperatura do gás na emulsão é igual à temperatura do gás das bolhas.
- 3) Em relação ao balanço de massa, considera-se que a resistência difusional fora da partícula é negligenciável, pois o coeficiente de difusão externo é muito maior que o interno (Bondi *et al.*, 1962), então, assume-se que a concentração dos componentes à superfície do sólido seja igual a do seio da solução.
- 4) Devido à alta condutividade térmica e pequeno diâmetro, assume-se que não existam gradientes de temperatura e concentração dentro da partícula.
- 5) O termo de acúmulo é desprezado na equação de balanço de massa, entretanto é levado em consideração para o balanço de energia, a fim de considerar o efeito térmico capacitivo do sólido.

6) Como acúmulo de massa e efeitos de difusão mássica externos e internos no catalisador não são fatores importantes, será adotado modelo pseudo-homogêneo em relação ao balanço de material.

Baseado nestas hipóteses, as equações de balanço de massa e energia para o modelo *grid* heterogêneo são:

Balanço de material:

- Zona de mistura perfeita ($0 < x \leq h_j$)

componente gasoso i

$$\frac{F_t R}{P} (T_0 C_{0,i} - T_{FMZ} C_{FMZ,i}) = \sum_k K_{FMZ_k} \quad (3.11)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$V_s (C c_0 - C c_{FMZ}) = K_{car,ZMP} PM_{car} \quad (3.12)$$

balanço de hidrogênio

$$V_s (C h_0 - C h_{FMZ}) = K_{hid,FMZ} PM_{hid} \quad (3.13)$$

- Região de bolhas ($h_j < x \leq H$)

componente gasoso i:

Balanço nas bolhas

$$\frac{dC_{B,i}}{dx} = -\frac{K_{be}}{U_B} (C_{B,i} - C_{E,i}) + \frac{\sum_k K'_{B_k}}{U_B} \quad (3.14)$$

Balanco na emulsão

$$\sum_k K_{E_k} = \frac{F_E R}{P} (T_{FMZ} C_{FMZ,i} - T_D C_{E,i}) + \frac{F_B K_{be} R T_D}{U_B P} \int_{h_j}^H (C_{B,i} - C_{E,i}) dx \quad (3.15)$$

componente sólido:

balanco de carbono

$$V_s (C_{c_{FMZ}} - C_{c_E}) = K_{car,E} PM_{car} \quad (3.16)$$

balanco de hidrogênio

$$V_s (Ch_{FMZ} - Ch_E) = K_{hid,E} PM_{hid} \quad (3.17)$$

Balanco de Energia

• Fase sólida

$$\rho_s C_{p_s} v_s \frac{dT_s}{dx} = \sum_m K_{het_m}^{II} (-\Delta H_{R,m}) - h(T_s - T_g) \alpha_v \quad (3.18)$$

• Fase gasosa

$$\frac{Q_g C_{p_g}}{A} \frac{dT_g}{dx} = h \alpha_v (T_s - T_g) f_s + K_{hom_l}^I (-\Delta H_{R,l}) \quad (3.19)$$

onde:

A = área do reator [m²]

α_v = área interfacial [m² / m³]

h = coeficiente de transferência de calor [kJ / m² s K]

f_s = fração volumétrica de sólidos

K[“] = grupo da taxa de reação [kmol / m³ s]

v_s = velocidade do sólido [m/s]

índices:

hom = reações em fase homogênea (fase gasosa)

het = reações em fase heterogênea (fase sólida)

l = reação l

A velocidade do sólido é obtida mediante a altura percorrida pela partícula e seu tempo de permanência no interior do reator.

A redução da zona morta é crucial para a melhora da performance do sistema. Num reator de leito fluidizado gás-sólido, o sistema de distribuição de ar influencia fortemente a qualidade de distribuição inicial de gás, o que reflete de maneira decisiva no desempenho do reator.

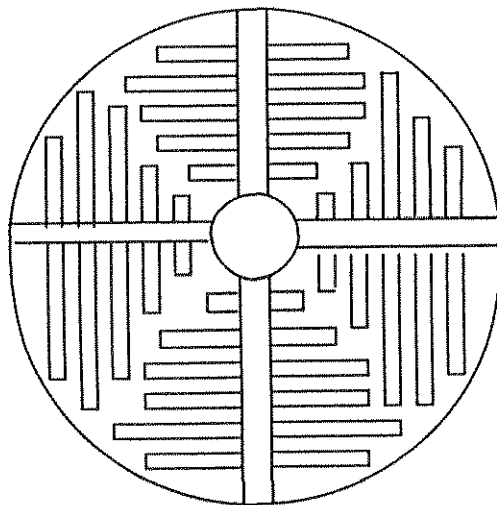


Figura 3.3: Esquema da grade distribuidora de ar utilizada

Um sistema de distribuição de ar utilizado pela Petrobrás é composto de alguns tubos principais e vários outros ramificados contendo ejetores. A grade distribuidora de ar fica situada a uma certa altura do reator, existindo parte do leito de partícula abaixo dela. O ar é lançado para baixo quando entra no reator através dos tubos ejetores, que estão dispostos de maneira a formar um certo ângulo com a vertical.

Este tipo de sistema de distribuição de ar elimina a zona morta, melhora a eficiência de contato gás-sólido nesta zona e evita a ocorrência de pontos quentes na região dos jatos. Como a reação de oxidação do coque é altamente exotérmica, e como nas zonas mortas existe a difusão de oxigênio, uma má distribuição de ar nesta região faz com que este calor não seja dissipado, originando regiões do leito onde as temperaturas podem ficar muito elevadas. Um desenho esquemático desta grade distribuidora pode ser visto na Figura 3.3.

Quando este tipo de placa distribuidora é utilizada, o modelo *grid* proposto, eliminando a altura da zona morta, pode ser usado com sucesso para simular o regenerador. A equação de balanço de energia para o gás e sólido é a mesma tanto para a zona de mistura perfeita como para a região de bolhas do leito fluidizado. O que diferencia as duas regiões são apenas os valores assumidos para parâmetros como velocidade do sólido.

do, fração volumétrica de sólidos, coeficiente de transferência de calor e área interfacial gás-partícula, que podem ser diferentes em cada uma das zonas do reator.

O catalisador parcialmente regenerado e os gases efluentes do reator de leito fluidizado seguem para um segundo vaso de reação, o *riser*. Nas próximas três subsecções serão desenvolvidos modelos para a simulação deste reator de leito arrastado ascendente.

3.3.4 - Modelo PFR pseudo-homogêneo para a simulação do regenerador de leito arrastado ascendente

Nesta primeira idealização assume-se que existe um fluxo tipo empistonado dos gases e partículas no interior do reator e que a diferença de temperatura entre as fases seja negligenciável. Baseado nisto, desenvolve-se as equações de massa e energia do modelo, que podem ser vistas a seguir.

Balanço mássico

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,i}}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_m} (1-E) + \sum_l K'_{hom_l} E}{U_g} \quad (3.20)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$\frac{dCc}{dx} = \frac{K'_{car,het} PM_{car} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (3.21)$$

balanço de hidrogênio

$$\frac{dCh}{dx} = \frac{K'_{hid,het} PM_{hid} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (3.22)$$

Balanço térmico

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_m} (-\Delta H_{R,m}) (1-E) A_R}{Q_g C_{p_g} + Q_s C_{p_s}} + \frac{\sum_l K'_{hom_l} (-\Delta H_{R,l}) E \times A_R}{Q_g C_{p_g} + Q_s C_{p_s}} \quad (3.23)$$

onde:

E = porosidade do leito

$C_{R,i}$ = concentração do componente i no reator de leito arrastado ascendente

A_R = área da secção transversal do *riser*

Dos parâmetros usados nas equações, o mais sensível ao modelo é a porosidade. Neste trabalho foi utilizado o modelo de Wong *et al.* (1992) para representar o perfil de porosidade ao longo do *riser*. Este modelo considera os efeitos de aceleração e desaceleração das partículas.

A partir de equações de balanço de conservação do momento do gás e sólido pode-se chegar às expressões de porosidade do leito. Segundo esta idealização, o leito é dividido em três secções: uma zona de aceleração do sólido, uma de fluxo desenvolvido e uma zona de desaceleração.

Pode ser considerado que a configuração de saída das partículas no *riser* que está sendo simulado não é abrupta, então desconsidera-se no modelo aqui desenvolvido a zona de desaceleração dos sólidos, a assume-se que a zona de fluxo totalmente desenvolvido se estenda até o final.

Um estudo detalhado mostrando outras maneiras de se calcular a porosidade do leito é apresentado em Maciel Filho e Lona Batista (1994,b), e pode ser visto também no apêndice 3.6. Uma comparação entre os vários modelos também é apresentada.

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,b), a porosidade é expressa também como função das densidades do sólido e do leito, sendo esta última, função da velocidade superficial da partícula. A velocidade superficial da partícula é então expressa de duas maneiras, como função da velocidade *slip*, ou como função do fator *slip*.

Utiliza-se a correlação de Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991) para expressar a velocidade *slip* (diferença entre as velocidades intersticiais do gás e do sólido), e a correlação de Patience *et al.* (1992) para representar o fator *slip* (razão entre as velocidades intersticiais do gás e sólido).

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,a) pode ser observado que dentre as diversas maneiras apresentadas de se calcular o perfil de porosidade axial, o método de Wong *et al.* (1992) é o que melhor consegue representar os dados industriais disponíveis de densidade do leito, e portanto foi o adotado na modelagem do *riser*.

Um outro modelo alternativo foi desenvolvido para a simulação do reator de leito arrastado ascendente, baseado na idéia de que as partículas de catalisador não estão igualmente distribuídas na direção radial dentro do leito. Este modelo centro-anel é apresentado na subsecção que segue.

3.3.5 - Modelo pseudo-homogêneo centro-anel para a simulação do re- generador de leito arrastado ascendente

Neste modelo, assume-se que o *riser* seja composto por um reator cilíndrico, envolvido por um reator de geometria anular. Supõe-se que nas duas regiões do *riser* tenha-se fluxo ascendente de gases e sólidos, e que o fluxo de gás é do tipo empistonado. Considera-se também que o fluxo de sólidos na região central é do tipo empistonado.

Devido a alta taxa de recirculação de sólidos na região anular, gerada pelo fluxo descendente de partículas próximo à parede do reator, assume-se modelo de mistura perfeita para os sólidos nesta região.

Assume-se ainda que não existam diferenças significativas de temperatura entre as fases gasosa e particulada. Baseado nestas hipóteses, as equações do modelo centro-anel podem ser escritas como segue:

• Região central

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,ic}}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_{m_c}} (1 - E) + \sum_l K'_{hom_{l_c}} E_c}{U_{g_c}} \quad (3.24)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$\frac{dCc_c}{dx} = \frac{K'_{car,het_c} PM_{car} (1 - E_c) A_{R_c}}{Q_{s_c}} \quad (3.25)$$

balanço de hidrogênio

$$\frac{dCh_c}{dx} = \frac{K'_{hid,het_c} PM_{hid} (1 - E_c) A_{R_c}}{Q_{s_c}} \quad (3.26)$$

balanço térmico

$$\frac{dT_c}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_{m_c}} (-\Delta H_{R,m})_c (1 - E_c) A_{R_c}}{Q_{g_c} Cp_{g_c} + Q_{s_c} Cp_{s_c}} + \frac{\sum_l K'_{hom_{l_c}} (-\Delta H_{R,l})_c E_c \times A_{R_c}}{Q_{g_c} Cp_{g_c} + Q_{s_c} Cp_{s_c}} \quad (3.27)$$

• Região anular

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,i_a}}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_{m_a}} (1 - E_a) + \sum_l K'_{hom_{l_a}} E_a}{U_{g_a}} \quad (3.28)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$Cc_a = \frac{Q_{s_a} Cc0_a + K_{car_a} PM_{car}}{Q_{s_a}} \quad (3.29)$$

balanço de hidrogênio

$$Ch_a = \frac{Q_{s_a} Ch0_a + K_{hid_a} PM_{hid}}{Q_{s_a}} \quad (3.30)$$

balanço térmico:

$$T_a = T0_a + \frac{\sum_m K'_{het_{m,a}} (-\Delta H_{R,m})_a (1 - E_a)}{Q_{s_a} Cp_s + Q_{g_a} Cp_{g,a}} + \frac{\sum_l K'_{hom_{l,a}} (-\Delta H_{R,l})_a E_a}{Q_{s_a} Cp_s + Q_{g_a} Cp_{g,a}} \quad (3.31)$$

Nas equações de balanço, o índice c representa a região central, enquanto o índice a representa a região anular.

Quando se assume modelo de mistura perfeita para representar as partículas na região anular, as equações de balanço de massa do carbono e hidrogênio, assim como a equação de balanço de energia formam um conjunto de equações algébricas.

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,d) é assumido também modelo de fluxo empistonado para as partículas no anel. Neste caso, tem-se equações diferenciais para o carbono, hidrogênio e temperatura. Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,b) é feita também a comparação entre os perfis de concentração e temperatura obtidos destas duas diferentes formas de se idealizar a região anular. Pode ser observado que os resultados mostraram-se iguais devido ao método de solução numérico empregado.

É utilizado o método de Runge-Kutta e este resolve as equações do modelo a cada incremento do reator. No modelo centro-anel considerando CSTR para a região anular, as equações que representam o comportamento de mistura perfeita das partículas são resolvidas a cada passo interno do algoritmo de integração. Desta forma, apesar da idealização da região anular ser diferente em cada um dos casos, o procedimento de cálculo utilizado quando se assume modelo CSTR para esta região, faz com que a região anular seja caracterizado por uma sequência de reatores CSTR's em série, cujo comportamento é análogo ao de um reator PFR.

Analogamente ao que ocorre no modelo PFR pseudo-homogêneo, os parâmetros mais sensíveis ao modelo são a porosidade na região central e a porosidade na região anular.

Próximo à parede existe uma região mais concentrada em sólidos, enquanto no centro a porosidade é mais elevada. Para se determinar o raio da região central e as porosidades nas regiões central e anular utilizou-se a metodologia apresentada em Maciel Filho e Lona Batista (1994,a), e que pode ser vista no apêndice 3.5.

Neste trabalho, utiliza-se o modelo de Berruti e Kalogerakis (1989), que parte de equações de balanço de massa da partícula, para chegar a expressões que correlacionam o raio do centro com as porosidades das regiões central e anular. Entretanto evolui-se o modelo de Berruti e Kalogerakis (1989), pois assume-se que a porosidade na região anular não é igual a de mínima fluidização. Utiliza-se uma correlação da variação da porosidade com a direção radial para determinar a porosidade na região anular. A equação de Zhang *et al.* (1991) é utilizada, assumindo-se que a porosidade no anel seja igual a uma média entre a porosidade na coordenada radial igual ao raio da região central ($r = r_c$) e a porosidade na parede do reator ($r = r_T$).

O desenvolvimento de forma detalhada das correlações que expressam as porosidades central e anular, assim como o raio do *core* pode ser visto em Maciel Filho e Lona

Batista (1994,a), onde é também feita uma análise do efeito destes valores de porosidade nos perfis de concentração e temperatura ao longo do leito.

Devido a prévia regeneração ocorrida no reator de leito fluidizado, as conversões que ocorrem no *riser* não são acentuadas, porém necessárias para uma maior recuperação do catalisador.

A utilização do *riser* em série com o combustor pode diminuir o tamanho necessário do reator de leito fluidizado, reduzindo o custo do equipamento. A Figura 3.4 mostra perfis de concentração mássica do carbono ao longo do *riser* quando se altera o comprimento do reator de leito fluidizado. Pode ser observado que mesmo quando a altura do leito passa de 6.7 m para 4.7m, a conversão de carbono à saída do reator de leito arrastado ascendente praticamente não se altera.

Pela Figura 3.4 nota-se que apesar dos perfis de concentração alterarem muito pouco no final de reator, o catalisador não está totalmente regenerado. Um aumento no comprimento do leito não traz melhoras significativas na recuperação do sólido pois a reação química é limitada pela falta do oxigênio no gás, que já foi praticamente todo consumido pela queima do coque e oxidações homogêneas e heterogêneas do monóxido do carbono.

A fração molar de O_2 à entrada do *riser* é de aproximadamente 0.0095. A introdução de um novo fluxo de ar à entrada do *riser* poderia ser feita para enriquecer o gás em oxigênio e tornar a regeneração mais efetiva. A Figura 3.5 mostra perfis de concentração mássica de carbono obtidas tendo a fração molar de oxigênio no fluxo de gás como parâmetro. Observa-se que a eficiência na recuperação aumenta de forma significativa quando maiores concentrações de O_2 são usadas.

A introdução de um outro fluxo de gás, em contrapartida, aumenta a vazão total de gás que flui no *riser*, elevando a porosidade do leito, o que diminui a velocidade de conversão do carbono. Entretanto, este fato é menos significativo que o aumento de O_2 no gás, como pode ser visto também na Figura 3.5, que mostra perfis praticamente coincidentes quando o fluxo mássico de gás no leito aumenta de 31.53 para 50.0 kg/s.

Uma outra análise foi feita para verificar o efeito de se injetar ar ou oxigênio puro em vários pontos diferentes ao longo do *riser*. A Figura 3.6 mostra perfis de Carbono obtidos quando injeta-se mais um fluxo de ar de 20 kg/s (totalizando um fluxo de ar no leito de $20 + 31.5 = 51.5$ kg/s). A curva 3 apresenta o perfil de concentração obtido quando este novo fluxo de ar é alimentado à entrada do *riser*. A curva 2 apresenta o consumo de carbono se este ar é alimentado nas posições $x = 11.68$, $x = 16.68$ m, $x = 21.68$ m e $x = 31.68$ m. Observa-se que nos dois casos, a conversão do coque é muito mais efetiva. Esta análise também pode ser vista em Maciel Filho e Lona Batista (1996,b).

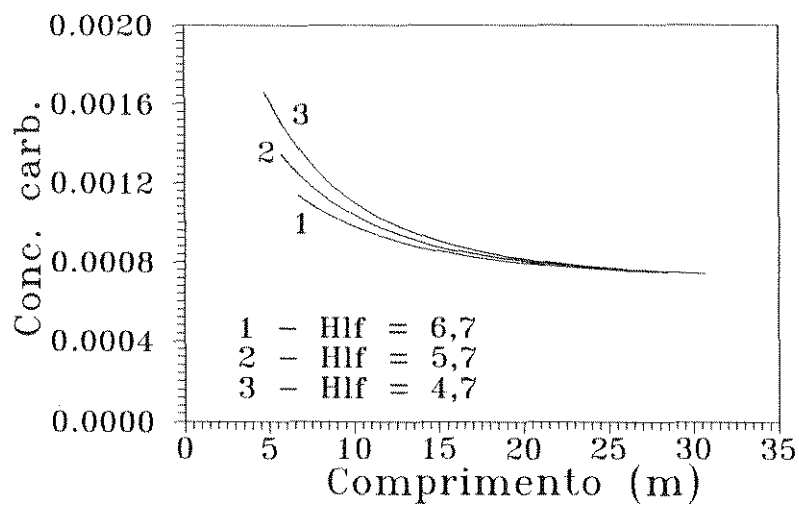


Figura 3.4: Efeito da diminuição na altura do reator de leito fluidizado nos perfis de concentração mássica de carbono

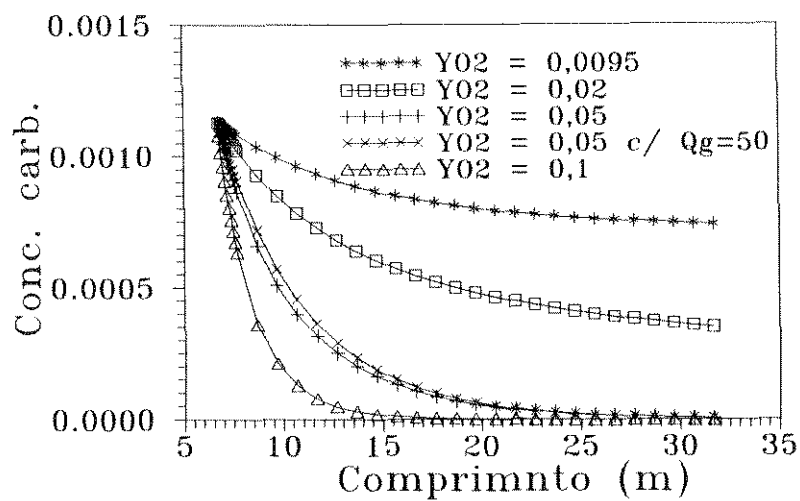


Figura 3.5: Efeito da adição de um novo fluxo de ar nos perfis de concentração de carbono.

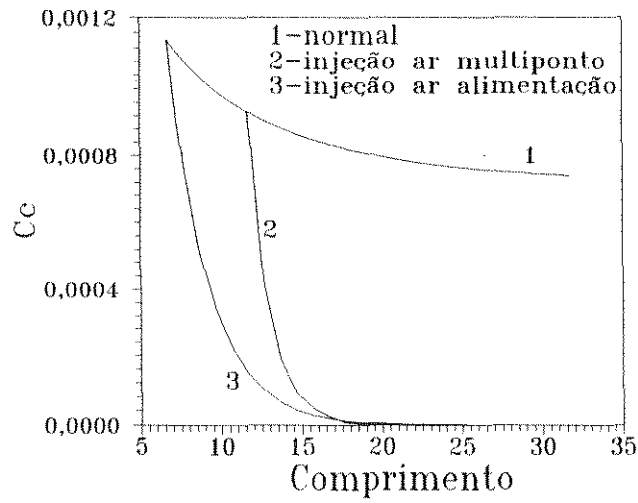


Figura 3.6: Efeito da injeção de ar na alimentação e multiponto nos perfis de concentração mássica de carbono

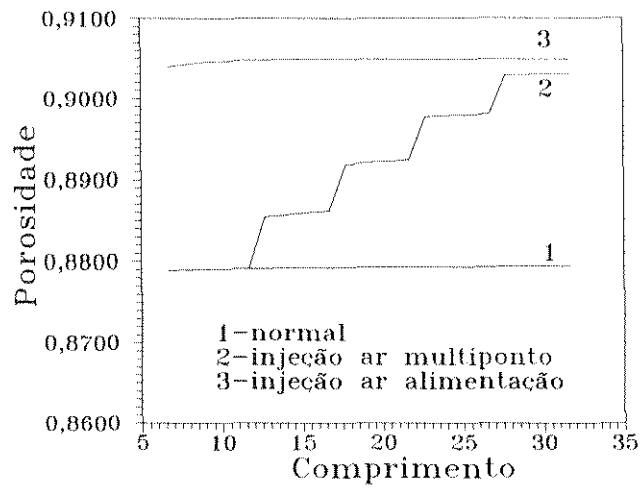


Figura 3.7: Efeito da adição de um novo fluxo de ar nos perfis de porosidade do leito.

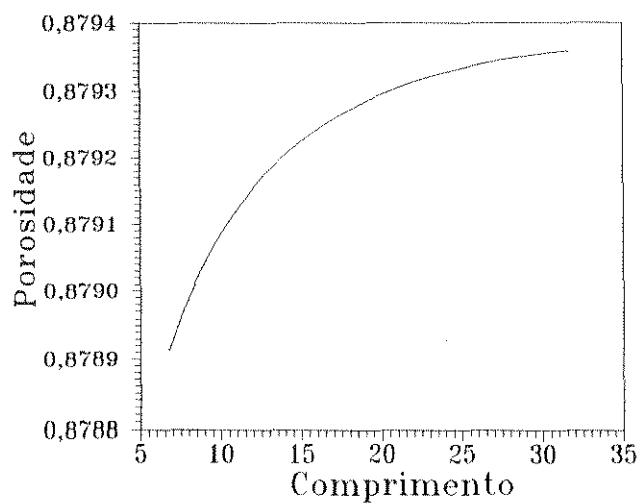


Figura 3.8: Perfil de porosidade do leito quando nenhum fluxo adicional de ar é considerado.

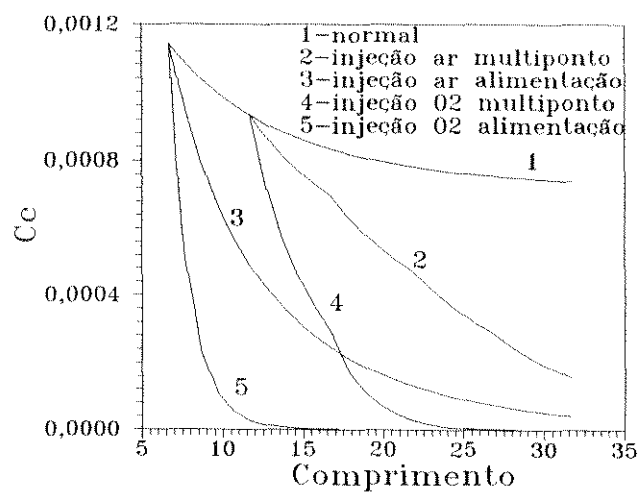


Figura 3.9: Efeito da adição de um novo fluxo de oxigênio nos perfis de concentração de carbono. O fluxo adicional é de 5 kg/s.

A injeção deste fluxo de ar irá aumentar a porosidade do leito, como pode ser observado na Figura 3.7. Quando o ar é alimentado à entrada do *riser*, a porosidade do leito varia de aproximadamente 0.88 para cerca de 0.905. Este aumento na porosidade faz com que a velocidade de reação seja bem mais lenta, se a quantidade de oxigênio não fosse alterada. A curva 2 mostra o aumento em degraus da porosidade, devido à injeção de ar multiponto. A Figura 3.8 mostra o perfil de porosidade, antes da injeção do novo fluxo de ar.

A Figura 3.9 faz o mesmo tipo de análise apresentado anteriormente, porém, é considerado um fluxo adicional de oxigênio puro. A vazão mássica adicional é de 5 kg/s. Observa-se que a conversão de carbono é mais rápida se O_2 puro é injetado. Além disso, para uma mesma conversão, o fluxo adicional de oxigênio necessário é muito menor que o fluxo de ar.

Observa-se também que é mais interessante fazer a adição de um novo fluxo de ar ou oxigênio no início do leito, e não ao longo dele. A conversão é mais rápida e evita-se o inconveniente da necessidade de vários pontos para alimentar o reagente adicional.

Os modelos adotados para gerar os perfis de concentração foram o modelo *grid* pseudo-homogêneo para o reator de leito fluidizado, e o modelo PFR pseudo homogêneo para representar o *riser*.

Analogamente ao o que ocorre na modelagem do reator de leito fluidizado, desenvolve-se também para o *riser* um modelo heterogêneo. O modelo PFR pseudo-homogêneo é evoluído a fim de levar em consideração os gradientes de temperatura entre as fases gasosa e particulada. Este modelo pode ser visto na subsecção que segue.

3.3.6 - Modelo PFR heterogêneo para a simulação do regenerador de leito arrastado ascendente

As hipóteses deste modelo são as mesmas usadas no modelo *grid* heterogêneo da secção 3.3.3. As equações de balanço de massa e energia são apresentadas a seguir:

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,i}}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_m} (1 - E) + \sum_l K'_{hom_l} E}{U_g} \quad (3.32)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$\frac{dCc}{dx} = \frac{K'_{car,het} PM_{car} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (3.33)$$

balanço de hidrogênio

$$\frac{dCh}{dx} = \frac{K'_{hid,het} PM_{hid} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (3.34)$$

Balanço térmico

Fase sólida

$$\rho_s C p_s v_s \frac{dT_s}{dx} = \sum_m K''_{het_m} \Delta H_{R,m} - h \alpha_v (T_s - T_g) \quad (3.35)$$

Fase gasosa

$$\frac{Q_g C p_g}{A} \frac{dT_g}{dx} = h \alpha_v (T_s - T_g) f_s + K'_{hom_l} (-\Delta H_{R,l}) \quad (3.36)$$

onde:

f_s = fração volumétrica do sólido no reator

$f_s = 1 - E_R$, no leito de fluidização rápida

Nos modelos heterogêneos desenvolvidos para o *riser* e reator de leito fluidizado, observa-se que existem parâmetros difíceis de se obter por correlação.

O termo α_v , que corresponde a área interfacial entre as fases gasosa e particulada por meio da qual ocorre a troca de calor, não é facilmente determinado. As finas partículas de catalisador se aglomeram nos vasos de regeneração, sendo a área interfacial real entre gás e sólido muito menor do que aquela em que se baseia na área superficial de cada partícula. Este parâmetro é característico de cada equipamento, dependendo das condições de operação e geometrias do sistema.

O termo h , que corresponde ao coeficiente de transferência de calor entre a partícula e o gás, pode ser expresso por diversas correlações, entre elas pode-se citar as expressões apresentadas em Shettigar e Hughes (1971), Froment e Bischoff (1990) e Ba-

lakrishnan e Pei (1975). Entretanto os resultados obtidos para h divergem muito de uma correlação para outra.

O tempo de residência do catalisador no interior do reator, que é usado no cálculo da velocidade superficial do sólido, também é um parâmetro difícil de quantificar. Desta forma, nos modelos determinísticos apresentados neste trabalho, estes três parâmetros serão ajustados, de forma a se obter perfis de concentração e temperatura que representem bem os dados industriais. Os termos h e α_v são agrupados em um só termo ($h \times \alpha_v$), que constituirá num único parâmetro de ajuste.

O sistema de regeneração industrial real que está sendo simulado, contempla a recirculação interna de sólidos. Portanto, como não se tem dados experimentais de perfis de temperatura e concentração, os parâmetros para os modelos heterogêneos desta seção são ajustados de forma a obter resultados próximos dos conseguidos para o modelo pseudo-homogêneo.

Em Maciel Filho e Lona Batista (1994,e) pode ser vista a determinação dos parâmetros de ajuste do modelo, onde é verificado o efeito do tempo de residência e de $h \times \alpha_v$ nos perfis de concentração e temperatura para o reator de leito fluidizado e *riser*. Concluiu-se, baseado no modelo pseudo-homogêneo, que o melhor valor a ser utilizado para $h \times \alpha_v$ é 100, e para o tempo de residência, 2 segundos para a fase jato, 19 segundos para a fase de bolhas e 10 segundos para o *riser*.

Será visto no Capítulo 6, que este problema de ajuste de parâmetros poderá ser contornado com o uso de Redes Neurais. Como todos os parâmetros de ajuste encontram-se nas equações de balanço de energia, é possível resolver os balanços de massa via modelos determinísticos e obter os perfis de temperatura da fase gasosa e particulada via Rede Neural, o que constitui um modelo híbrido com Redes Neurais.

Com a utilização dos modelos apresentados neste capítulo, é possível obter perfis de concentração dos componentes gasosos e sólidos, perfis de temperatura do leito, gás e sólido e variações das propriedades do sistema ao longo dos dois vasos de regeneração quando a recirculação interna dos sólidos não é considerada. A Figura 3.10 mostra perfis de fração molar do gás e temperatura do leito quando o modelo *grid* e PFR pseudo-homogêneos são usados. A Figuras 3.11 mostra perfis de fração molar do gás quando o modelo *grid* e PFR heterogêneos são adotados. O gráfico 3.12 representa perfis de temperatura do gás e sólido ao longo do regenerador de leito fluidizado quando o modelo *grid* heterogêneo é adotado.

A Figura 3.13 apresenta perfis de conversão de carbono e hidrogênio ao longo dos regeneradores. Observa-se que o consumo de hidrogênio é mais rápido. Quando a simulação é feita utilizando cinéticas diferentes para representar a queima de carbono e hidrogênio, na oxidação do coque, os resultados de simulação preditos concordam com as observações experimentais de ser a conversão de hidrogênio mais rápida que a do carbono.

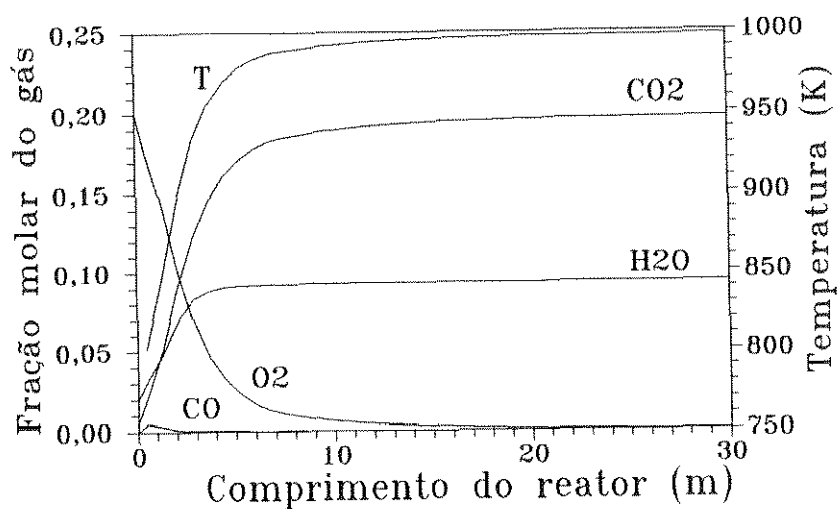


Figura 3.10: Composição média dos gases e temperatura ao longo dos dois vasos de regeneração considerando modelagem pseudo-homogênea.

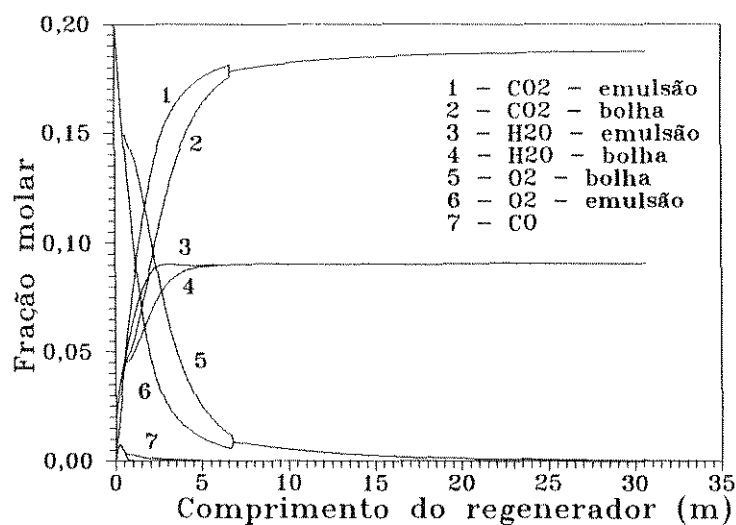


Figura 3.11: Perfis de fração molar do gás ao longo dos dois vasos de regeneração quando a modelagem heterogênea é usada

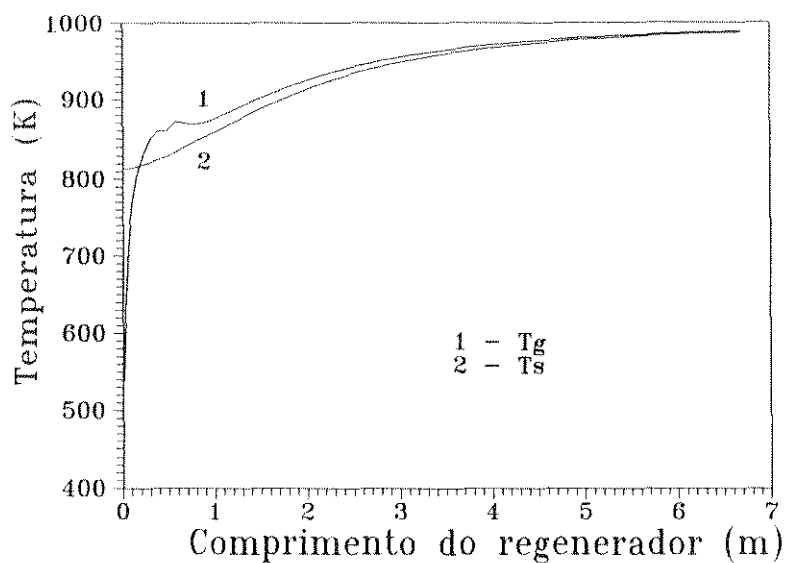


Figura 3.12: Perfis de temperatura do gás e sólido para a região de jatos e bolhas.

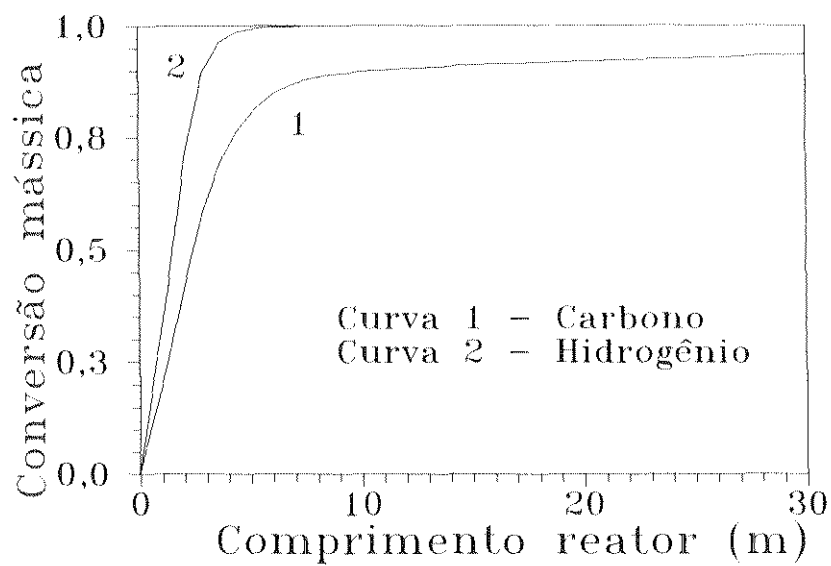


Figura 3.13: Perfis de conversão de carbono e hidrogênio ao longo dos regeneradores

Observa-se das figuras que existem apenas traços de monóxido de carbono quando o conjunto de reações químicas apresentado no Capítulo 2 é utilizado. Entretanto, no vaso de regeneração, outras reações menos importantes podem ocorrer. Entre elas estão a reação do carbono em atmosfera de dióxido de carbono para a formação de CO, e a reação do carbono com água para a formação de hidrogênio e monóxido de carbono. Estas duas reações consideram a formação de CO. Na próxima secção, a reação entre o carbono e CO₂ será também considerada, e seu efeito nos perfis de concentração e temperatura será avaliado.

3.3.7 - Efeito da cinética de formação de CO nas predições

Os resultados de simulação apresentam um consumo bastante acentuado do monóxido de carbono, quando as cinéticas de reação apresentadas no Capítulo 2 são utilizadas. Nesta secção, além das reações consideradas no Capítulo 2, assume-se mais uma reação química de formação do monóxido de carbono.

Em Faltsi-Saraveou *et al.*, 1991, é feita a modelagem de um regenerador de craqueamento catalítico, onde a formação de CO via reação do carbono com dióxido de carbono não é considerada. Esta simplificação é justificada pelo fato desta reação não ser efetiva na faixa de temperatura de operação daquele equipamento (menor que 750C).

Nesta secção, esta reação de formação de CO será considerada, apesar das temperaturas de operação do regenerador estarem próximas daquelas observadas no trabalho de Faltsi-Saraveou *et al.*, 1991. Será avaliado o efeito desta reação nos perfis de concentração e temperatura obtidos.

A reação de carbono em atmosfera de dióxido de carbono é dada pela expressão:



O estudo cinético desta reação, desenvolvido em Dutta *et al.* (1977), é adaptado neste trabalho a fim de levar em conta as características do catalisador e do processo de regeneração.

Em Dutta *et al.* (1977) pode ser observado que esta reação ocorre em duas etapas: a primeira delas é a pirólise, que é uma etapa rápida, onde observa-se uma conversão de aproximadamente 1% para a faixa de temperatura estudada (843 - 1074 C). A expressão para esta conversão é dada por:

$$x = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_{ash}} \quad (3.37)$$

onde:

x = conversão devido ao primeiro estágio

w = peso do carbono atual

w_0 = peso inicial do carbono

w_{ash} = peso de resíduo (cinza) presente no carbono

O segundo estágio é a reação entre o carbono e CO_2 . A conversão x_c devido a esta segunda etapa é:

$$x_c = \frac{w_0 - w_0 f - w}{w_0 - w_0 f - w_{ash}} \quad (3.38)$$

onde:

x_c = conversão

f = conversão devido a pirólise

Neste trabalho, não será utilizada a equação (3.37) para determinar a conversão devido a pirólise. Considera-se este valor constante e igual a 1%, então $f = 0.01$, na equação (3.38). Não é conhecida a quantidade de resíduos no carbono, então considera-se $w_{ash} = 0$. Utilizando estas simplificações, a equação (3.38) pode ser reescrita como:

$$x_c = \frac{w_0 - w_0 \times 0.01 - w}{w_0 - w_0 \times 0.01} \quad (3.39)$$

ou rearranjando, tem-se:

$$x_c = 1 - \frac{w}{0.99w_0} \quad (3.40)$$

Transformando a variável peso de carbono (w) em concentração mássica de carbono (C_c), chega-se a:

$$x_c = 1 - \frac{C_c}{0.99 \times C_{c_0}} \quad (3.41)$$

A expressão da taxa de reação é dada em função da conversão do carbono. Para levar em conta a influência da estrutura dos poros, um termo a deve ser introduzido na expressão da taxa.

$a = \frac{\text{área superficial de poros disponível por unidade de peso a uma dada conversão}}{\text{área superficial de poros disponível por unidade de peso no início}}$

Este termo α varia com a conversão e temperatura. Ignorando o efeito da temperatura, a variação de α com a conversão pode ser fixada através de uma expressão empírica.

$$\alpha = 1 \pm 100x_c^{\nu\beta} e^{-\beta x_c} \quad (3.42)$$

onde:

$$0 \leq \nu \leq 1$$

β, ν = parâmetros físicos característicos do carbono.

O valor de ν indica a conversão x_c na qual a área superficial disponível relativa atinge o valor máximo ou mínimo. De acordo com esta equação, a área superficial dos poros disponível na partícula pode aumentar, diminuir ou manter-se constante, de acordo com os sinais + ou -.

A taxa de desaparecimento de carbono devido a reação com CO_2 , quando a reação química é a etapa controladora do processo pode ser expressa por:

$$\frac{dx_c}{dt} = \alpha \times k \times C_A^n \times (1 - x_c) \quad (3.43)$$

onde:

C_A = concentração do gás (mol/cm^3)

k = constante da taxa de reação ($\text{cm}^3/\text{mol})^n \text{s}^{-1}$

n = pode variar de 0 até 1, e depende das condições experimentais.

A ordem da reação com respeito ao CO_2 pode ser assumida como sendo 1 para pressões próximas a 1 atm. Uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius é assumida para a constante da taxa, k , de acordo com a equação:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (3.44)$$

Curvas de (dx_c/dt) contra $1/T$ podem ser graficadas para a determinação de k_0 e energia de ativação E . Em Dutta *et al.* (1977), pode ser observado que valores de energia de ativação de 59.26 kcal/mol foram encontrados para vários tipos de carbono. Notou-se também que, para as diversas situações estudadas, o fator pré-exponencial variou entre 0.89×10^{12} à $2.27 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Neste trabalho, foi considerado $k_0 = 1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^3/\text{mol} \times \text{s}$.

A altas temperaturas, a resistência difusional dentro do sólido pode ser grande, então o fator de efetividade η deve ser introduzido. O fator de efetividade η é definido

em Dutta *et al.*, 1977, e a expressão para o módulo de Thiele é determinada. A taxa da reação, levando em conta a influência da difusão, pode ser expressa por:

$$\frac{dx_c}{dt} = \eta \times a \times k \times C_A^n \times (1 - x_c) \quad (3.45)$$

No modelo heterogêneo desenvolvido para simular o comportamento do sistema de regeneração de partículas, os efeitos difusionais no interior das partículas não são considerados. Desta forma, é utilizada a equação (3.43) para expressar a taxa de reação.

Uma segunda aproximação é feita, em relação ao parâmetro a da equação (3.42). Supõe-se que a área superficial dos poros se mantenha constante durante a regeneração. Uma análise na equação (3.42) é feita a fim de verificar se esta aproximação é possível. A partir de dados observados no trabalho de Dutta *et al.* (1977), nota-se que o valor do parâmetro β varia entre 4.4 e 10.0, enquanto o parâmetro ν varia entre 0 e 1. Tem-se também que a equação (3.42) não deve ser aplicada para $x_c > 0.9$. Várias situações diferentes foram testadas, com alterações nos parâmetros β , ν e x_c , a fim de verificar se os resultados da equação (3.42) se afastam muito da unidade. As situações consideradas e os valores de a encontrados podem ser vistos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Efeito de β , ν e x_c nos valores de a

β	ν	x_c	a
10	1	0.1	$1 \pm 3.67 \times 10^{-9}$
5	1	0.9	1 ± 0.655
5	0.1	0.9	1 ± 1.05

Observa-se que a taxa da reação pode ficar até duas vezes maior, entretanto, será considerado $a = 1$. Será visto posteriormente, a utilização de valores de a algumas vezes maior que o considerado não traz mudanças nos perfis de temperatura e concentração ao longo dos regeneradores.

Então a expressão da taxa de reação de carbono e dióxido de carbono é considerada como sendo:

$$\frac{dx_c}{dt} = k \times C_A \times (1 - x_c) \quad (3.46)$$

Utilizando-se (3.41), (3.44) e (3.46), pode-se expressar as taxas de consumo e formação dos componentes segundo as equações que seguem:

- Consumo de carbono:

$$r_{car} = -kC_{CO_2} \frac{Cc}{0.99Cc0}$$

- Formação de Monóxido de Carbono:

$$r_{CO} = 2kC_{CO_2} \frac{Cc}{0.99Cc0}$$

- Consumo de Dióxido de Carbono

$$r_{CO_2} = -kC_{CO_2} \frac{Cc}{0.99Cc0}$$

onde r_i tem unidade [1/s]

A simulação do sistema de regeneração é feita, levando-se em conta esta reação química. A expressão para o calor de reação é apresentada no Apêndice 3.1.

Observou-se que os perfis obtidos, considerando ou não esta reação, são exatamente coincidentes. Isto ocorre pois o gradiente de concentração devido as outras reações é extremamente maior que o gradiente devido a esta reação de consumo de carbono. A Tabela 3.2 mostra valores da taxa de reação para as reações químicas consideradas em alguns pontos dos regeneradores. Pode ser observado, que a reação (R6) apresenta uma taxa bastante pequena se comparada com as demais.

Tabela 3.2: Taxas de reação química

posição (m)	Oxidação do Carbono	Oxidação do CO	Oxidação do Hidrogênio	Reação do Carbono e CO ₂
0.5	4.0x10 ⁻⁵	4.4x10 ⁻⁷	3.98x10 ⁻⁵	1.24x10 ⁻¹¹
6.7	2.5x10 ⁻⁶	3.1x10 ⁻⁶	8.74x10 ⁻⁹	2.14x10 ⁻¹¹
27	5.4x10 ⁻⁶	2.8x10 ⁻⁶	2.05x10 ⁻⁹	9.76x10 ⁻¹¹
34	5.6x10 ⁻⁶	1.6x10 ⁻⁷	4.18x10 ⁻¹¹	1.33x10 ⁻¹⁰

Portanto, a reação entre o carbono e o CO₂ não é significativa para as condições de operação do sistema de regeneração que está sendo simulado, não sendo necessário considerá-la na modelagem dos regeneradores.

Quando considera-se valores de α superiores a unidade, os perfis de concentração e temperatura continuam inalterados, pois a ordem de grandeza da taxa da reação (R6) é muito menor que a ordem de grandeza das demais taxas das reações.

No próximo capítulo, a recirculação interna de sólidos entre os vasos de reação é considerada. Quando esta recirculação é levada em conta, pode-se utilizar para simular o reator de leito fluidizado e *riser*, os mesmos modelos apresentados neste capítulo. Entretanto, deve-se fazer a modelagem de mais um vaso de reação, o *freeboard*, e deve-se resolver o sistemas de equações de forma iterativa, uma vez que as condições de entrada do catalisador dependem também das condições de saída do *riser* e *freeboard*. A modelagem do sistema de regeneração considerando a recirculação de sólidos será desenvolvida no próximo capítulo.

3.4 - Conclusões

Vários modelos foram desenvolvidos para simular uma unidade de regeneração de catalisadores de craqueamento catalítico. O sistema de regeneração é composto por três reatores em série: um de leito fluidizado, um de fluidização rápida e um de fase diluída.

Neste capítulo não é considerada a recirculação interna das partículas, de forma que foram desenvolvidos modelos para simular os dois primeiros reatores.

Para simulação do reator de leito fluidizado foi desenvolvido um modelo *grid* que leva em consideração observações experimentais em relação a região dos jatos. Para o *riser*, desenvolve-se um modelo PFR e um modelo centro-anel, a fim de levar em conta a distribuição radial não homogênea das partículas.

Inicialmente modelos pseudo-homogêneos são desenvolvidos. Em seguida, desenvolve-se modelos heterogêneos, a fim de levar em consideração as variações entre as temperaturas da fase gasosa e particulada.

Quando modelos heterogêneos são assumidos, é necessário ajustar alguns parâmetros, como o tempo de residência do catalisador no reator e termos de transferência de calor entre fases. Neste capítulo, o ajuste foi feito através de comparação dos resultados preditos, com aqueles obtidos dos modelos pseudo-homogêneos. No próximo capítulo, quando a recirculação de sólidos é considerada, é possível comparar os resultados preditos com dados industriais, para ajustar os parâmetros do modelo.

Observou-se que as maiores taxas de conversão ocorrem no início do leito, e que apenas traços de monóxido de carbono estão presentes ao longo dos regeneradores.

Foi feito um estudo cinético considerando a reação entre o carbono e o CO_2 para a formação do CO . Observou-se que a inclusão desta reação não traz diferenças nos perfis de concentração e temperatura ao longo do leito. Portanto, o conjunto de reações químicas, apresentado no Capítulo 2, mostrou-se adequado para a simulação do sistema de regeneração nas condições de operação assumidas.

Uma análise feita no fluxo de alimentação do gás mostrou que uma melhor recuperação do catalisador seria possível, se uma injeção adicional de ar fosse alimentada no início do *riser*.

Capítulo 4

Modelagem Determinística do Sistema de Regeneração com Recirculação de Sólidos

4.1 - Introdução

Como mencionado anteriormente, quando a recirculação interna dos sólidos é considerada, é necessária a modelagem de mais um vaso de reação, o de fase diluída, pois parte do sólido que deixa este vaso retorna para o regenerador de leito fluidizado. Para o *freeboard*, desenvolvem-se modelos tipo PFR pseudo-homogêneo e heterogêneo, que podem ser vistos na secção 4.3.

Parte das partículas que deixam o *riser* retornam para o reator de leito fluidizado, enquanto o restante segue para o *freeboard*. A recirculação ocorre também no *freeboard*, pois parte do catalisador regenerado que deixa este último vaso de regeneração retorna para o reator de craqueamento, mas parte é enviada novamente para o combustor inferior. A definição do sistema de regeneração considerando esta recirculação encontra-se na secção 4.2

Quando considera-se a recirculação de sólidos, um método iterativo para a resolução das equações do modelo é proposto, pois neste caso, não se tem um problema de valor inicial. Este método é apresentado na secção 4.4. Ainda nesta secção, é avaliado o efeito de se considerar o arraste de vapor de água do *stripper* para o interior do vaso de regeneração.

Os principais resultados obtidos da simulação do sistema podem ser vistos nas secções 4.5 e 4.6, para os casos de se considerar modelagem pseudo-homogênea e heterogênea respectivamente. Em ambos os casos, compara-se os resultados obtidos de simulação com dados industriais da Petrobrás. O ajuste de parâmetro do modelo é feito, a fim de aproximar resultados de simulação aos valores experimentais. As conclusões deste capítulo encontram-se na secção 4.7.

4.2 - Definição do sistema de regeneração considerando a recirculação de catalisador

O desenho esquemático deste sistema de regeneração considerando os três reatores pode ser visto na Figura 4.1, onde é mostrado também o caminho percorrido pelo catalisador durante o processo de regeneração.

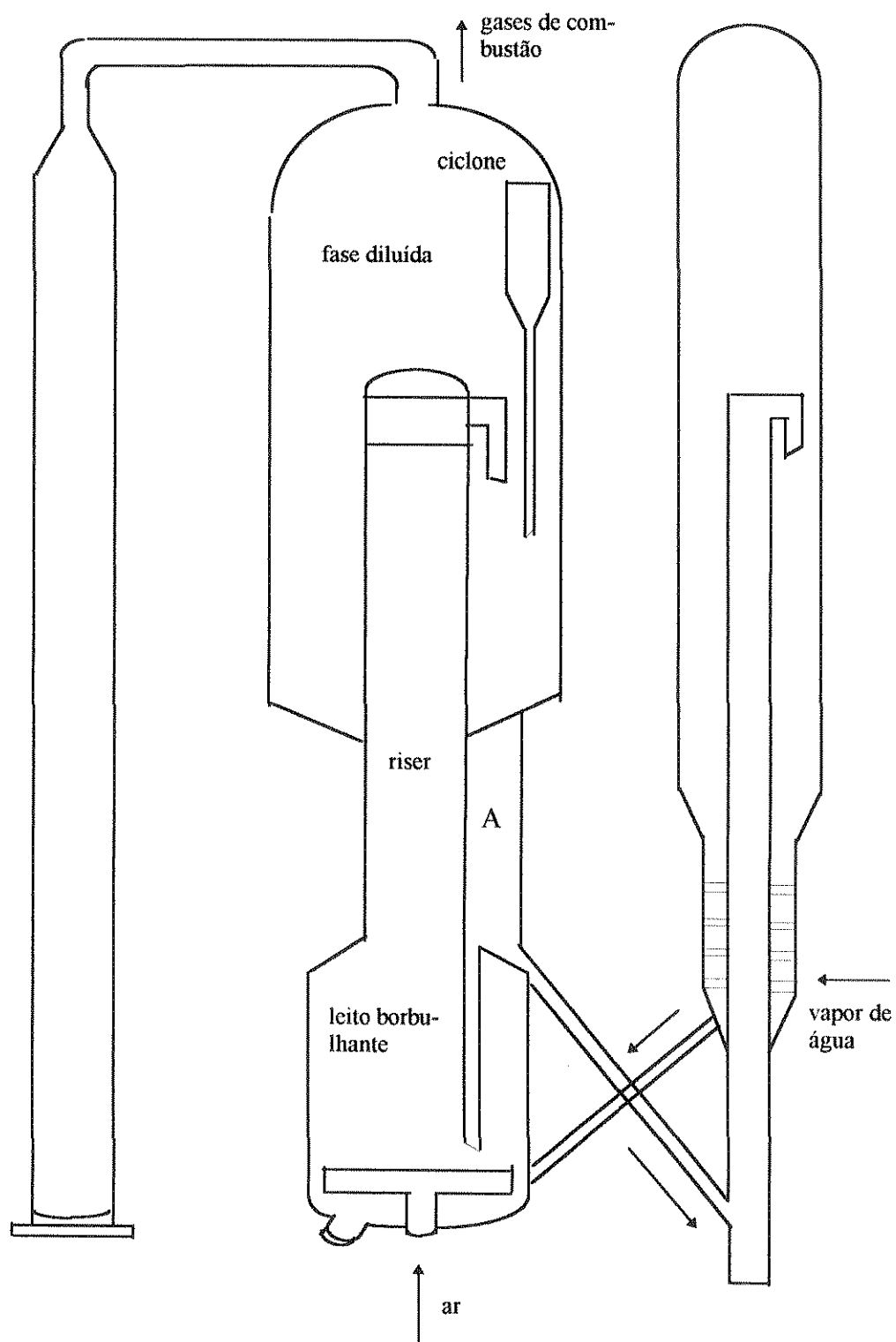


Figura 4.1: Esquema de uma unidade de regeneração de catalisador que utiliza a recirculação de sólidos

Na Figura 4.1, pode ser visto que, como anteriormente, as partículas de catalisador são alimentadas na base do reator de leito fluidizado e ascendem até atingirem o final do reator de fluidização rápida.

À saída do *riser*, uma fração de sólidos segue para o *freeboard*, enquanto a restante é recirculada. A quantidade de catalisador recirculada é um dado de operação da planta. Foi utilizado um fator de eficiência de separação da suspensão particulada no final do *riser* de 85.0%, segundo dado industrial fornecido. Este catalisador recirculado segue para um tanque (tanque A), como pode ser visto na Figura 4.1.

Isto significa que 15% do fluxo mássico de sólidos que é alimentado no sistema de regeneração segue para o reator de fase diluída. As partículas atravessam então o *freeboard* e são coletadas por ciclones no final do leito. A eficiência dos ciclones do regenerador é considerada 100%, para facilitar o balanço de material, visto que o valor real desta eficiência é de 99.997%.

Os sólidos que deixam o *freeboard* também seguem para o tanque A, onde se misturam com os sólidos provenientes do *riser*. Segundo dados industriais pode-se considerar mistura perfeita entre os fluxos mássicos provenientes do retificador e da recirculação do vaso superior (informação pessoal).

Dos sólidos presentes no reservatório A, parte retorna para o reator de craqueamento catalítico, e parte é recirculado e alimentado também na base do reator de leito fluidizado. Esta vazão de recirculação é uma dado de operação que não é fixo, variando de uma condição de operação para outra.

Desta forma, as condições de alimentação do sólido a entrada do reator de leito fluidizado são dependentes das condições de saída do *riser* e *freeboard*, como esquematizado na Figura 4.2.

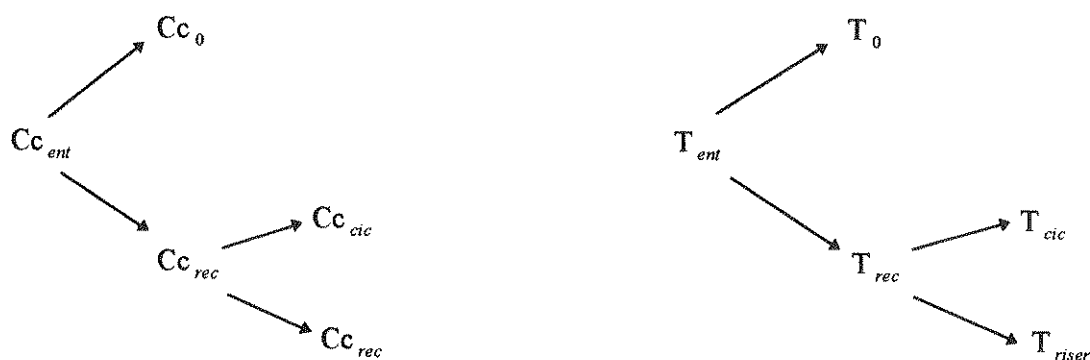


Figura 4.2: Grau de dependência entre as variáveis

onde:

Cc_{ent} = concentração de carbono alimentado no leito fluidizado

Cc_0 = concentração de carbono à saída do reator de craqueamento catalítico

Cc_{rec} = concentração de carbono na recirculação interna

Cc_{cic} = concentração de carbono nos ciclones

Cc_{riser} = concentração de carbono à saída do *riser*

T_{ent} = temperatura do sólido alimentado no leito fluidizado

T_0 = temperatura do sólido à saída do reator de craqueamento catalítico

T_{rec} = temperatura do sólido na recirculação interna

T_{cic} = temperatura do sólido nos ciclones

T_{riser} = temperatura do sólido à saída do *riser*

Após as reações de craqueamento, o catalisador segue para o *stripper*, onde vapor de água é injetado a fim de minimizar a quantidade de hidrocarbonetos na superfície do sólido. Sendo assim, o catalisador coqueado proveniente do *stripper* arrasta consigo certa quantidade de vapor de água para o interior do sistema de regeneração.

Na modelagem considerando a recirculação de sólidos, esta vazão de vapor de água é considerada. Considera-se que o vapor de água esteja a mesma temperatura que o catalisador coqueado. Esta vazão de vapor irá diluir o ar de combustão além de modificar a sua temperatura.

Como dado experimental tem-se a vazão total de vapor vinda do retificador, em kg de vapor por toneladas de catalisador circulando no retificador. Segundo dados industriais de operação, assume-se que apenas 50% deste vapor seja arrastado para o sistema de regeneração.

São fornecidos pela Petrobrás dois casos típicos de operação, apresentados na Tabela 4.1. No caso I, a unidade está operando com vazão máxima de carga e em operação de combustão de modo parcial. O caso II trata-se de operação em combustão total, isto é, com toda a queima de monóxido de carbono à dióxido de carbono.

Tabela 4.1: Dados de operação para o sistema de regeneração

Variáveis / Caso	I	II
Vazão de ar (kg/s)	28.08	25.30
Vazão catalis (kg/s)	326.5	307.0
Recirculação (kg/s)	107.8	225.0
Pressão (atm)	2.88	2.65
Temp. retificador (C)	534	560
Temp. ar regener. (C)	217	202
Coque no catal. (% peso)	0.78	0.60
H/Coque (% peso)	7.5	4.50
Vapor ret (kg/ton)	3.77	0.91

Na Tabela 4.1, a variável vazão de recirculação corresponde ao fluxo de sólidos que recircula internamente, ou seja, que é alimentado no reator de leito fluidizado a partir do tanque A. A variável vazão de catalisador corresponde ao fluxo de sólidos proveniente do reator de craqueamento catalítico, que também é alimentado na base do combustor.

A região de fase diluída possui uma série de equipamentos periféricos internos, como o *riser*, ciclones, pernas de ciclones, que contribuem para a redução da área efetiva. O valor da área da secção transversal considerada no *freeboard* representa a área livre para o escoamento efetivo.

As dimensões para os três reatores do sistema de regeneração apresentado na Figura 4.1 podem ser vistas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dimensões da diversas secções do sistema de regeneração

Secção/Dimensão	Comprimento (m)	Diâmetro (m)	Área (m ²)
Combustor	6.71	5.18	21.08
<i>Riser</i>	20.09	2.74	5.91
Fase Diluída	8.12	7.67	41.0

A área da secção transversal da fase diluída é a área efetiva, excluindo a área ocupada pelos internos.

A secção de transição cônica, entre o combustor e o *riser* que pode ser observada no esquema da Figura 4.1, é contabilizada como parte integrante do *riser*.

4.3 - Modelagem do Regenerador em Fase Diluída

Desenvolveu-se dois modelos para a simulação do *freeboard*, um modelo pseudo-homogêneo e um heterogêneo, que faz distinção entre as temperaturas da fase gasosa e particulada.

Considera-se também para o *freeboard* que o fluxo de sólido e gás seja do tipo empistonado, e que não existam perfis de concentração e temperatura nas direções radial e angular. As equações de balanço para os modelos propostos são escritas a seguir:

Modelo PFR Pseudo-Homogêneo

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,i}}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_m} (1 - E) + \sum_l K'_{hom_l} E}{U_g} \quad (4.1)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$\frac{dCc}{dx} = \frac{K'_{car,het} PM_{car} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (4.2)$$

balanço de hidrogênio

$$\frac{dCh}{dx} = \frac{K'_{hid,het} PM_{hid} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (4.3)$$

balanço térmico

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_m} (-\Delta H_{R,m}) (1-E) A_R}{Q_g Cp_g + Q_s Cp_s} + \frac{\sum_l K'_{hom_l} (-\Delta H_{R,l}) E \times A_R}{Q_g Cp_g + Q_s Cp_s} \quad (4.4)$$

As mesmas hipótese feitas no modelo *grid* heterogêneo, para a modelagem da partícula, valem no modelo heterogêneo para a simulação do *freeboard*. Desta forma, o modelo heterogêneo é caracterizado por equações de balanço de energia diferentes, para a representação da fase gasosa e particulada. Também neste caso, considera-se um modelo pseudo-homogêneo para o balanço de massa.

Modelo PFR Heterogêneo

O modelo heterogêneo utiliza as equações (4.1), (4.2) e (4.3) para representar o balanço de massa. As equações de balanço de energia são apresentadas a seguir:

Balanço térmico

Fase sólida

$$\rho_s Cp_s v_s \frac{dT_s}{dx} = \sum_m K''_{het_m} \Delta H_{R,m} - ha_v (T_s - T_g) \quad (4.5)$$

Fase gasosa

$$\frac{Q_g C_{p_g}}{A} \frac{dT_g}{dx} = h a_v (T_s - T_g) f_s + K'_{\text{hom}_l} (-\Delta H_{R,l}) \quad (4.6)$$

onde:

f_s = fração volumétrica do sólido no reator

$f_s = 1 - E_R$, no leito de dispersão dos gases.

Nas equação de balanço de massa, utiliza-se também o modelo de Wong *et al.* (1992) para representar o perfil de porosidade ao longo do *riser*. O modelo de Wong *et al.* (1992) prediz porosidades muito mais elevadas no reator de fase diluída, se comparado com as obtidas no reator de fluidização rápida.

4.4 - Método de Solução Adotado

Nesta secção é apresentada a forma de se simular o sistema de regeneração com os três vasos e considerando a recirculação de sólidos. Serão considerados inicialmente o modelo pseudo-homogêneo e em seguida o modelo heterogêneo será também adotado. Alguns cálculos preliminares, usados na simulação serão inicialmente apresentados.

4.4.1 - Cálculo da Vazão de Vapor de Água Arrastada para o Regenerador

É provado experimentalmente que parte do vapor de água utilizado no *stripper* é arrastado para o interior do vaso de regeneração. Como mencionado anteriormente, este vapor dilui o ar de combustão além de modificar a sua temperatura. A fração molar da fase gasosa é então calculada considerando esta nova vazão de vapor.

Como dado experimental, tem-se a vazão total de vapor alimentada no retificador, como pode ser vista na Tabela 4.1. Esta variável será denominada de VAZRET, e representa a massa em kg de vapor por tonelada de catalisador circulando no retificador.

Segundo dados industriais de operação da Petrobrás, assume-se que apenas 50% deste vapor é arrastado para o combustor. Desta forma, a vazão de vapor que flui para o combustor pode ser calculada como segue:

$$VAPC = \frac{VAZRET \times PERC \times F_{s_{rec}}}{1000}$$

onde:

VAPC = vazão mássica de vapor que vai para o combustor (kg/s)

VAZRET = vazão mássica de vapor de água vinda do retificador (kg/ton)

PERC = percentagem arrastada para o combustor, neste caso, PERC = 0.5

Fs_{rec} = vazão mássica de sólidos regenerados vindas do reservatório A, que é recirculada e retorna para o regenerador de leito fluidizado (kg/s).

Sendo conhecida a vazão mássica de vapor alimentada no regenerador, é possível calcular a fração molar do gás de alimentação considerando esta nova vazão de vapor. O cálculo das frações molares do oxigênio, monóxido e dióxido de carbono e água pode ser visto a seguir:

Fração molar de Oxigênio:

$$YO_2 = \frac{YO_{20} \times (Fg / PM_{air})}{Fg / PM_{air} + V_{comb} / PM_{wat}}$$

onde:

YO_2 = fração molar de oxigênio atual, considerando o arraste de vapor

YO_{20} = fração molar de oxigênio no ar atmosférico

PM_{air} = peso molecular do ar

PM_{wat} = peso molecular da água

Fg = vazão mássica de gás de combustão (kg/s)

V_{comb} = taxa de fluxo mássico de vapor que segue para o combustor (kg/s)

Fração molar de Monóxido de Carbono

$$YCO = \frac{YCO_0 \times (Fg / PM_{air})}{Fg / PM_{air} + V_{comb} / PM_{wat}}$$

onde:

YCO = fração molar de monóxido de carbono atual, considerando o arraste de vapor

YCO_0 = fração molar de monóxido de carbono no ar atmosférico

Fração molar de Dióxido de Carbono

$$YCO_2 = \frac{YCO_{20} \times (Fg / PM_{air})}{Fg / PM_{air} + V_{comb} / PM_{wat}}$$

onde:

YCO_2 = fração molar de dióxido de carbono atual, considerando o arraste de vapor

YCO_{20} = fração molar de dióxido de carbono no ar atmosférico

Fração molar de Vapor de Água

$$Y_{H_2O} = \frac{Y_{H_2O_0} \times (Fg / PM_{ar}) + 1 \times V_{comb} / PM_{wat}}{Fg / PM_{ar} + V_{comb} / PM_{wat}}$$

Y_{H_2O} = fração molar de vapor de água atual, considerando o arraste de vapor

$Y_{H_2O_0}$ = fração molar de vapor de água no ar atmosférico

Assume-se que a temperatura do vapor de água arrastado do *stripper* esteja a mesma temperatura da partícula de catalisador. Desta forma, o arraste do vapor altera a temperatura de alimentação do gás de combustão. A temperatura do gás à entrada do reator de leito fluidizado pode ser calculada como:

$$T_g = \frac{Fg \times T_{g_0} + V_{comb} \times T_{s_0}}{Fg + V_{comb}}$$

onde:

T_g = Temperatura atual do gás, considerando o arraste de vapor

T_{g_0} = Temperatura do ar atmosférico

T_{s_0} = Temperatura do sólido, ou do vapor arrastado do retificador

Será visto posteriormente o efeito de se considerar o arraste do vapor de água nos perfis de concentração e temperaturas obtidos da simulação. Inicialmente a simulação será feita considerando-se a variação das condições de alimentação do gás devido ao arraste de vapor, e em seguida este efeito não será levado em consideração. Os resultados obtidos serão comparados.

Devido à recirculação de sólidos, as condições de entrada da partícula no regenerador de leito fluidizado também são alteradas em relação a aquelas usadas no capítulo anterior. Quando a circulação é considerada, a temperatura de entrada do sólido deve ser mais elevada, pois as frações de catalisador provenientes do *riser* e *freeboard* estão à temperaturas mais elevadas.

Da mesma forma, a concentração mássica de hidrocarboneto presente no sólido (kg coque/kg catalisador) deve ser menor, pois o catalisador recirculado já está totalmente ou parcialmente regenerado. A forma de representar a concentração e temperatura de alimentação do sólido, em função das condições do sólido recirculado, é vista na próxima secção.

4.4.2 - Representação das condições de entrada do catalisador

A reação de oxidação do coque é altamente exotérmica, elevando muito a temperatura do sólido. A exposição deste tipo de catalisador (zeólita) a temperaturas muito elevadas pode causar a desativação permanente do sólido. Alguns cuidados são então tomados no processo de regeneração.

Utiliza-se neste processo ar, e não oxigênio puro, pois a presença de nitrogênio, que é um inerte, modera o gradiente de temperatura no interior do leito. Com este mesmo objetivo, a recirculação de catalisador é considerada. O sólido em recirculação funciona como um carregador de calor. A concentração de coque por unidade de peso de catalisador diminui, fazendo com que os perfis de concentração sejam menos acentuados.

Devido à recirculação de sólido, a concentração de coque à entrada do reator de leito fluidizado é função da concentração do coque à saída do *riser* e da fase diluída, o mesmo acontece com a temperatura. As concentrações de coque e temperaturas iniciais podem ser obtidas através de uma média ponderada entre as condições de recirculação e condição de saída do reator de craqueamento catalítico, como mostrado a seguir:

concentração mássica inicial de coque:

$$Cc_0 = \frac{Cc_{crac} \times Fs + Cc_{rec} \times Fs_{rec}}{Fs + Fs_{rec}} \quad (4.7)$$

onde:

Cc_{crac} = concentração de coque do sólido que vem da unidade de craqueamento catalítico (kg coque/kg catalisador)

Cc_0 = concentração de coque na partícula à entrada do reator de leito fluidizado, que corresponde a uma média ponderada entre as concentrações de recirculação e à saída do reator de craqueamento catalítico (kg coque/kg catalisador)

Cc_{rec} = concentração de coque do catalisador que está sendo recirculado (kg coque/kg catalisador)

Fs = vazão de sólidos que vem da unidade de craqueamento catalítico (kg/s)

Fs_{rec} = vazão de recirculação de catalisador proveniente do *riser* e fase diluída (kg/s)

Os valores Cc_{crac} , Fs_{rec} e Fs são dados de operação da unidade, e podem ser vistos na Tabela 4.1.

Temperatura inicial do sólido

$$Ts_0 = \frac{Ts_{crac} \times Fs + Ts_{rec} \times Fs_{rec}}{Fs + Fs_{rec}} \quad (4.8)$$

onde:

Ts_0 = temperatura da partícula à entrada do reator de leito fluidizado, que corresponde a uma média ponderada entre as temperaturas de recirculação e à saída do reator de craqueamento catalítico (K)

Ts_{rec} = temperatura do catalisador que está sendo recirculado (K)

Ts_{crac} = temperatura do sólido que vem da unidade de craqueamento catalítico (K)

Os valores de Ts_{crac} , Cc_{crac} , Fs_{rec} e Fs são dados de operação conhecidos (Tabela 4.1), então para definir totalmente Ts_0 e Cc_0 é necessário conhecer Ts_{rec} e Cc_{rec} .

As concentrações de coque e temperatura de recirculação são funções das condições de saída do *riser* e fase diluída. Sabendo que $X\%$ da vazão proveniente do *riser* flui para a fase diluída e $(100 - X\%)$ retorna diretamente para o reservatório A, pode-se determinar as condições de recirculação através de:

$$Cc_{rec} = 0.01 \times [(100 - X) \times Cc_R + X \times Cc_{dil}] \quad (4.9)$$

$$Ts_{rec} = 0.01 \times [(100 - X) \times Ts_R + X \times Ts_{dil}] \quad (4.10)$$

onde:

X = porcentagem da vazão mássica de sólido que flui do *riser* para a fase diluída, e que neste caso, foi considerado 15%.

Cc_R = concentração mássica de coque à saída do *riser* (kg coque/kg catalisador)

Cc_{dil} = concentração mássica de coque à saída do reator de fase diluída (kg coque/kg catalisador)

Ts_R = temperatura do sólido à saída do *riser* (K)

Ts_{dil} = temperatura do sólido à saída do reator de fase diluída (K)

A modelagem do sistema de regeneração com recirculação de sólidos gera um fluxograma com um ciclo de informações. A concentração do coque à entrada do reator de leito fluidizado depende das concentrações do coque à saída do *riser* e *freeboard*, o mesmo acontece com a temperatura. Este *loop* no processo fez com que cálculos iterativos fossem necessários para resolver as equações do modelo. A próxima secção mostra um fluxograma do método de solução adotado na simulação.

4.4.3 - Procedimento Iterativo Adotado na Simulação

Nesta secção, é apresentado o fluxograma usado na simulação do sistema de regeneração considerando a recirculação de sólidos. Adota-se inicialmente modelos pseudo-homogêneos e, em seguida, modelos heterogêneos são usados.

Modelagem Pseudo Homogênea

Quando adota-se este tipo de modelagem, utiliza-se os seguintes modelos para representar cada um dos três vasos de regeneração:

Reator de leito fluidizado:	Modelo <i>grid</i> pseudo-homogêneo
<i>Riser</i> :	Modelo PFR pseudo-homogêneo
<i>Freeboard</i> :	Modelo PFR pseudo-homogêneo

Em relação ao procedimento iterativo empregado, quando se calcula os três vasos de regeneração pela primeira vez, desconsidera-se a recirculação do sólido. A partir do segundo cálculo, a recirculação é sempre considerada.

Obtém-se convergência quando a diferença de temperatura (e concentração do coque) de recirculação entre dois cálculos iterativos consecutivos não ultrapassar um certo valor pré-fixado, que corresponde ao erro permitido.

Fluxograma de Cálculo

- 1) Ler as condições de operação e iniciais, representadas pelas Tabelas 4.1 e 4.2
- 2) Considerar $Ts_0 = Ts_{crac}$ e $Cc_0 = Cc_{crac}$.
- 3) Considerar $Ts_{ant_{rec}} = Ts_0$ e $Cc_{ant_{rec}} = Cc_0$, onde $Ts_{ant_{rec}}$ e $Cc_{ant_{rec}}$ representam as condições de recirculação calculadas na iteração anterior.
- 3) Considerar fluxo mássico de sólido no *freeboard* (F_s) igual ao fluxo de sólidos no *riser*
- 4) Simular a zona de mistura perfeita do reator de leito fluidizado resolvendo simultaneamente as Equações algébricas de (3.1) até (3.4).
- 5) Simular a região de bolhas do reator de leito fluidizado resolvendo simultaneamente as Equações de (3.5) até (3.9). Utiliza-se o método de Runge-Kutta de Quarta Ordem para calcular as equações diferenciais e a Regra dos Trapézios para representar as integrais.

6) Simular o *riser* resolvendo simultaneamente as Equações Diferenciais de (3.20) até (3.23), utilizando-se o Método de Runge-Kutta de Quarta Ordem.

7) Guardar os valores da concentração de coque e de temperatura do leito à saída do *riser*, (Cc_R e Ts_R). Considerar que a temperatura do leito é igual à temperatura do sólido.

8) Simular o *freeboard* resolvendo simultaneamente as Equações Diferenciais de (4.1) até (4.4), utilizando-se o Método de Runge-Kutta de Quarta Ordem.

9) Guardar os valores da concentração de coque e de temperatura do leito à saída do *freeboard*, (Cc_{dil} e Ts_{dil}). Considerar que a temperatura do leito é igual à temperatura do sólido.

10) Calcular as condições de recirculação através das equações (4.9) e (4.10) e obter Ts_{rec} e Cc_{rec}

11) Calcular a diferença em módulo entre as condições de recirculação entre duas iterações consecutivas:

$$DELTs = Ts_{ant_{rec}} - Ts_{rec}$$

$$DELCc = Cc_{ant_{rec}} - Cc_{rec}$$

12) Testar a convergência:

Se DELTs e DELCc forem inferiores ao erro permitido, parar os cálculos, considerando que a convergência foi obtida.

Se DELTs e DELCc forem superiores ao erro permitido continuar o fluxograma

13) Calcular as condições de entrada do reator de leito fluidizado segundo Equações (4.7) e (4.8) e obter Cc_0 e Ts_0 .

14) Atualizar os valores

$$Ts_{ant_{rec}} = Ts_{rec}$$

$$Cc_{ant_{rec}} = Cc_{rec}$$

15) Considerar fluxo mássico de sólido no *freeboard* (F_s) igual 15% do fluxo de sólidos no *riser*

16) Retornar para o passo 4.

Para a simulação heterogênea o processo iterativo é o mesmo aplicado na simulação pseudo-homogênea, entretanto, os modelos adotados na representação dos reatores são diferentes. O caso heterogêneo é visto a seguir.

Modelagem Heterogênea

Quando adota-se este tipo de modelagem, utiliza-se os seguintes modelos para representar cada um dos três vasos de regeneração:

Reator de leito fluidizado:	Modelo <i>grid</i> heterogêneo
<i>Riser</i> :	Modelo PFR heterogêneo
<i>Freeboard</i> :	Modelo PFR heterogêneo

Na simulação pseudo-homogênea, assumiu-se que a temperatura do sólido à saída do *riser* e à saída do *freeboard* eram iguais à temperatura do leito, a fim de se calcular as condições de recirculação do catalisador. Na modelagem heterogênea, esta aproximação não é necessária pois é possível calcular explicitamente a temperatura do sólido, via os balanços de energia no catalisador.

Na modelagem pseudo-homogênea da zona de mistura perfeita do reator de leito fluidizado, obtém-se valores de concentração e temperaturas do leito que são considerados constantes ao longo de toda esta região, uma vez que tem-se um sistema algébrico de equações do modelo.

Na modelagem heterogênea, o sistema de equações que representa o balanço de massa ainda é algébrico, entretanto, as equações de balanço de energia para a fase gasosa e particulada são diferenciais.

As equações para a zona de mistura perfeita são então resolvidas utilizando-se o método de Runge-Kutta de Quarta Ordem para calcular o balanço de energia, e simultaneamente, as equações de balanço de material são resolvidas para a cada passo de integração. Desta forma, quando aplica-se a modelagem heterogênea, obtém-se perfis de concentração e temperatura ao longo da altura da zona de mistura perfeita.

Fluxograma de Cálculo

- 1) Ler as condições de operação e iniciais, representadas pelas Tabelas 4.1 e 4.2
- 2) Considerar $Ts_0 = Ts_{crac}$ e $Cc_0 = Cc_{crac}$.
- 3) Considerar $Ts_{ant_{rec}} = Ts_0$ e $Cc_{ant_{rec}} = Cc_0$, onde $Ts_{ant_{rec}}$ e $Cc_{ant_{rec}}$ representam as condições de recirculação calculadas na iteração anterior.
- 3) Considerar fluxo mássico de sólido no *freeboard* (F_s) igual ao fluxo de sólidos no *riser*

4) Simular a zona de mistura perfeita do reator de leito fluidizado resolvendo simultaneamente as Equações de (3.11) até (3.13) e (3.18) e (3.19).

5) Simular a região de bolhas do reator de leito fluidizado resolvendo simultaneamente as Equações de (3.14) até (3.19). Utiliza-se o método de Runge-Kutta de Quarta Ordem para calcular as equações diferenciais e a Regra dos Trapézios para representar as integrais.

6) Simular o *riser* resolvendo simultaneamente as Equações Diferenciais de (3.32) até (3.36), utilizando-se o Método de Runge-Kutta de Quarta Ordem.

7) Guardar os valores da concentração de coque e de temperatura do leito à saída do *riser*, (Cc_R e Ts_R).

8) Simular o *freeboard* resolvendo simultaneamente as Equações Diferenciais de (4.1) até (4.3), e (4.5) e (4.6) utilizando-se o Método de Runge-Kutta de Quarta Ordem.

9) Guardar os valores da concentração de coque e de temperatura do leito à saída do *freeboard*, (Cc_{dil} e Ts_{dil}).

10) Calcular as condições de recirculação através das equações (4.9) e (4.10) e obter Ts_{rec} e Cc_{rec}

11) Calcular a diferença em módulo entre as condições de recirculação entre duas iterações consecutivas:

$$\begin{aligned} DELTs &= Ts_{ant_{rec}} - Ts_{rec} \\ DELCc &= Cc_{ant_{rec}} - Cc_{rec} \end{aligned}$$

12) Testar a convergência:

Se $DELTs$ e $DELCc$ forem inferiores ao erro permitido, parar os cálculos (convergência obtida)

Se $DELTs$ e $DELCc$ forem superiores ao erro permitido continuar o fluxograma

13) Calcular as condições de entrada do reator de leito fluidizado segundo Equações (4.7) e (4.8) e obter Cc_0 e Ts_0 .

14) Atualizar os valores

$$\begin{aligned} Ts_{ant_{rec}} &= Ts_{rec} \\ Cc_{ant_{rec}} &= Cc_{rec} \end{aligned}$$

15) Considerar fluxo mássico de sólido no *freeboard* (Fs) igual 15% do fluxo de sólidos no *riser*

16) Retornar para o passo 4.

Na próxima secção são apresentados alguns resultados obtidos da simulação do sistema de regeneração considerando a modelagem pseudo-homogênea.

4.5 - Resultados da Simulação Pseudo-Homogênea

O sistema de regeneração industrial, que está sendo simulado, contempla a recirculação de sólidos. Portanto, os resultados obtidos da simulação podem ser comparados com alguns dados experimentais de temperatura ao longo dos leitos e concentração à saída do reator de fase diluída. Estes dados são disponíveis para as duas condições de operação apresentadas na Tabela 4.2, e podem ser vistos na Tabela 4.3.

Como será visto posteriormente, estes dados industriais serão úteis no ajuste de parâmetros como tempo de residência, coeficiente de transferência de calor e área interfacial entre gás e sólido, quando o modelo heterogêneo for considerado.

Utilizando-se as condições de operação e dimensões dos reatores apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2 foram obtidos perfis de concentração via simulação para as condições de oxidação total e parcial. As correlações utilizadas para representar os parâmetros das equações de balanço de massa e energia podem ser vistas no Apêndice 3.2.

Tabela 4.3: Dados experimentais disponíveis

Variável/Caso	I	II
Tcombustor (C)	677	668
Triser (C)	689	672
Tdiluída (C)	711	746
Tdensa (C)	708	699
CO ₂ (fração molar)	16.6	16.50
CO (fração molar)	5.9	0.00
O ₂ (fração molar)	0.21	2.60
Coque reg. % peso	0.07	0.02
RHO comb (kg/m ³)	228	260
RHO <i>riser</i> (kg/m ³)	47	88

Notas com relação aos dados experimentais:

Tcombustor - medida à 915mm a partir da grade distribuidora de ar

Triser - medida à saída do combustor e entrada do *riser* (x = 6.09 m)

Tdiluída - medida no bocal dos ciclones ao final da zona diluída (x=33.22m)

Tdensa - temperatura média do catalisador coletado na saída do *riser* e das pernas dos ciclones, (reservatório A)

As concentrações dos componentes em fase gasosa (O_2 , CO , CO_2) estão representados em fração volumétrica do gás em base seca.

Inicialmente, considera-se que esteja ocorrendo as reações de oxidação do carbono, hidrogênio, além da oxidação homogênea e heterogênea do monóxido de carbono. As expressões das taxas de reação e parâmetros cinéticos encontram-se no Capítulo 2.

As Figuras 4.3 e 4.4 respectivamente mostram os perfis de fração molar do gás de combustão para os casos de oxidação parcial e total. As marcas no final dos perfis representam os valores experimentais de fração molar à saída do sistema de regeneração.

Analogamente, as Figuras 4.5 e 4.6 mostram perfis de coque para os casos I e II, enquanto que as Figuras 4.7 e 4.8 mostram os perfis de temperatura.

Os resultados preditos do modelo pseudo-homogêneo estão bastante divergentes dos dados industriais. Da Tabela 4.3 observa-se que quando opera-se em condições de oxidação total, todo o monóxido de carbono é consumido, mais isto não é verdadeiro no caso da oxidação parcial.

Das Figuras 4.3 e 4.4 observa-se que para qualquer uma das condições de operação, os resultados de simulações prevêem consumo total do monóxido de carbono.

Tendo em vista os dois conjunto de dados experimentais disponíveis, concluiu-se que a cinética da taxa de oxidação homogênea de CO reportada por Faltsi-Vasalos e Savarvelou (1991) e utilizada neste trabalho superestima as conversões de monóxido de carbono. Embora utilizada em trabalhos de simulação de regeneradores de craqueamento catalítico, ela apresenta uma faixa de validade que às vezes não corresponde às condições de operação do reator. Desta forma, resultados mais coerentes foram obtidos quando somente a oxidação heterogênea do CO foi considerada.

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram os perfis de fração molar do gás obtidos quando a taxa de oxidação homogênea do monóxido de carbono não é considerada. Observa-se que o monóxido de carbono é consumido mais lentamente, entretanto agora é predita uma concentração mais elevada que a experimental no caso II.

Tentou-se ajustar outras variáveis obtidas por correlação, como por exemplo o coeficiente de transferência de massa entre bolhas e emulsão, a fim de se obter perfis de concentração e temperatura que fossem coerentes com aqueles obtidos experimentalmente. Entretanto, o modelo pseudo-homogêneo de recirculação de sólidos não se mostrou satisfatório para representar a unidade industrial de regeneração.

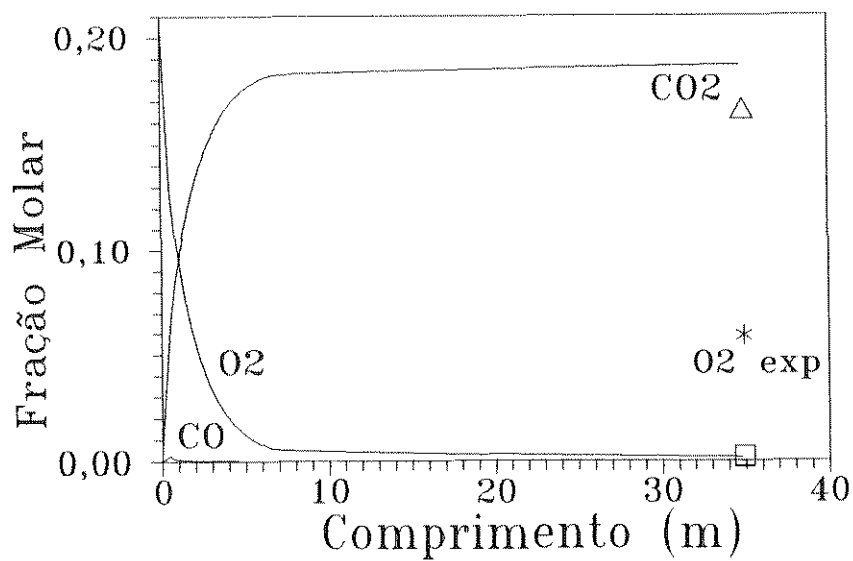


Figura 4.3: Fração molar do gás para o caso de oxidação parcial

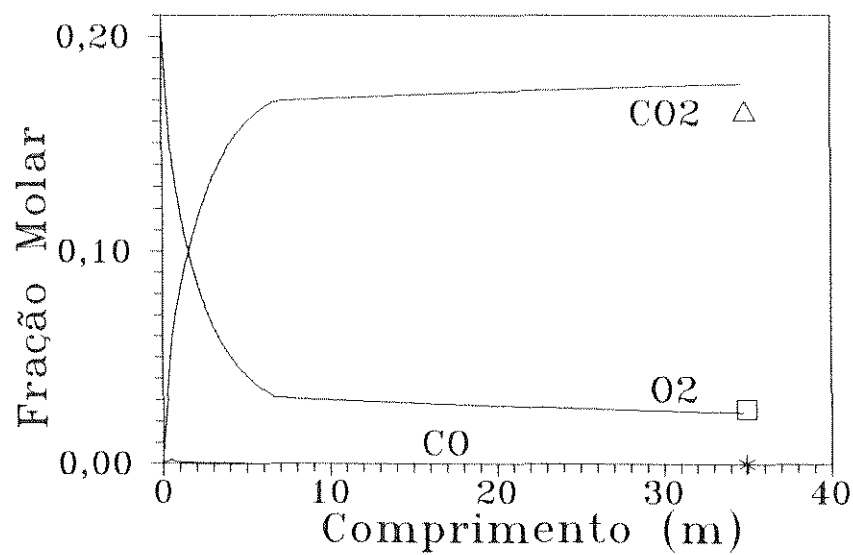


Figura 4.4: Fração molar do gás para o caso de oxidação total

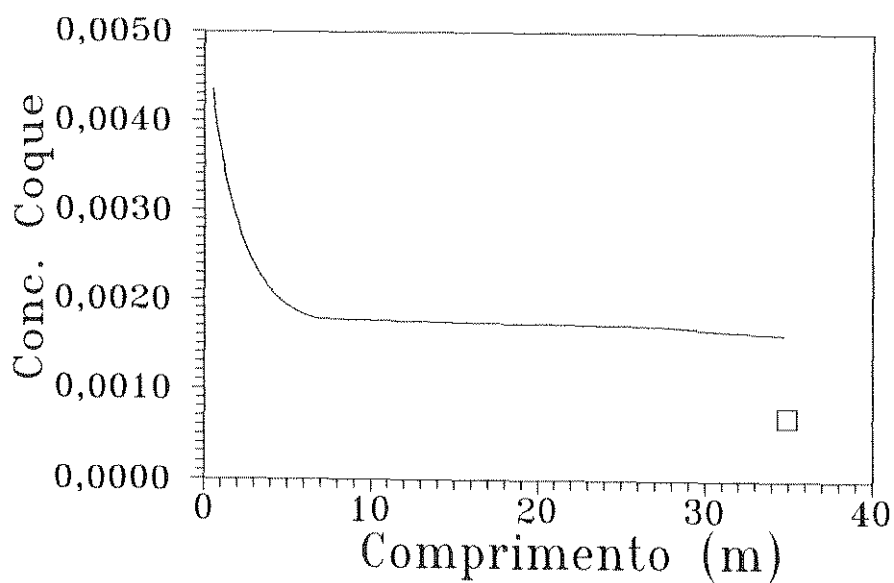


Figura 4.5: Perfil de Concentração de carbono para o caso I

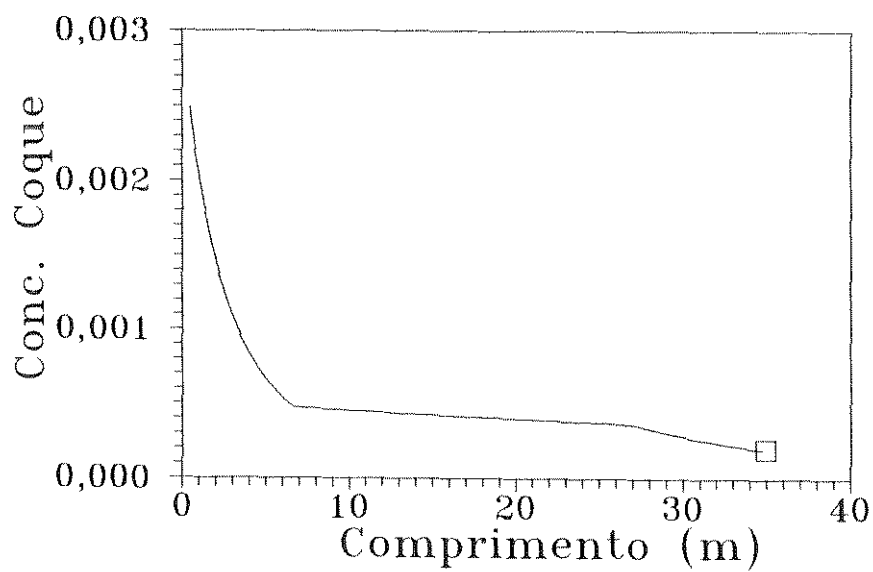


Figura 4.6: Perfil de Concentração de carbono para o caso II

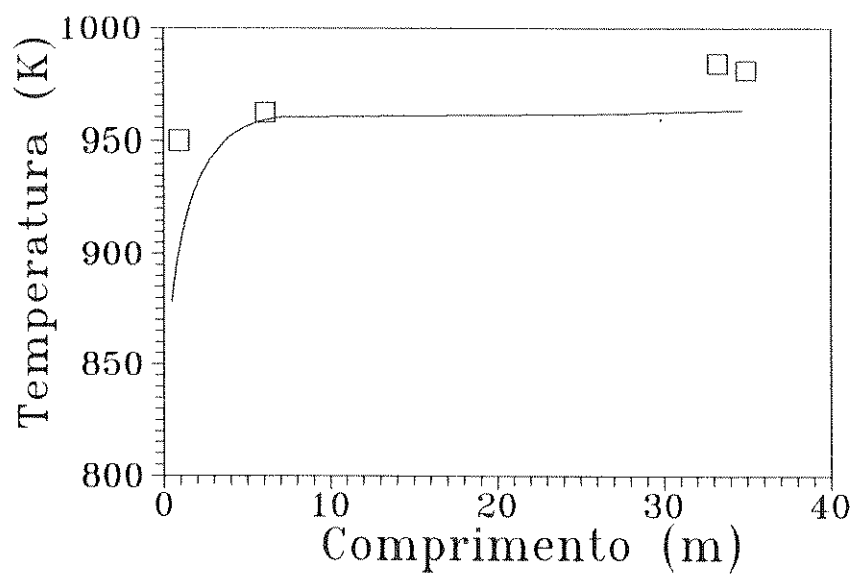


Figura 4.7: Perfil de Temperatura para o caso I

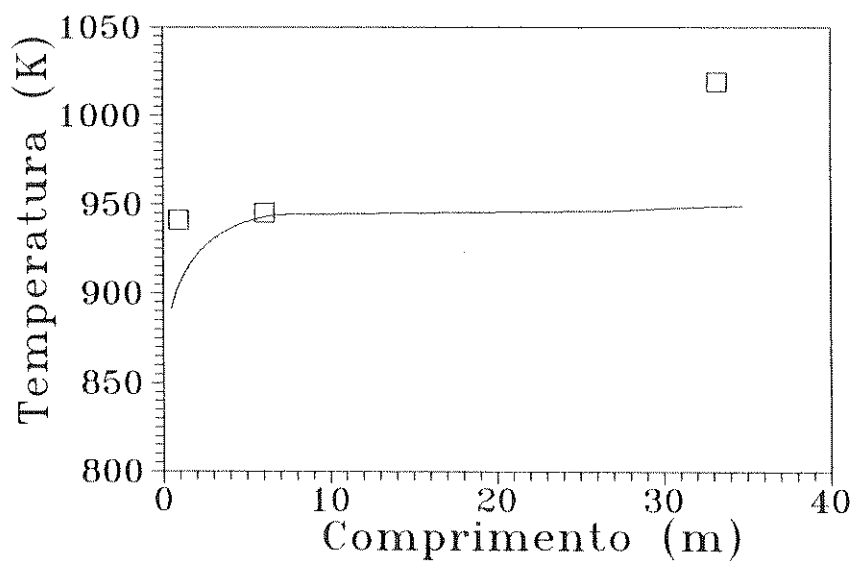


Figura 4.8: Perfil de temperatura para o caso II

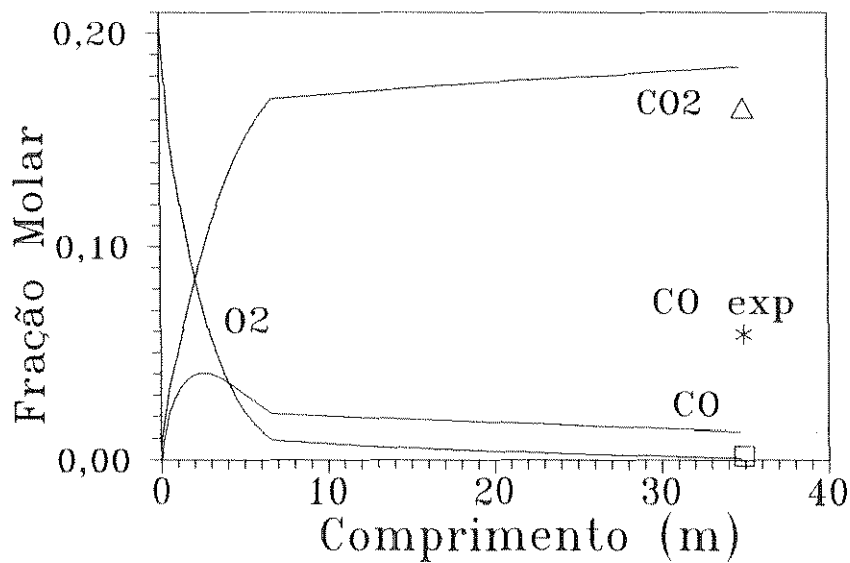


Figura 4.9: Perfis de fração molar do gás quando a taxa de oxidação homogênea de CO não é considerada para o caso I.

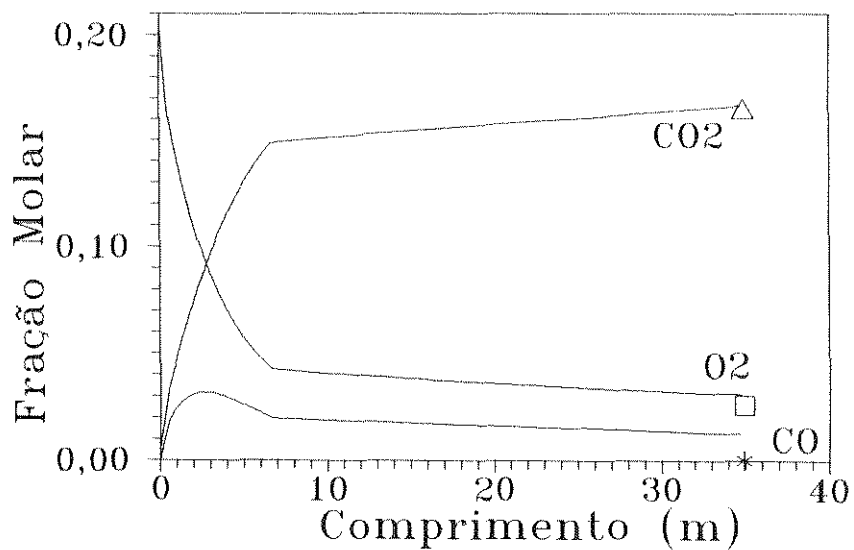


Figura 4.10: Perfis de fração molar do gás quando a taxa de oxidação homogênea de CO não é considerada para o caso II.

O modelo heterogêneo foi então utilizado. Na próxima secção será visto que ele consegue representar bem os dados experimentais. O fato do modelo heterogêneo ter intrinsecamente parâmetros ajustáveis, como h_a , e tempo de residência, facilita a melhor performance do modelo.

Nas Figuras de 4.3 até 4.10, foi considerado o arraste de vapor de água vindo do *stripper* no cálculo das condições de alimentação de ar de combustão. A Figura 4.11 mostra perfis de temperatura considerando-se ou não o arraste de vapor. Observa-se que os perfis são praticamente coincidentes. O mesmo acontece nos perfis de concentração (não mostrado).

Na próxima secção, são apresentados os resultados obtidos da simulação do sistema de regeneração considerando a recirculação de sólidos, quando a modelagem heterogênea é adotada.

4.6 - Resultados da Simulação Heterogênea

Quando o modelo heterogêneo é adotado, deve-se ajustar os parâmetros de transferência de calor entre fases e os parâmetros de tempo de residência para cada um dos reatores.

Quando o tempo de residência é superestimado, não condizendo com a realidade do sistema, pode-se ter perfis de temperatura fortemente ascendente, mesmo para baixas taxas de reação, que ocorrem quando a concentração do reagente é pequena. Isto ocorre devido a própria característica da equação diferencial da variação da temperatura do sólido com o comprimento do leito.

Uma maneira de se fazer um primeiro ajuste nos tempos de residência é observar a coerência entre os perfis de temperatura e taxas de reação química.

Inicialmente desconsidera-se as taxas de oxidação homogênea e heterogênea do monóxido de carbono, e escolhe-se valores para tempo de residência. Numa primeira análise adota-se os seguintes tempos:

Tabela 4.4: Primeira estimativa de tempos de residência

região do reator	tempo de residência (s)
zona de mistura perfeita	1
região de bolhas	12
reator de fluidização rápida	5
reator de fase diluída	5

A escolha dos tempos de residência não é totalmente aleatória, pois procura-se manter a mesma ordem de grandeza dos tempos determinados para o sistema de regeneração desconsiderando a recirculação de sólidos (Capítulo 3).

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram perfis de temperatura do sólido obtidas para o caso de oxidação parcial e total respectivamente. Observa-se claramente que o tempo de residência para a região diluída está superestimado, pois o aumento súbito de temperatura nesta região não é justificável fisicamente.

Quando se reduz o tempo de residência no *freeboard* para 3 segundos, os perfis de temperatura começam a se tornar mais coerentes (não mostrado). Esta metodologia vai sendo aplicada até se conseguir um conjunto de valores para tempo de residência que pareça adequado. Os tempos de residência ajustados para este sistema de regeneração podem ser vistos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Estimativa final de tempos de residência

região do reator	tempo de residência (s)
zona de mistura perfeita	1
região de bolhas	12
reator de fluidização rápida	4
reator de fase diluída	2

Os valores de coeficientes de transferência de calor entre fases usados para gerar os resultados da Tabela 4.5 são os mesmos usados na modelagem do sistema de regeneração desconsiderando a recirculação de sólidos. Posteriormente será mostrado que este parâmetro (hav) afeta muito pouco os perfis de concentração e temperatura.

Da mesma forma que acontece no caso da modelagem pseudo-homogênea, quando as oxidações homogênea e heterogênea do CO são consideradas, existe um consumo superestimado do monóxido de carbono.

Também neste caso, quando desconsiderada a oxidação homogênea do CO, os resultados melhoram. Entretanto, os perfis preditos pela modelagem heterogênea são melhores que os preditos pela pseudo-homogênea.

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram perfis de fração molar do gás para os casos de oxidação parcial e total respectivamente. A oxidação homogênea do CO não é considerada. Observa-se que apesar da combustão do CO estar ainda superestimada, existe uma coerência nos perfis. Para o caso da oxidação parcial, o CO é consumido mais lentamente, ao passo que o oxigênio reage mais rapidamente, o que qualitativamente concorda com os dados experimentais.

Nota-se também que para o caso de oxidação parcial, as temperaturas são menores e o coque é consumido mais lentamente. Esta tendência também concorda qualitativamente com os dados industriais (não mostrado).

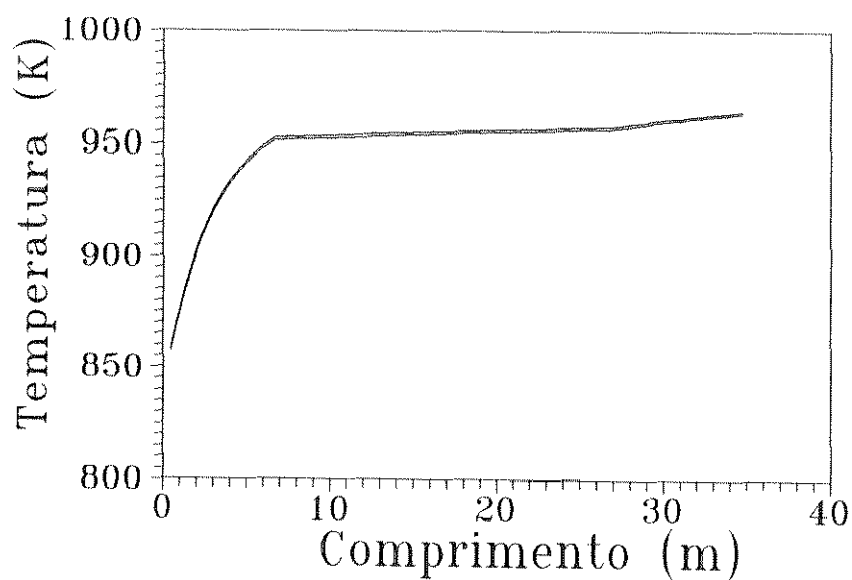


Figura 4.11: Perfis de temperatura considerando ou não o arraste de vapor

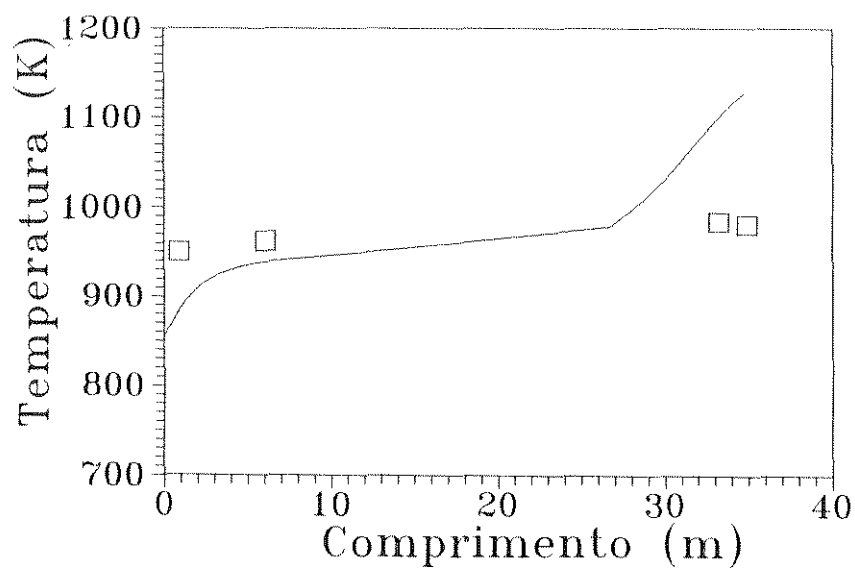


Figura 4.12: Perfis de temperatura do sólido para o caso de oxidação parcial

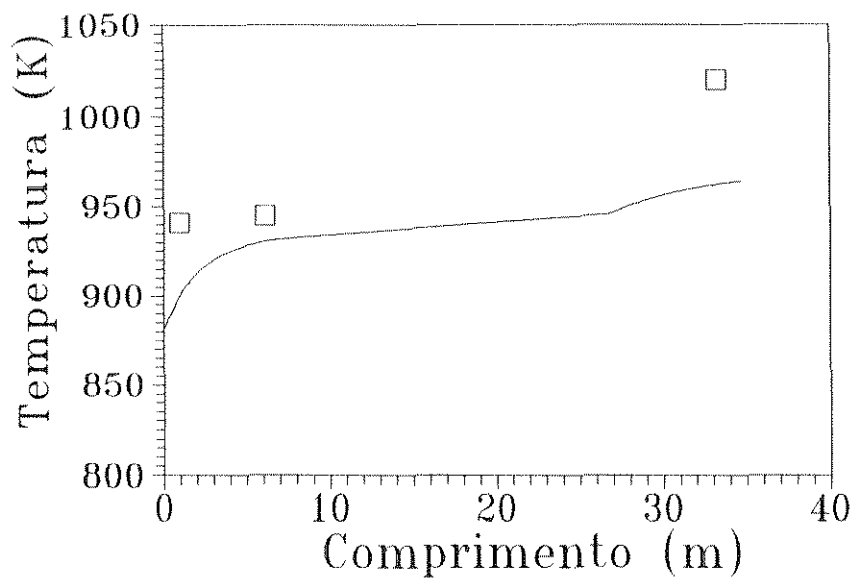


Figura 4.13: Perfis de temperatura do sólido para o caso de oxidação total

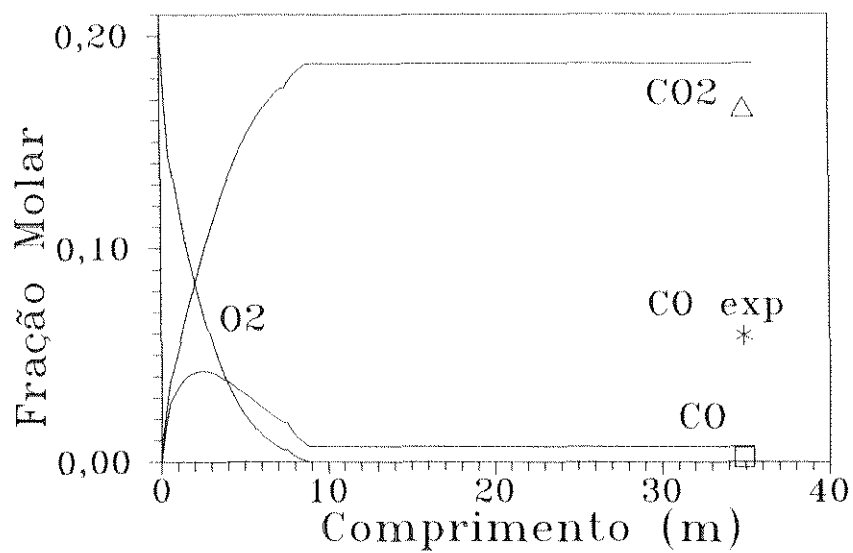


Figura 4.14: Perfis de fração molar do gás para o caso de oxidação parcial

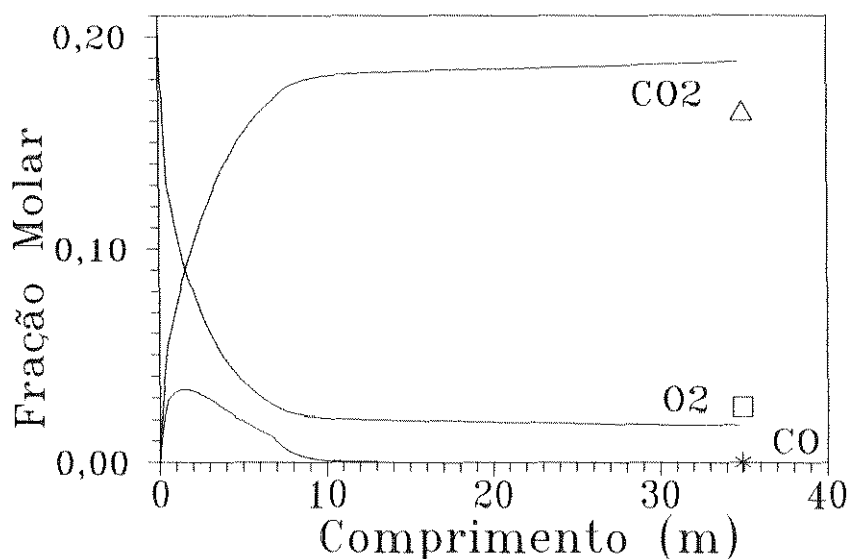


Figura 4.15: Perfis de fração molar do gás para o caso de oxidação total

Entretanto a taxa de reação heterogênea do monóxido de carbono ainda superestima a combustão do coque, principalmente no início do reator, de forma que a temperatura calculada à $x=6.09\text{m}$ para o segundo conjunto de dados supera a temperatura experimental.

A alteração na energia de ativação e/ou no fator pré-exponencial da constante da taxa de oxidação heterogênea do CO pode ser feita a fim de obter perfis de concentração e temperatura que se aproximem mais dos pontos experimentais. Vários testes foram feitos neste sentido, e concluiu-se que os melhores resultados são obtidos quando divide-se o fator pré-exponencial por dez. Os perfis de concentração e temperatura obtidos podem ser vistos nas Figuras de 4.16 até 4.21. Esta análise também pode ser vista em Maciel Filho e Lona Batista (1994,f).

O ajuste do tempo de residência foi feito considerando-se que não existia a oxidação do CO. Na próxima seção, será feito um estudo de sensibilidade paramétrica para os parâmetros de ajuste do modelo (hav e tempo de residência), após esta definição final das reações químicas a serem consideradas.

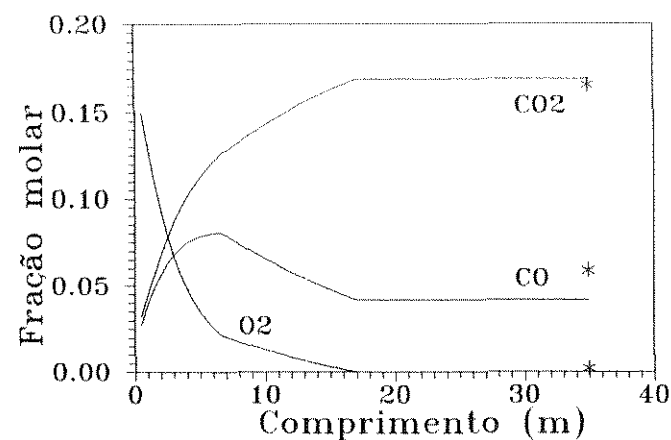


Figura 4.16: Fração molar para caso I

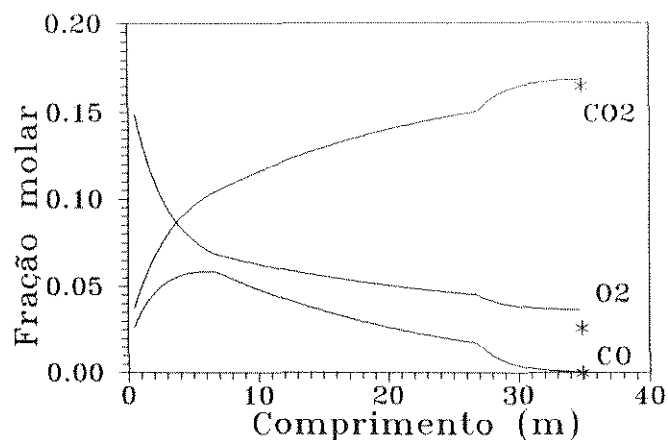


Figura 4.17: Fração molar para caso II

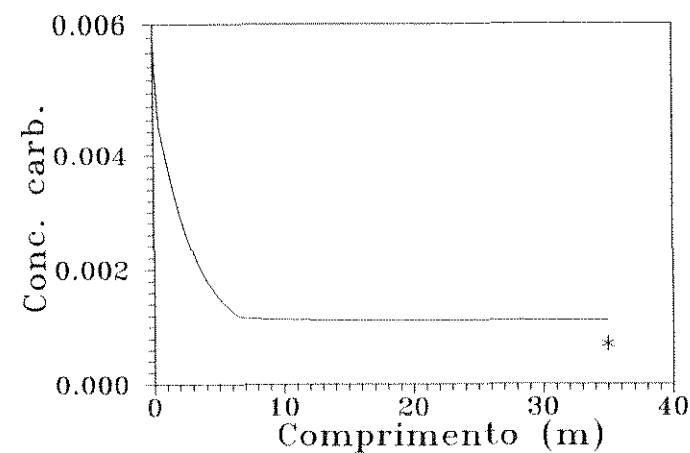


Figura 4.18: Concentração do Carbono para caso I

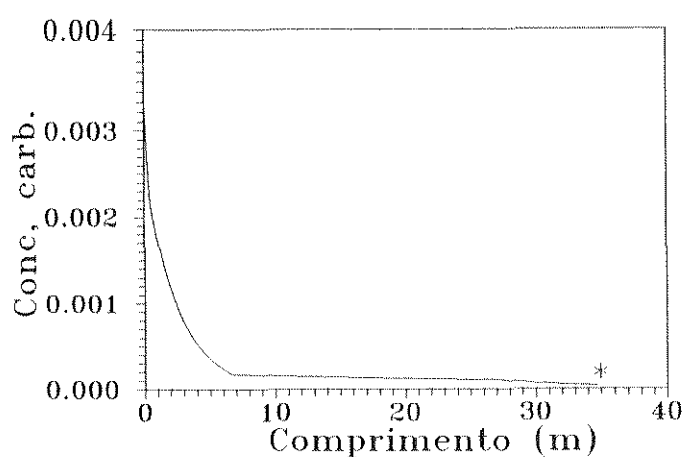


Figura 4.19: Concentração do Carbono para caso II

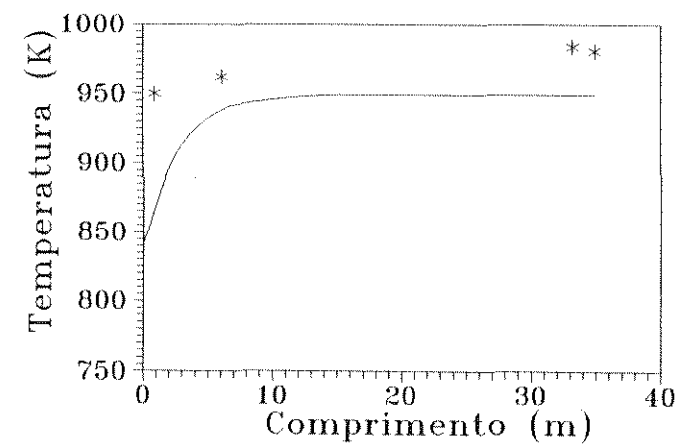


Figura 4.20: Perfil de temperatura para caso I

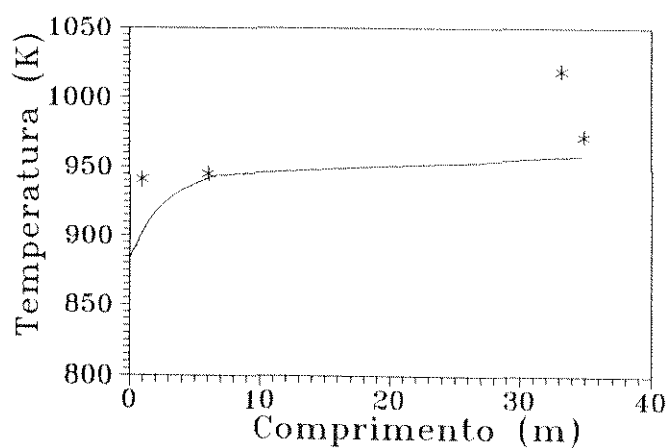


Figura 4.21: Perfil de temperatura para caso II

4.6.1 - Estudo de sensibilidade paramétrica

O valor do parâmetro de transferência de calor entre as fases sólida e gasosa (hav) foi ajustado como sendo igual a 100. Um estudo paramétrico foi realizado, a fim de determinar o quanto os perfis de temperatura e concentração são sensíveis a variações neste parâmetro.

As Figuras de 4.22 até 4.27 mostram perfis de fração molar do gás, concentração do carbono e temperatura para os casos de oxidação parcial e total tendo hav como parâmetro. Escolheu-se um valor padrão de hav como sendo 100, e foram feitas alterações em $\pm 50\%$. Observa-se que, apesar das variações em hav serem bastante grandes, os perfis de concentração e temperatura ficam praticamente inalterados.

Uma análise semelhante foi feita em relação ao tempo de residência. Os perfis de fração molar do gás e temperatura do sólido, tendo o tempo de residência como parâmetro, podem ser vistos nas Figuras de 4.28 até 4.35. As alterações realizadas nos tempos de residência também foram grandes, e podem ser observadas na tabela que segue:

Tabela 4.6: Alterações realizadas nos tempos de residência durante o estudo paramétrico

	padrão (s)	aumento (s)	diminuição (s)
zona mistura perfeita	1.0	2.0	0.5
região de bolhas	12.0	18.0	6.0
<i>riser</i>	4.0	6.0	2.0
<i>freeboard</i>	2.0	3.0	1.0

Observa-se que alterações em $\pm 50\%$ nos tempos de residência do *riser* ou fase diluída não trazem alterações significativas nos perfis de temperatura do sólido e fração molar dos componentes em base seca.

O tempo de residência na região dos jatos e leito borbulhante do reator de leito fluidizado são os parâmetros mais sensíveis ao modelo. Isto ocorre porque são nestas regiões que as conversões ocorrem de maneira mais significativa.

Desta análise paramétrica conclui-se que o ajuste do tempo de residência e hav antes de se fixar a taxa de oxidação do CO não traz nenhum prejuízo na determinação neste parâmetro.

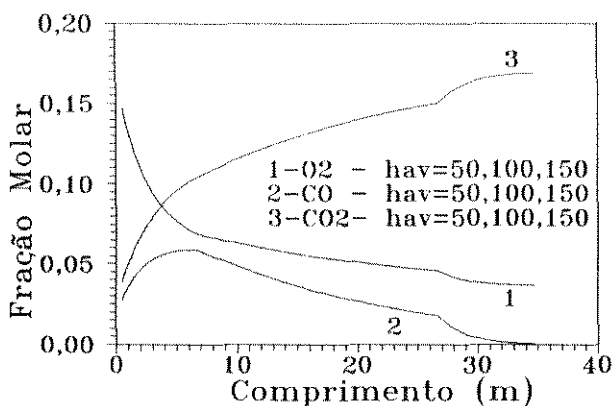


Figura 4.22: Fração molar para caso II tendo hav como parâmetro.

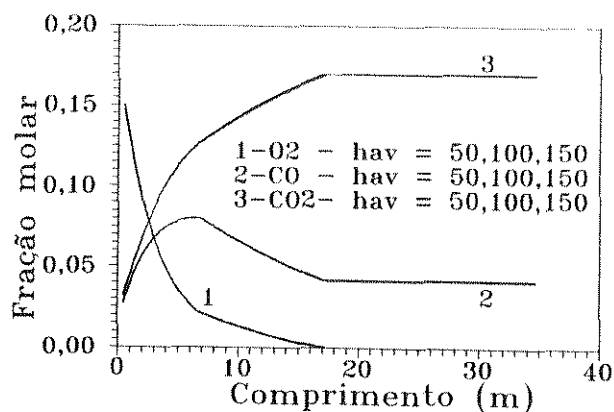


Figura 4.23: Fração molar para caso I tendo hav como parâmetro.

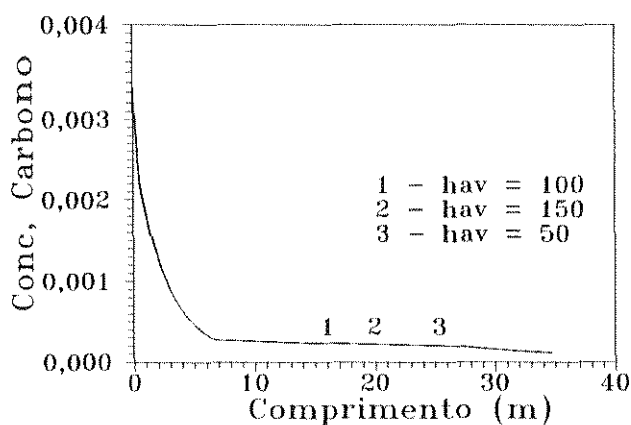


Figura 4.24: Concentração do Carbono para caso II tendo hav como parâmetro.

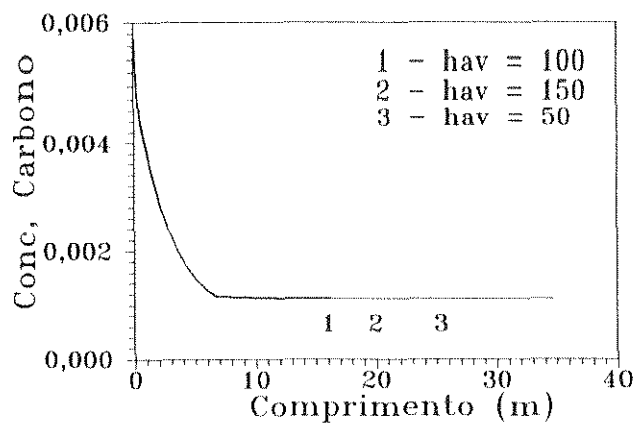


Figura 4.25: Concentração do Carbono para caso I tendo hav como parâmetro.

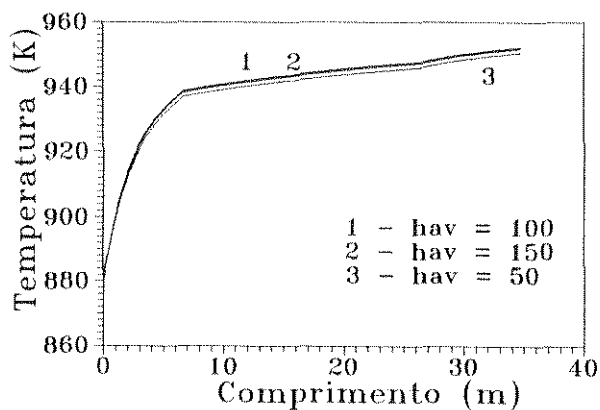


Figura 4.26: Perfil de temperatura para caso II tendo hav como parâmetro.

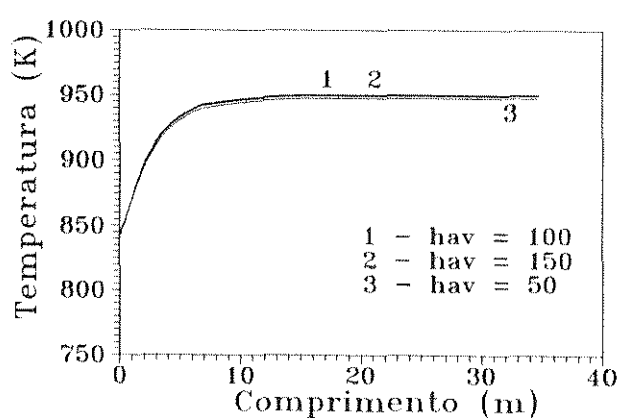


Figura 4.27: Perfil de temperatura para caso I tendo hav como parâmetro.

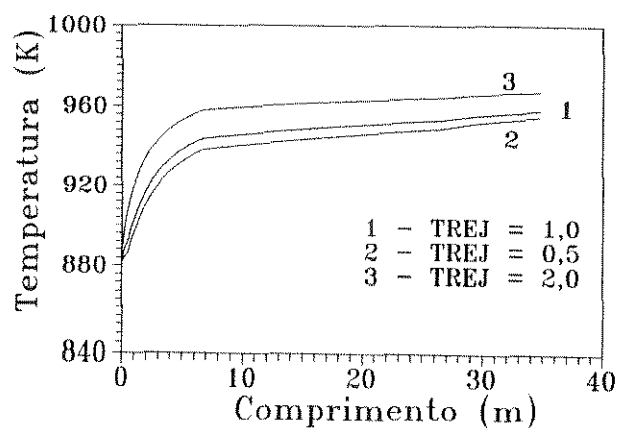


Figura 4.28: Perfil de temperatura com tempo de residência nos jatos como parâmetro

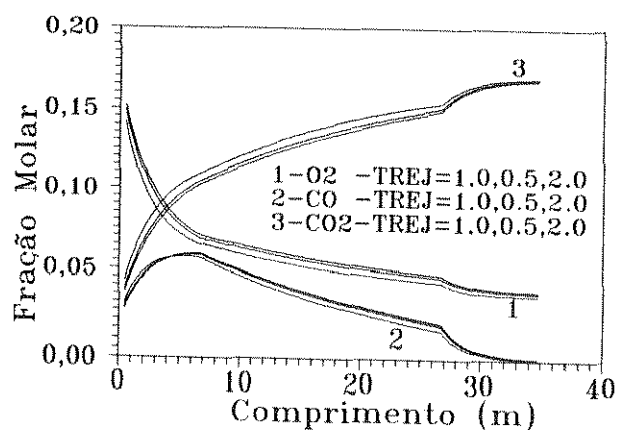


Figura 4.29: Fração molar com tempo de residência nos jatos como parâmetro

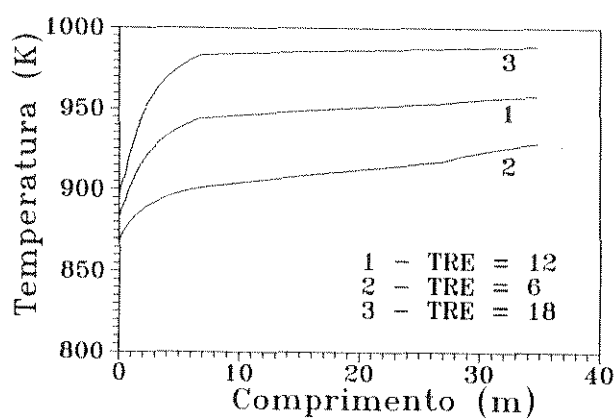


Figura 4.30: Perfil de temperatura com tempo de residência nas bolhas como parâmetro

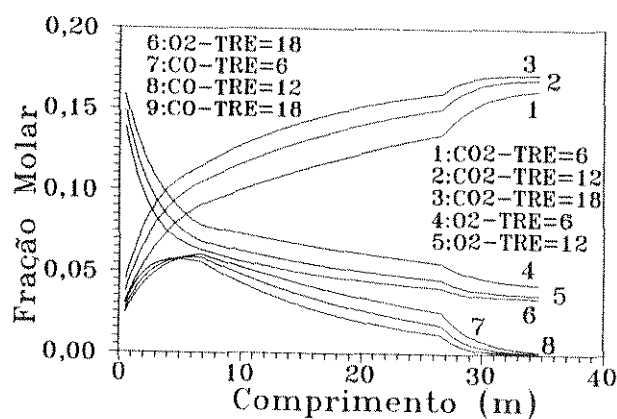


Figura 4.31: Fração molar com tempo de residência nas bolhas como parâmetro

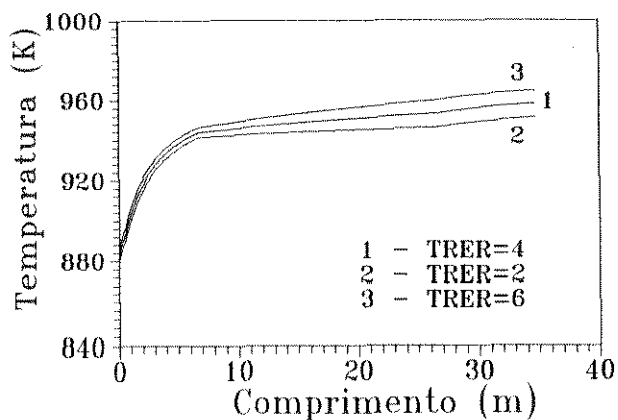


Figura 4.32: Perfil de temperatura com tempo de residência no *riser* como parâmetro

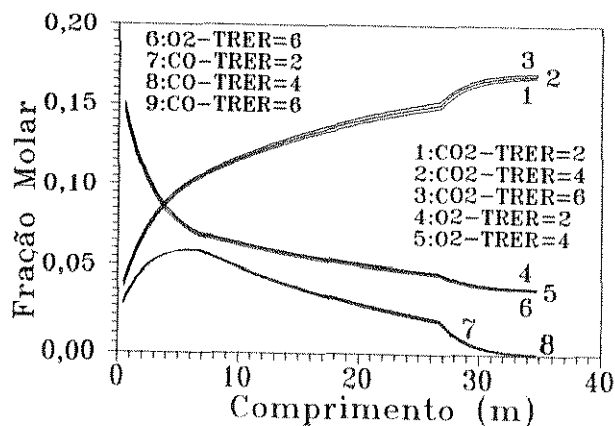


Figura 4.33: Fração molar com tempo de residência no *riser* como parâmetro

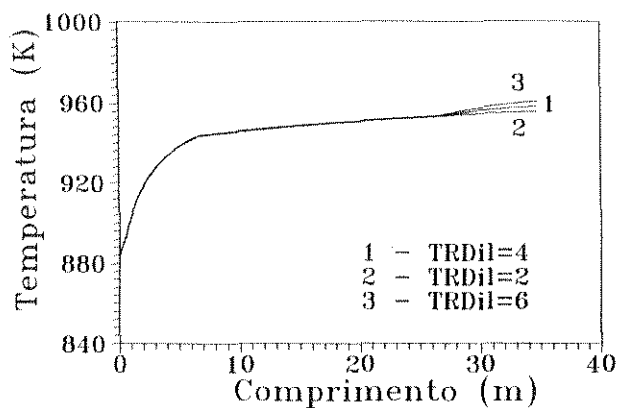


Figura 4.34: Perfil de temperatura com tempo de residência no *freeboard* como parâmetro

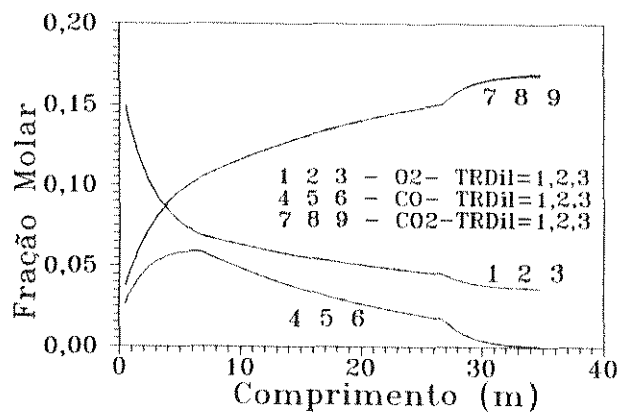


Figura 4.35: Fração molar com tempo de residência no *freeboard* como parâmetro

4.7 - Conclusões

Neste capítulo, é feita a simulação do sistema de regeneração considerando a recirculação interna de catalisador. Para isto, foi necessário modelar mais um vaso de reação, o *freeboard*. Desenvolve-se um modelo PFR pseudo-homogêneo, e em seguida, um modelo PFR heterogêneo para representar o comportamento do reator em fase diluída.

A simulação do sistema de regeneração, considerando a recirculação de sólidos, foi feita assumindo-se modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos. No primeiro caso, utiliza-se o modelo *grid* pseudo-homogêneo para simular o reator de leito fluidizado, e o modelo PFR pseudo-homogêneo para simular o comportamento do *riser* e *freeboard*.

Quando a modelagem heterogênea é considerada, utiliza-se o modelo *grid* heterogêneo, para simular o reator de leito fluidizado, e o modelo PFR heterogêneo para simular o *riser* e *freeboard*.

Quando a recirculação de sólidos é considerada, é possível comparar os resultados preditos com dados industriais. Conclui-se que na modelagem heterogênea, a predição é mais próxima dos dados experimentais.

O modelo heterogêneo mostrou-se robusto apesar de ser necessário fixar vários parâmetros de ajuste. Os perfis de concentração obtidos da simulação concordam bastante com dados industriais nas duas condições de operação disponíveis. As temperatura preditas são um pouco menores que as medidas experimentalmente.

No próximo capítulo, resolve-se o problema da simulação do sistema de regeneração, considerando a recirculação de sólidos e modelagem heterogênea, através do método de colocação ortogonal. As predições obtidas do método de colocação são comparadas com os resultados obtidos neste capítulo.

Capítulo 5

Solução Alternativa por Colocação Ortogonal

5.1 - Introdução

Nos Capítulos 3 e 4, as equações integro diferenciais geradas na modelagem do sistema de regeneração são resolvidas usando-se o método de Runge-Kutta associado a definição da regra dos Trapézios, esta última usada para aproximar as integrais.

Um método de solução alternativo é proposto neste capítulo. O método de Colocação Ortogonal pode ser interessante na simulação deste tipo de unidade de regeneração, principalmente se se pretende evoluir para um sistema dinâmico ou bidimensional. Os resultados podem ser mais precisos e obtidos de forma mais rápida e eficiente.

O modelo adotado neste capítulo para a simulação do sistema de regeneração considera a recirculação interna dos sólidos. Adota-se o modelo *grid* heterogêneo para a simulação do reator de leito fluidizado e o modelo PFR heterogêneo para a simulação do *riser* e *freeboard*.

A secção 5.2 apresenta algumas definições sobre o método de Colocação Ortogonal. Na secção 5.3, o método de colocação será aplicado na simulação do *riser*. As equações algébricas não lineares para a modelagem desta região do reator são obtidas através da discretização das equações diferenciais apresentadas no Capítulo 3.

Ainda nesta secção, são usados os métodos de Newton e Broyden para a resolução do sistema de equações algébricas. A comparação entre estes dois métodos em relação à eficiência também é feita. Na secção 5.4, aplica-se o método de Colocação Ortogonal para a simulação do *freeboard*.

A secção 5.5 apresenta a simulação da região de mistura perfeita através do método de Colocação Ortogonal. Diferentemente do que ocorria para as outras duas regiões do reator mencionadas anteriormente, na zona de mistura perfeita, o sistema de equações gerado na modelagem é constituído por equações diferenciais e algébricas. As equações diferenciais devem ser discretizadas, mas as equações algébricas ficam inalteradas, sendo calculadas a cada ponto de colocação. Os resultados de simulação são comparados com aqueles obtidos do método de Runge-Kutta de quarta ordem.

Na secção 5.6, aplica-se o método de Colocação Ortogonal para a simulação da região de bolhas do reator de leito fluidizado. O sistema de equações para representar esta última região é composto de equações diferenciais, integrais e algébricas.

Geralmente, o cálculo de uma integral via quadratura não é realizado juntamente com outros tipos de equações (diferenciais e algébricas) durante a simulação do processo. Um exemplo disto é o cálculo do fator de efetividade, que é realizado após a resolução das equações do modelo da partícula. Neste trabalho, as integrais presentes no balanço de massa na fase emulsão, devem ser resolvidas simultaneamente com equações algébricas e diferenciais.

Quando este procedimento é usado, é necessário fazer uma aproximação da fórmula da quadratura, se o ponto de colocação para o qual as equações estão sendo calculadas for um ponto de colocação interno (raiz diferente de 1). Isto é necessário pois, para o cálculo da integral por quadratura nestes pontos, é necessário conhecer as concentrações nas raízes internas neste subintervalo (de zero até o ponto que representa o ponto de colocação interno, onde as equações estão sendo efetuadas). Detalhes sobre a metodologia proposta encontram-se na secção 5.6

Para facilitar a comparação entre os resultados obtidos dos métodos de Colocação Ortogonal e Runge-Kutta, nas primeiras secções, não foi considerada a recirculação dos sólidos. Desta forma, tinha-se sempre um problema de valor inicial, e cálculos iterativos não eram necessários. Na secção 5.7, a recirculação interna de partículas é levada em consideração. Quando esta suposição é feita, o critério de convergência adotado para parar o processo iterativo afeta a qualidade e precisão dos resultados obtidos. Nesta secção, os métodos de Colocação Ortogonal e Runge-Kutta são comparados em relação a sensibilidade ao critério de convergência assumido. O fluxograma do programa que considera a recirculação de sólidos também é apresentado nesta secção. As conclusões deste capítulo podem ser vistas na secção 5.8

5.2 - Definições sobre o método de Colocação Ortogonal

O método de Colocação Ortogonal é um método de resíduos ponderados. Este método consiste em escolher uma função tentativa como solução da equação diferencial. Seja a equação:

$$f(x, y, y', y'', \dots) = 0, \quad (5.1)$$

com $(0 \leq x \leq 1)$.

Deve-se escolher uma função tentativa $y_t(x) = f(x)$ e substituí-la na equação acima. Então, tem-se:

$$f(x, y_t, y_t', y_t'', \dots) = R(x), \quad (5.2)$$

onde:

$R(x)$ = resíduo.

Fazendo a integração, tem-se:

$$\int_0^1 [W(x)f(x, y_t, y_t', y_t'', \dots)]dx = \int_0^1 W(x)R(x)dx \quad (5.3)$$

onde:

$W(x)$ = função peso.

A função peso é ortogonal ao resíduo. Como o produto escalar de vetores ortogonais é nulo, tem-se:

$$\int_0^1 W(x)R(x)dx = 0 \quad (5.4)$$

e

$$\int_0^1 W(x)f(x, y_t, y_t', y_t'', \dots)dx = 0 \quad (5.5)$$

No método de Colocação Ortogonal, escolhe-se polinômios ortogonais para as funções tentativas. Suponha a série de polinômios de Lagrange de grau m :

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m A_j x^j, \quad \text{com} \quad (0 \leq x \leq 1).$$

Os coeficientes A_j são definidos exigindo que P_1 seja ortogonal a P_0 , P_2 seja ortogonal a P_1 e P_0 , e P_m sejam ortogonais a cada P_k , onde $k \leq m-1$. A condição de ortogonalidade pode incluir a função peso $W(x) \geq 0$. Tem-se, então:

$$\int_a^b W(x)P_k(x)P_m(x)dx = 0 \quad (5.6)$$

onde:

$k = 0, 1, 2, \dots, m-1$.

Se for considerado $W(x) = 1$, $a = 0$, e $b = 1$, tem-se

$$P_0 = 1$$

$$P_1 = 1 + bx$$

Da condição de ortogonalidade, tem-se:

$$\int_0^1 P_0 P_1 dx = 0 \quad \text{ou} \quad \int_0^1 (1 + bx) dx = 0,$$

que resulta em $b = -2$. Com isso, o polinômio P_1 fica definido como:

$$P_1 = 1 - 2x,$$

ou seja, $P_1 = 0$ para $x = 0.5$, que é a raiz do polinômio de grau 1.

Os coeficientes dos demais polinômios podem ser obtidos por procedimento análogo. O polinômio de Lagrange de ordem m , $P_m(x)$, tem m raízes no intervalo de a até b . Estas raízes (que zeram os polinômios), são escolhas convenientes para os pontos de colocação. Portanto, no método de Colocação Ortogonal os pontos de colocação são selecionados automaticamente, evitando com isso, uma escolha arbitrária (e talvez não adequada) pelo usuário.

Anteriormente foi considerado $W(x) = 1$. Para a função peso $W(x) = x^\beta (1-x)^\alpha$, existe uma ótima escolha dos pontos de quadratura. Os pontos de quadratura ótimos são zeros do polinômio $P_M^{(\alpha, \beta)}(x)$, onde $P_M^{(\alpha, \beta)}(x)$ é um polinômio de grau M em x que satisfaz a seguinte relação:

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_M^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0, \quad \text{para } j = 0, 1, \dots, M-1$$

Uma função qualquer $y(x)$ pode ser aproximada por um polinômio, conforme a equação:

$$y = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x^{i-1} \quad (5.7),$$

onde N é o número de pontos de colocação internos compreendidos entre 0 e 1. Se apenas um ponto de colocação interno for considerado ($N = 1$), a primeira raiz (x_1) corresponde a zero, a raiz intermediária (x_2) corresponde à 0.5 (conforme desenvolvido anteriormente), e a terceira raiz ($x_3 = x_{N+2}$) corresponde à um.

Para a solução de uma equação diferencial, toma-se a derivada da equação (5.7), avaliando-a nos pontos de colocação.

A função e as derivadas (primeira ou segunda) nos $N+2$ pontos de colocação são:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x_j^{i-1} \quad (5.8)$$

$$\frac{dy}{dx}(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i (i-1) x_j^{i-2} \quad (5.9)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2}(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i (i-1)(i-2) x_j^{i-3} \quad (5.10)$$

Estas equações podem ser escritas em notação matricial, onde $\mathbf{Q}$, $\mathbf{C}$ e $\mathbf{D}$ são matrizes $(N+2) \times (N+2)$, então:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Q} \mathbf{d} \quad (5.11)$$

$$\frac{d\mathbf{y}}{dx} = \mathbf{C} \mathbf{d} \quad (5.12)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \mathbf{D} \mathbf{d} \quad (5.13)$$

Isolando $\mathbf{d}$ na Equação (5.11) e substituindo em (5.12) e (5.13), pode-se reescrever as derivadas primeira e segunda como:

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{C} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{y} = \mathbf{A} \mathbf{y}, \quad (5.14)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \mathbf{D} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{y} = \mathbf{B} \mathbf{y} \quad (5.15)$$

Desta forma, as derivadas nos pontos de colocação ortogonal podem ser expressas em termos da função nestes pontos.

Para calcular integrais de forma precisa, usa-se a fórmula de quadratura:

$$\int_0^1 f(x)dx = \sum_{j=1}^{N+2} W_j f(x_j) \quad (5.16)$$

Para determinar W_j , calcula-se a equação (5.16) para $f_i = x^{i-1}$. Então:

$$\int_0^1 x^{i-1} dx = \sum_{j=1}^{N+2} W_j x_j^{i-1} = \frac{1}{i} \quad (5.17)$$

$$\mathbf{W} \mathbf{Q} = \mathbf{f} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{W} = \mathbf{f} \mathbf{Q}^{-1} \quad (5.18)$$

A fórmula de quadratura é exata se $f(x)$ é um polinômio de grau $2N-1$ em x .

5.3- Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação do *Riser*

Inicialmente o método de Colocação Ortogonal é aplicado para a resolução do sistema de equações diferenciais gerado na modelagem do reator de leito arrastado ascendente (*riser*). O sistema de equações é composto somente por equações diferenciais. São apresentados a seguir o equacionamento na forma diferencial e o obtido após a discretização das equações.

Equações de Balanço de Massa e Energia para a Modelagem do *riser*

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,i}}{dx} = \frac{\sum_m K'_{het_m} (1-E) + \sum_l K'_{hom_l} E}{U_g} \quad (5.19)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$\frac{dCc}{dx} = \frac{K'_{car,het} PM_{car} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (5.20)$$

balanço de hidrogênio

$$\frac{dCh}{dx} = \frac{K'_{hid,het} PM_{hid} (1-E) A_R}{Q_s} \quad (5.21)$$

Balanço térmico

Fase sólida

$$\rho_s C p_s v_s \frac{dT_s}{dx} = \sum_m K'_{het_m} \Delta H_{R,m} - h a_v (T_s - T_g) \quad (5.22)$$

Fase gasosa

$$\frac{Q_g C p_g}{A} \frac{dT_g}{dx} = h a_v (T_s - T_g) f_s + K'_{hom_l} (-\Delta H_{R,l}) \quad (5.23)$$

onde:

f_s = fração volumétrica do sólido no reator

$f_s = 1 - E_R$, no leito de fluidização rápida

Equações de Balanço de Massa e Energia Discretizadas.

componente gasoso i

$$\sum_p^{N+2} A_{jp} C_{R,i_p} = \frac{\sum_m K'_{het_m} (x_j) \times (1 - E_j) + \sum_l K'_{hom_l} (x_j) \times E_j}{U_{g_j}} \quad (5.24)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$\sum_p^{N+2} A_{jp} C c_p = \frac{K'_{car,het} (x_j) \times PM_{car} \times (1 - E_j) \times A_R}{Q_{s_j}} \quad (5.25)$$

balanço de hidrogênio

$$\sum_p^{N+2} A_{jp} Ch_p = \frac{K'_{hid,het}(x_j) \times PM_{hid} \times (1 - E_j) A_R}{Q_{s_j}} \quad (5.26)$$

Balanço térmico

Fase sólida

$$\rho_s C p_s v_s \left(\sum_p^{N+2} A_{jp} T_{s_p} \right) = \sum_m K'_{het_m}(x_j) \times (-\Delta H_{R,m})_j - h a_v (T_{s_j} - T_{g_j}) \quad (5.27)$$

Fase gasosa

$$\frac{Q_g C p_g}{A} \left(\sum_p^{N+2} A_{jp} T_{g_p} \right) = h a_v (T_{s_p} - T_{g_p}) f_s + K'_{hom_j}(x_j) \times (-\Delta H_{R,l})_j \quad (5.28)$$

onde:

N = número de pontos de colocação internos

A = representa os elementos da matriz discretização da derivada primeira.

Após a discretização obtém-se um sistema de equações algébricas não lineares. Este sistema contém um número de equações igual ao número de equações de balanço de massa e energia (neste caso, 6 balanços de massa e 2 de energia, totalizando 8 equações) multiplicado pelo número de pontos de colocação internos mais um. Por exemplo, se forem considerados três pontos de colocação internos, o conjunto de equações a ser resolvido terá 32 equações algébricas (4 x 8).

Neste trabalho, considera-se todos os pontos de colocação internos e o ponto de colocação à saída de cada secção do reator. O sistema de equações será calculado nestes pontos. As equações na entrada da secção não são resolvidas, pois tem-se um problema de valor inicial.

O sistema de equações algébricas não lineares é resolvido usando dois procedimentos diferentes. A solução de um sistema com n equações não lineares é muito mais complicada que a solução de uma única equação não linear. No caso do sistema de equações, tem-se que trabalhar com uma hipersuperfície n dimensional.

Inicialmente, utiliza-se o método de Newton para a linearização das equações, que são então resolvidas pelo método da decomposição LU. Este método é apresentado na seção 5.3.1. Na seção 5.3.2, será usado o método de Broyden. Será feita também a comparação entre os dois procedimentos.

5.3.1 - Método de Newton

O método de Newton é talvez o método mais conhecido para a resolução de um sistema de equações não lineares. É uma extensão do método de Newton-Raphson, para a solução de uma única equação.

Um sistema de n equações e n variáveis pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \tag{5.29}$$

onde $f_j(x_1, x_2, \dots, x_n)$ são funções não lineares em $x_1, x_2, \dots, x_n$. Se

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

e

$$F = \begin{pmatrix} f_1(x) \\ \vdots \\ f_n(x) \end{pmatrix}$$

o sistema de equações não lineares acima pode ser representado na forma : $F(x) = 0$

O método de Newton para encontrar o zero de uma função não linear (Newton-Raphson) pode ser estendido para resolver o sistema (5.29). Neste caso uma iteração do método é dada por:

$$x^{k+1} = x^k + s^k, \text{ onde}$$

$$s^k = -J(x^k)^{-1} F(x^k), \text{ ou } J(x^k) s^k = -F(x^k)$$

$J(x^k)$ é a matriz Jacobiana de $F(x)$ calculada em x^k , ou seja:

$$J(x^k) = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1(x^k)}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1(x^k)}{\partial x_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n(x^k)}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n(x^k)}{\partial x_n} \end{vmatrix}$$

Neste trabalho, as derivadas parciais da matriz Jacobiana são resolvidas numericamente. Cada uma das variáveis é perturbada em um certo valor delta, e assume-se que a derivada seja igual a razão entre a diferença da função em x e $x + \text{delta}$, e delta. Desta forma, $J(x^k)$ é gerado como uma aproximação de diferenças finitas para $F'(x^k)$.

O fluxograma a seguir mostra o procedimento de cálculo adotado para resolver o sistema de equações usando o método de Newton.

Fluxograma do método de Newton

1) Fazer a estimativa inicial para as raízes das equações algébricas, ou seja, inicializar todos x_j^k , onde $k = 0$ é a primeira iteração, e j representa as n variáveis, ou na forma vetorial x^k

2) Calcular o valor de cada uma das funções não lineares, ou seja, definir todas f_j^k . Ou na forma vetorial, F^k .

3) Calcular a matriz Jacobiana para as derivadas parciais numericamente, ou seja, definir J^k .

4) Calcular o vetor s^k . Resolve-se o sistema de equações lineares pelo método de decomposição LU. A matriz Jacobiana é substituída pelo produto das matrizes L e U , onde L é uma matriz triangular inferior com diagonal unitária, e U é uma matriz triangular superior.

5) Calcular o próximo vetor das raízes das funções através de $x^{k+1} = x^k + s^k$

6) Testar a convergência:

$$\text{Se } |x^{k+1} - x^k| < \varepsilon \text{ e } F(x^k) < \varepsilon, \text{ parar}$$

Senão fazer $x^{k+1} = x^k$ e retornar para passo 2.

ε representa o erro permitido. Este fluxograma do método de Newton representa uma subrotina de um programa maior que calcula as equações de balanço pelo método de CO. Este programa define também as raízes do polinômio de Jacobi. O fluxograma pode ser visto a seguir.

Fluxograma Geral do método de Colocação Ortogonal

1) Ler condições iniciais e de operação e fazer estimativas iniciais para as raízes.

2) Definir o polinômio a ser usado, com a escolha de α e β .

3) Calcular os zeros (raízes) do polinômio de Jacobi $p_N^{(\alpha, \beta)}(x)$, que correspondem aos pontos de colocação ortogonal, nos quais os valores de concentração e temperatura serão calculados.

4) Calcular a matriz A de discretização da derivada primeira.

5) Utilizar o método de Newton para a resolução do sistema de equações algébricas não lineares de dimensão $(N-1) \times M$, onde M é o número de equações do modelo e N é o número de pontos de colocação. Utiliza-se o procedimento apresentado no fluxograma anterior.

6) Fazer a interpolação para a obtenção dos perfis de concentração e temperatura ao longo do leito a partir dos valores de concentração e temperatura calculados nos pontos de colocação

Como mencionado anteriormente, além do método de Newton, foi utilizado o método de Broyden para a resolução do sistema de equações algébricas não lineares. Quando este é o caso, basta alterar o passo 5 do Fluxograma Geral do método de Colocação Ortogonal. O método de Broyden é apresentado na próxima secção.

5.3.2 - Método de Broyden

Método Quase-Newton é o nome que se dá a classe dos métodos que se baseia na idéia de aproximar a matriz Jacobiana, a fim de evitar o grande esforço computacional

requerido para calculá-la. No caso de uma única equação, o método da secante ilustra a idéia dos métodos Quase Newton, pois ele é uma modificação do método de Newton-Raphson aproximando o cálculo da derivada da função.

Para ser rigoroso, o método utilizado na secção anterior também deveria ser classificado como um método Quase Newton. Ele é muitas vezes chamado de método de Newton de Diferenças Finitas. Para simplificar a nomenclatura esta classificação foi relaxada.

Broyden (1965) propõe um método onde a aproximação feita para a matriz Jacobiana B_k não é obtida por diferenças finitas. Paloschi e Perkins (1988) comparam vários métodos quase Newton, entre eles o de Brown (1966), de Brent (1973), Broyden (1965), e observam que este último apresenta resultados substancialmente melhores.

Broyden (1965) propõe uma família inteira de métodos baseada na seguinte fórmula de reavaliação:

$$B_{k+1} = B_k + a_k b_k^T \quad (5.30)$$

Os dois vetores a_k e b_k são escolhidos de forma a satisfazer a seguinte relação:

$$B_{k+1} s_k = f(x_{k+1}) - f(x_k) \quad (5.31)$$

Usando a notação:

$$f_k = f(x_k) \quad (5.32)$$

e definindo:

$$y_k = f_{k+1} - f_k \quad (5.33)$$

observa-se que para satisfazer a equação (5.31), a_k e b_k devem ser tais que:

$$a_k = y_k - B_k s_k \quad (5.34)$$

$$b_k^T s_k = 1 \quad (5.35)$$

Usando (5.34) e (5.35) é possível reescrever a equação (5.30) na forma:

$$B_{k+1} = B_k + \frac{(y_k - B_k s_k) v_k^T}{v_k^T s_k} \quad (5.36)$$

No método de Broyden (1965), tem-se que $v_k = s_k$. Outros métodos baseados em diferentes escolhas para v_k podem também ser propostos.

Na próxima secção, são utilizados o método de Newton e Broyden na resolução das equações do modelo do *riser* por colocação ortogonal.

5.3.3 - Comparação entre os métodos de Broyden e Newton na simulação do *riser*

A princípio, foi feita a simulação para apenas um metro do reator. Inicialmente resolve-se o sistema de equações diferenciais (5.19) até (5.23) utilizando-se o método de Runge-Kutta, apresentado na Capítulo 3. Em seguida, o conjunto de equações discretizadas (5.24) até (5.28) são resolvidos utilizando-se o método de Colocação Ortogonal.

A Figura 5.1 apresenta perfil de temperatura da fase gasosa ao longo do *riser* obtido do método de Runge-Kutta e valores de temperatura obtidos do método de Colocação Ortogonal utilizando-se um e dois pontos de colocação internos.

Para o caso de um ponto de colocação interno (PCI), utiliza-se o método de Newton e Broyden para a resolução das equações algébricas.

Pode ser observado que tanto o método de Broyden como o de Newton aproximam bastante os resultados daqueles obtidos do método de Runge-Kutta. Entretanto, em relação ao tempo de processamento, o método de Broyden se mostrou mais eficiente.

Foram necessárias 15 iterações no método de Newton, contra apenas 5 no método de Broyden, para um erro permitido menor que 10^{-8} . Esta eficiência se torna ainda mais necessária quando se trabalha com mais pontos de colocação.

O método de Colocação Ortogonal utilizando Broyden com dois pontos de colocação internos converge em 8 iterações (metade do tempo gasto por Newton com apenas um ponto de colocação interno). Esta análise também é mostrada em Maciel Filho e Lona Batista (1995,c)

Observa-se também do gráfico 5.1, que as predições obtidas usando-se dois pontos de colocação ortogonal internos são um pouco mais exatas que as predições para apenas um ponto de colocação interno. A temperatura do gás prevista pelo método da Runge-Kutta é exatamente a mesma que a calculada quando dois pontos de colocação internos são usados. Esta característica deverá ser mais marcante quando se considera comprimentos de leito maiores.

As características observadas na Figura 5.1, para a temperatura do gás, são as mesmas notadas nos perfis de temperatura do sólido e concentração dos componentes.

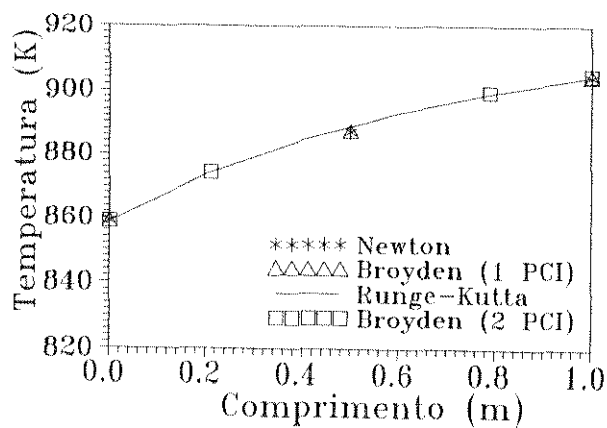


Figura 5.1: Perfil da temperatura do gás

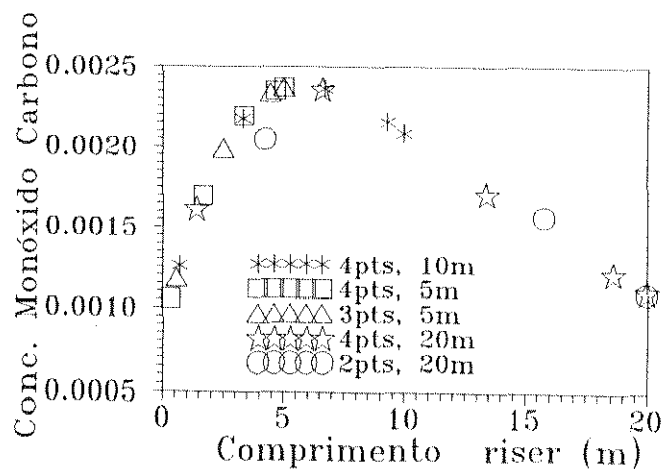


Figura 5.2: Perfis de concentração de CO.

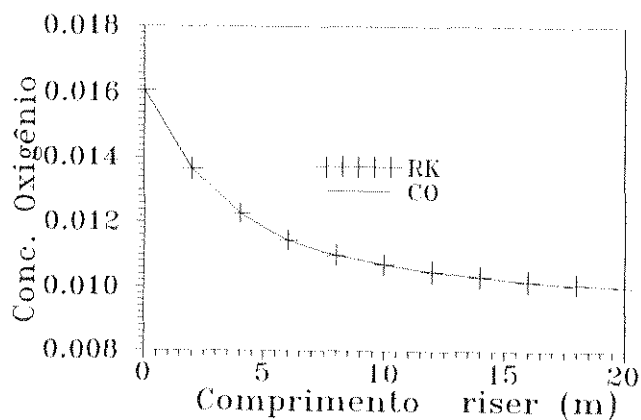


Figura 5.3: Perfis de oxigênio

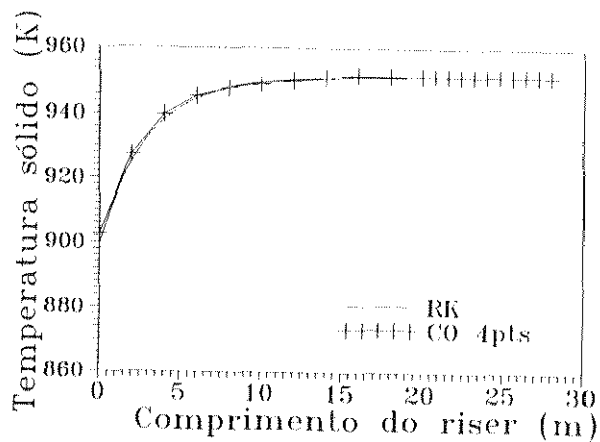


Figura 5.4: Perfil de temperatura do sólido.

Será utilizado então a partir daqui, o método de Broyden para a simulação do sistema de regeneração.

A simulação do *riser* é agora efetuada considerando diferentes comprimentos do leito arrastado ascendente. Quando assume-se altura do leito diferente da unidade, deve-se multiplicar o lado direito das Equações de (5.24) até (5.28) pela altura correspondente.

Considera-se leitos de 5, 10 e 20 metros. Para cada um dos casos, estuda-se o efeito do número de pontos de colocação internos. A Figura 5.2 apresenta perfis de concentração de monóxido de carbono. Nota-se que para o comprimento real do *riser* (20 m), é adequado usar mais que 2 PCI. Quatro pontos de colocação internos representam bem os resultados para as três alturas consideradas.

Os resultados obtidos da simulação do *riser* usando Runge-Kutta concordam exatamente com as predições obtidas com o método de Colocação Ortogonal com quatro pontos de colocação internos. Este efeito pode ser visto na Figura 5.3, que mostra perfis de oxigênio.

5.4 - Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação do *Freeboard*

As equações do modelo para o *freeboard* são as mesmas usadas na simulação do *riser*. O que muda, de uma região para outra, são somente os valores de alguns parâmetros, como por exemplo: dimensões do equipamento, tempo de residência, porosidade, vazão mássica de sólidos, etc.

Apesar das equações do modelo serem as mesmas, quando se faz a simulação do dois vasos em série, não é possível utilizar o mesmo sistema de equações ao longo dos dois vasos, alterando somente o valor dos parâmetros do modelo em função da região do sistema em que os pontos de colocação se encontrem (*riser* ou *freeboard*). Isto ocorre pois as condições de contorno iniciais para as equações do *freeboard* correspondem as condições à saída do *riser*, e não as condições em $x = 0$. Desta forma, a simulação do *riser* e *freeboard* é feita sequencialmente.

A Figura 5.4 mostra perfil de temperatura do sólido para a simulação do *riser* e *freeboard*. Observa-se que os resultados obtidos do método de Runge-Kutta são coincidentes com os resultados preditos por Colocação. Também para o *freeboard* foram considerados quatro pontos de colocação internos.

5.5 - Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação da Zona de Mistura Perfeita do Reator de Leito Fluidizado

As equações geradas pela modelagem heterogênea da zona de mistura perfeita do reator de leito fluidizado podem ser expressas como segue:

componente gasoso i

$$\frac{F_t R}{P} (T_0 C_{0,i} - T_{FMZ} C_{FMZ,i}) = \sum_k K_{FMZ,k} \quad (5.37)$$

componente sólido

balanço de carbono

$$V_s (C c_0 - C c_{FMZ}) = K_{car,ZMP} PM_{car} \quad (5.38)$$

balanço de hidrogênio

$$V_s (Ch_0 - Ch_{FMZ}) = K_{hid,FMZ} PM_{hid} \quad (5.39)$$

Balanço de Energia

• Fase sólida

$$\rho_s C p_s v_s \frac{dT_s}{dx} = \sum_m K_{het,m}^{II} (-\Delta H_{R,m}) - h(T_s - T_g) \alpha_v \quad (5.40)$$

• Fase gasosa

$$\frac{Q_g C p_g}{A} \frac{dT_g}{dx} = h \alpha_v (T_s - T_g) f s + K_{hom,m}^I (-\Delta H_{R,I}) \quad (5.41)$$

Quando o método de Colocação é aplicado, as equações diferenciais devem ser discretizadas e as equações algébricas se mantêm inalteradas. As equações originalmente algébricas e aquelas geradas pelo processo de discretização devem ser resolvidas para cada um dos pontos de colocação.

Equações da região dos jatos para o método de Colocação

- Zona de mistura perfeita ($0 < x \leq h_j$)

componente gasoso i

$$\frac{F_i R}{P} (T_0 C_{0,i} - T_{FMZ} C_{FMZ,i}) = \sum_k K_{FMZ,k} \quad (5.42)$$

componente sólido:

balanço de carbono

$$V_s (Cc_0 - Cc_{ZMP_j}) = K_{car,ZMP} (x_j) PM_{car} \quad (5.43)$$

balanço de hidrogênio

$$V_s (Ch_0 - Ch_{ZMP_j}) = K_{hid,ZMP} (x_j) PM_{hid} \quad (5.44)$$

Balanço de energia

- Fase sólida

$$\rho_s C p_s v_s \left(\sum_p^{N+2} A_{jp} T_{s_p} \right) = \sum_m K_{het_m}^{II} (x_j) \times (\Delta H_{R,m})_j - h(T_{s_j} - T_{g_j}) \alpha_v \quad (5.45)$$

- Fase gasosa

$$\frac{Q_g C p_g}{A} \left(\sum_p^{N+2} A_{jp} T_{g_p} \right) = h \alpha_v (T_{s_j} - T_{g_j}) f_s + K_{hom_m}^I (x_j) \times (-\Delta H_{R,l})_j \quad (5.46)$$

Estas equações são resolvidas para toda a altura de penetração dos jatos. Os resultados obtidos da simulação usando o método de Colocação Ortogonal são comparados com aqueles gerados da simulação via Runge-Kutta. As Figuras 5.5 e 5.6 mostram respectivamente perfis de concentração de carbono e de monóxido de carbono, gerados através da utilização do dois métodos. Pode ser observado que os resultados divergem entre si.

Sabe-se que, quanto maior o número de pontos de colocação considerados, mais precisos são os resultados obtidos. Inicialmente, foi feito um teste para verificar se o número de pontos considerados era o responsável pela diferença entre os perfis das Figuras 5.5 e 5.6.

A Figura 5.7 mostra perfis de Carbono obtidos do método de Runge-Kutta e do método de colocação ortogonal. Neste último, utiliza-se 3, 4 ou 5 pontos de colocação internos (PCI). Observa-se que os resultados obtidos são iguais quando 4 ou 5 pontos são usados.

A Figura 5.8 mostra perfis de temperatura do gás obtidos do método de Runge-Kutta, e do método de colocação, para diversos pontos de colocação internos. Observa-se que existe oscilação na temperatura quando 3 pontos são usados, mostrando que este número de pontos não é suficiente para gerar resultados precisos. Quando um número maior de pontos é escolhido, a oscilação desaparece.

Como os mesmos resultados são obtidos para 4 ou 5 pontos de colocação, observa-se que quatro é uma quantidade suficiente de PCI. Observa-se também da Figura 5.7, que o perfil de concentração de carbono obtido do método de RK diverge daquele obtido do método de colocação ortogonal, mesmo se neste último, for utilizado um número maior de PCI.

Quando o método de Runge-Kutta é usado, as equações do modelo que descrevem a zona de mistura perfeita (Eq. 5.37 à 5.41), são resolvidas a cada incremento ou passo de integração. Observando a equação de balanço de carbono (Eq. 5.38), nota-se que o lado esquerdo da equação representa um termo de fluxo, e o lado direito, representa o consumo de carbono via reação química. A expressão da taxa de reação é função da massa de catalisador, e portanto, de forma indireta, depende da altura.

Quando o método de Runge Kutta (RK) é usado, assume-se no cálculo do primeiro incremento, que a massa de catalisador seja função do tamanho do passo de integração h (altura = $h - 0$). No termo de fluxo, o gradiente de concentração considerado é entre a altura h e a concentração de alimentação.

A metodologia usada para a resolução deste sistema de equações via RK assume que, no cálculo do segundo incremento, as condições de entrada para a posição h corresponda às condições de saída do primeiro incremento. Para o termo de reação química, tem-se que a massa de catalisador é a mesma para qualquer incremento considerado, pois o passo de integração é mantido constante. Para o termo de fluxo, considera-se o gradiente de concentração entre a posição $2h$ e a posição h (que corresponde à saída do primeiro incremento).

Resolve-se novamente o sistema de equações usando o método de colocação ortogonal, mas divide-se a zona de mistura perfeita em várias secções. Este procedimento tenta simular a metodologia empregada na resolução do sistema de equações pelo método de Runge-Kutta. A Figura 5.9 mostra perfis de concentração de carbono obtidos pelo método de RK (curva 1) e pelo método de colocação (curva 2).

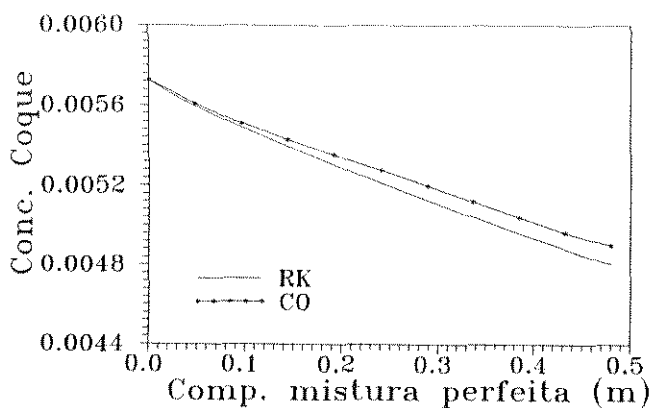


Figura 5.5: Perfis de carbono

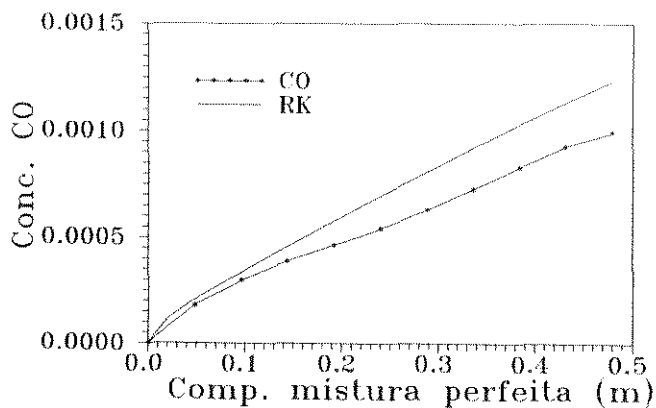


Figura 5.6: Perfis de dióxido de carbono.

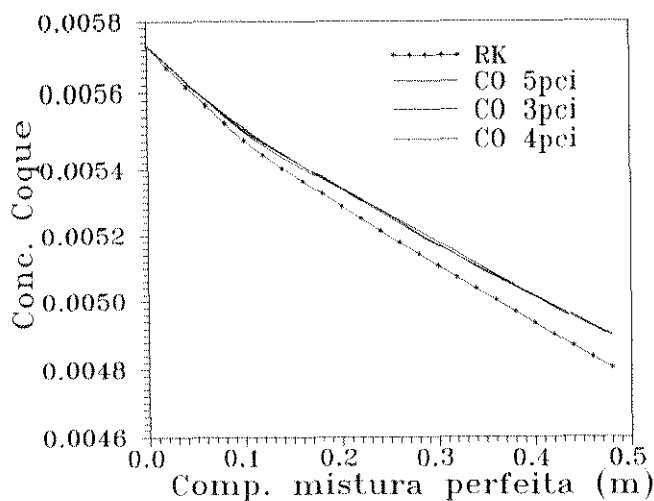


Figura 5.7: Perfis de carbono em função do número de pontos de colocação

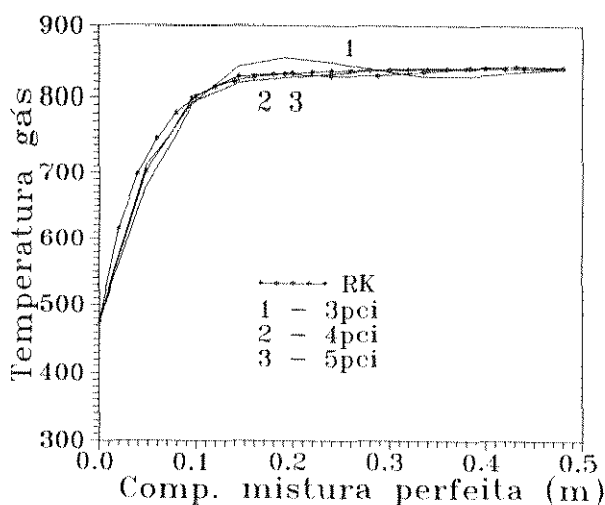


Figura 5.8: Perfis de temperatura do gás em função dos pontos de colocação

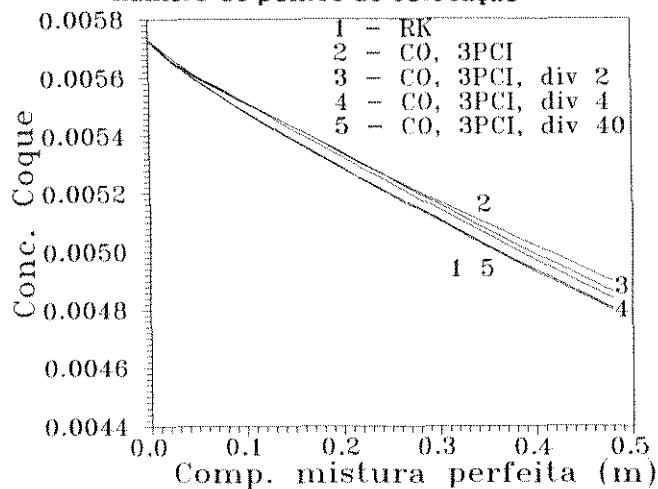


Figura 5.9: Perfis de carbono nos jatos.

Assume-se também a divisão da zona de mistura perfeita em 2, 4 e 40 partes, representada respectivamente pelas curvas 3, 4 e 5 da Figura 5.9. Observa-se que quanto maior for a divisão no leito, mais próximos ficam os resultados obtidos entre os dois métodos.

Esta característica é observada, pois quando o método de colocação é empregado, e a divisão na zona de mistura perfeita não é considerada, no termo de fluxo da equação (5.38), a concentração C_{c_0} representa sempre a concentração de alimentação na posição $x = 0$. Quando assume-se divisões na zona de mistura perfeita, a concentração de alimentação da segunda secção representa a concentração de saída da primeira, que é diferente da concentração C_{c_0} considerada no primeiro caso. Desta forma, para um número muito grande de divisões no leito, a metodologia de cálculo utilizada se assemelha a idealização do método de Runge-Kutta, e como consequência, perfis iguais são obtidos dos dois métodos (curvas 1 e 5 da Figura 5.9).

Em termos matemáticos, o que ocorre quando divisões no leito são assumidas e os valores de C_{c_0} são alterados em cada secção, é que a equação que representa o balanço de massa de carbono, é alterada a cada secção do reator. Como a constante C_{c_0} é alterada, uma readequação na coordenada axial deve ser feita para manter válida a mesma equação de balanço ao longo do comprimento. No sistema de equações que está sendo estudado, a coordenada axial para as equações algébricas está implícita no termo massa de catalisador, usado no cálculo da taxa de reação. Entretanto, na metodologia de cálculo empregada, é considerado que a altura dos passos de integração, e consequentemente a massa de catalisador é a mesma para todas as secções. Desta forma, quando o método de RK é utilizado, equações algébricas diferentes são consideradas para cada uma das secções. Por outro lado, quando o método de colocação ortogonal é adotado, as concentrações de alimentação, e consequentemente as equações algébricas são as mesmas para toda a altura do reator.

Fazendo outra análise, não em termos matemáticos, mas em relação às idealizações na modelagem da secção da zona de mistura perfeita, conclusões semelhantes podem ser observadas. As equações algébricas idealizam comportamentos de mistura perfeita, enquanto as equações diferenciais representam fluxos empistonados. Quando o método de Runge-Kutta é empregado, as equações algébricas são calculadas de forma sequencial. Desta forma, assume-se que exista uma série de reatores de mistura perfeita (um para cada passo de integração). Como o comportamento de um reator de fluxo empistonado é igual ao comportamento de uma sequência de reatores de mistura perfeita, as equações algébricas do modelo acabam representando equações diferenciais, devido ao método de solução empregado.

Diferentemente, quando o método de colocação ortogonal é usado e não é considerada a divisão do leito, as equações algébricas representam sempre comportamento de mistura perfeita, onde as concentrações iniciais correspondem sempre às condições em x

= 0. Devido à estas diferenças nos procedimentos para a solução do sistema de equações, os resultados obtidos entre os dois métodos divergem.

Esta tendência já havia sido observada durante o desenvolvimento do modelo centro-anel para o reator de leito arrastado ascendente (Maciel Filho e Lona Batista, 1994,d). A região anular foi modelada assumindo inicialmente fluxo empistonado para as partículas. A seguir, devido a alta taxa de recirculação de sólidos nesta região, foi considerado fluxo de mistura perfeita para representar o comportamento dos sólidos, e equações algébricas foram usadas para representar o balanço de carbono, hidrogênio e temperatura. O sistema de equações dos dois modelos gerados foi resolvido pelo método de Runge-Kutta. Observou-se que, independente da idealização proposta, os resultados obtidos eram iguais.

As divergências nos resultados não implicam em um método superior a outro ou mais preciso. A escolha do método a ser adotado pode ser função do quanto os resultados de simulação se aproximam dos dados industriais.

Quando o sistema de equações a ser resolvido apresenta somente equações diferenciais, esta diferença não ocorre. Isto pode ser observado nos perfis de concentração e temperatura ao longo do *riser* e fase diluída. Independente do método numérico adotado, os resultados coincidem.

Na modelagem da região de bolhas do reator de leito fluidizado, gera-se também um sistema com equações algébricas e diferenciais, e a mesma tendência será observada. O sistema de equações é um pouco mais complexo pois, algumas equações algébricas irão apresentar termos integrais, que serão calculados via quadratura. A simulação da região de bolhas é apresentada na próxima secção.

5.6 - Aplicação de Colocação Ortogonal na Simulação do Leito de Bolhas do Reator de Leito Fluidizado

As equações integro-diferenciais geradas pela modelagem heterogênea do leito de bolhas de reator de leito fluidizado podem ser expressas como segue:

componente gasoso i:

Balanço nas bolhas

$$\frac{dC_{B,i}}{dx} = -\frac{K_{be}}{U_B}(C_{B,i} - C_{E,i}) + \frac{\sum_k K'_{B_k}}{U_B} \quad (5.47)$$

Balanco na emulsão

$$\sum_k K_{E_k} = \frac{F_E R}{P} (T_{FMZ} C_{FMZ,i} - T_D C_{E,i}) + \frac{F_B K_{be} R T_D}{U_B P} \int_{h_j}^H (C_{B,i} - C_{E,i}) dx \quad (5.48)$$

componente sólido:

balanco de carbono

$$V_s (Cc_{FMZ} - Cc_E) = K_{car,E} PM_{car} \quad (5.49)$$

balanco de hidrogênio

$$V_s (Ch_{FMZ} - Ch_E) = K_{hid,E} PM_{hid} \quad (5.50)$$

Balanco de Energia

- Fase sólida

$$\rho_s C p_s v_s \frac{dT_s}{dx} = \sum_m K_{het,m}^{II} (-\Delta H_{R,m}) - h(T_s - T_g) \alpha_v \quad (5.51)$$

- Fase gasosa

$$\frac{Q_g C p_g}{A} \frac{dT_g}{dx} = h \alpha_v (T_s - T_g) f_s + K_{hom,m}^I (-\Delta H_{R,I}) \quad (5.52)$$

Quando o método de Colocação é aplicado, as equações diferenciais devem ser discretizadas e o cálculo das integrais deve ser feito por quadratura, a fim de transformar o sistema de equações integro-diferenciais num sistema de equações algébricas.

Equações do reator do leito fluidizado para o método de Colocação

- Região de bolhas ($h_j < x \leq H$)

componente gasoso i:

balanco nas bolhas

$$\sum_{p=1}^{N+2} A_{jp} C_{B,i_p} = -\frac{K_{be}}{U_B} (C_{B,i_j} - C_{E,i_j}) + \frac{\sum_k K_{B_k} (x_j)}{U_B} \quad (5.53)$$

balanço na fase emulsão

$$\sum_k K_{E_k}(x_j) = \frac{F_E R}{P} (T_{FMZ} C_{FMZ,j} - T_{Dj} C_{E,j}) + \frac{F_B K_{be} R T_{Dj}}{U_B P} \left(\sum_j^{N+2} w_j C_{B,j} - \sum_j^{N+2} w_j C_{E,j} \right) \quad (5.54)$$

componente sólido:

balanço de carbono

$$V_s (Cc_{FMZ} - Cc_{Ej}) = K_{car,E}(x_j) PM_{car} \quad (5.55)$$

balanço de hidrogênio

$$V_s (Ch_{FMZ} - Ch_{Ej}) = K_{hid,E}(x_j) PM_{hid} \quad (5.56)$$

Balanço de energia

• Fase sólida

$$\rho_s C_{p_s} v_s \left(\sum_p^{N+2} A_{jp} T_{s_p} \right) = \sum_m K_{het_m}^H(x_j) \times (\Delta H_{R,m})_j - h(T_{s_j} - T_{g_j}) \alpha_v \quad (5.57)$$

• Fase gasosa

$$\frac{Q_g C_{p_g}}{A} \left(\sum_p^{N+2} A_{jp} T_{g_p} \right) = h \alpha_v (T_{s_j} - T_{g_j}) f_s + K_{hom_m}^I(x_j) \times (-\Delta H_{R,I})_j \quad (5.58)$$

Os extremos das integrais, que valem h_j e H devem ser normalizados entre 0 e 1 antes de se aplicar a fórmula da quadratura. Analogamente ao que foi feito na simulação do *riser*, foi considerado inicialmente um metro de leito fluidizado.

Geralmente, os sistemas de equações calculados por colocação ortogonal não apresentam equações diferenciais e integrais ao mesmo tempo. Para modelos da partícula, muitas vezes o fator de efetividade do catalisador é calculado através de quadratura. Entretanto, este cálculo é feito somente depois de se calcular todo o perfil de concentração ao longo do raio da partícula, cujo modelo é representado somente por equação diferencial.

A modelagem do regenerador de leito fluidizado apresenta equações diferenciais, algébricas e integrais que devem ser resolvidas simultaneamente. As equações algébricas

ficam inalteradas, e são calculadas em cada ponto de colocação. Os parâmetros do modelo (como massa de catalisador, volume da emulsão, etc.) e taxas de reação ficam sendo função da posição do ponto de colocação.

A aplicação do método de colocação ortogonal nas equações de balanço do reator de leito fluidizado é mais complexa que a aplicação do método para as demais regiões do sistema de regeneração, devido a presença das integrais. O Apêndice 4.1 apresenta a resolução de um sistema simples de equações integro-diferenciais analiticamente e através do método de Colocação Ortogonal.

Por simplicidade, suponha que fosse considerado somente um ponto de colocação interno. Desta forma, as concentrações e temperaturas deveriam ser calculadas no centro do leito ($x=0.5$) e no final ($x=1$). Quando as equações são resolvidas para $x=0.5m$, a integral existente na equação de balanço de massa para a fase emulsão deve ter os limites entre 0 e 0.5.

Pela fórmula da Quadratura, tem-se que dada uma função peso $W(x)$, obtém-se:

$$\int_0^1 W(x)y(x)dx = \sum_{i=1}^N y_i w_i$$

onde os limites da integral variam de 0 até 1.

Quando as condições no centro do leito estão sendo calculadas, deve-se mudar o intervalo de integração (0 até 0.5) para (0 até 1) através da mudança da variável a fim de se poder usar os parâmetros da quadratura. Esta técnica é apresentada no Apêndice 4.2.

Após esta mudança nos limites da integral outro problema é encontrado, pois quando os cálculos estão sendo feitos no centro do leito, a resolução da integral por quadratura necessita de valores da função nos pontos de colocação internos ao intervalo entre 0 à 0.5, ou seja, é preciso conhecer as concentrações em fase gasosa para a região das bolhas e emulsão nos pontos $x=0.25$, que são desconhecidas.

A solução empregada para contornar este tipo de problema foi fazer uma aproximação, considerando que a integral de uma função entre 0 e r seja igual ao produto de r pela integral da função entre 0 e 1, onde r é a raiz do polinômio jacobiano. Então:

$$\int_0^r y(x)dx = r \int_0^1 y(x)dx \quad (5.59)$$

Esta aproximação é tanto mais verdadeira quanto menor for a variação da função com a coordenada. Para funções constantes ela é totalmente verdadeira.

Quando a equação de balanço de massa para o gás na região emulsão está sendo calculada, nos pontos de colocação, parâmetros como a massa de catalisador, o volume da fase emulsão e o volume da fase bolhas, que não aparecem explicitamente na equação, devem ser multiplicados pela raiz do polinômio de Jacobi.

Adotando estas considerações, a simulação foi feita para um metro de reator de leito fluidizado, e os resultados comparados com os obtidos do método de Runge Kutta. A Figura 5.10 mostra o perfil de concentração de oxigênio. Nota-se que não existe muita diferença entre os perfis obtidos dos dois métodos de solução empregado. Resultados semelhantes são obtidos para as curvas de concentração dos demais componentes e perfis de temperaturas.

A seguir, a simulação é feita considerando toda a altura do reator de leito fluidizado. A aproximação proposta para este caso deve se tornar menos precisa, pois a variação da concentração é acentuada, devido à maior altura do leito.

As Figuras de 5.11 e 5.12 comparam os perfis de concentração de oxigênio e monóxido de carbono obtidos do método de Runge Kutta e do método de Colocação. Observam-se divergências nas curvas, principalmente para o caso da variação de monóxido de carbono. As divergências também são grandes nos perfis de carbono e temperaturas do gás e sólido (não mostrado).

Para se obter os perfis das Figuras 5.11 e 5.12, utiliza-se 3 pontos de colocação internos. Foi feita uma análise para verificar o efeito do número de PCI na precisão das curvas. Observa-se que os resultados são praticamente coincidentes para o caso de 2 ou 3 PCI, como pode ser visto na Figura 5.13. Conclui-se que um aumento no número de pontos de colocação não traria melhoras nos perfis da Figuras 5.11 e 5.12.

A qualidade dos resultados obtidos pelo método de Colocação também depende do tipo do polinômio de Jacobi escolhido. Este polinômio é função de α e β . As Figuras 5.14 e 5.15 mostram perfis de concentração na fase emulsão para o oxigênio e monóxido de carbono respectivamente tendo α e β como parâmetros. A mesma tendência é observada para os demais perfis de concentração e de temperatura.

Observa-se que apesar de algumas curvas serem bastante dependentes do polinômio escolhido, não foi possível melhorar a precisão dos resultados com alterações em α e β .

Da mesma forma que ocorria na zona de mistura perfeita, resultados diferentes devem ser obtidos, se as equações do modelo forem resolvidas para várias secções do reator. A divergência aparece pois, da mesma forma que ocorria na secção 5.5, as concentrações iniciais de carbono, hidrogênio dos componentes gasosos na fase emulsão para a segunda secção correspondem às concentrações de saída da primeira secção, e não mais às concentrações da zona de mistura perfeita.

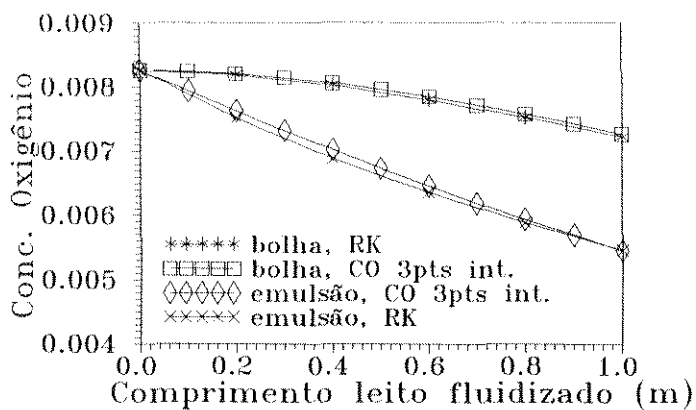


Figura 5.10: Perfis de oxigênio ao longo de um metro de leito fluidizado.

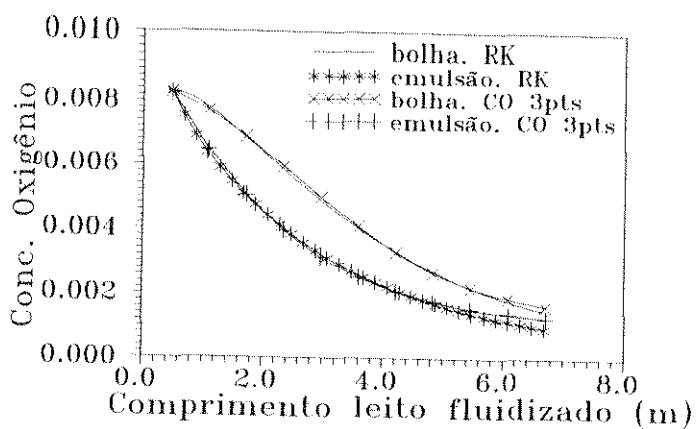


Figura 5.11: Perfil de oxigênio ao longo do leito fluidizado.

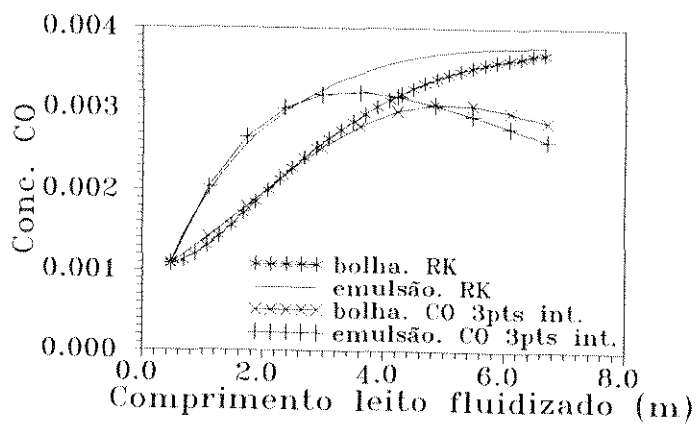


Figura 5.12: Perfil de monóxido de carbono ao longo do leito fluidizado.

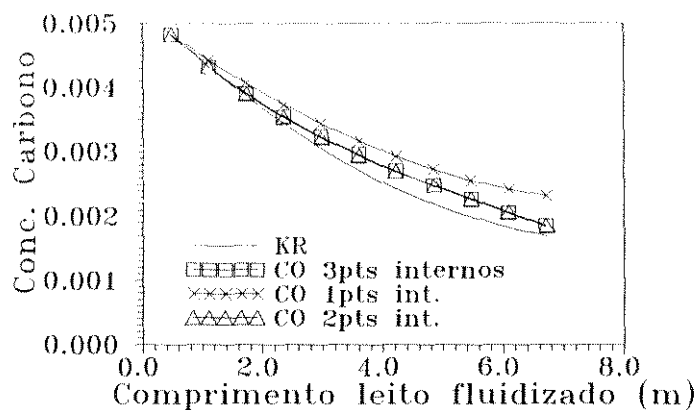


Figura 5.13: Perfis de carbono tendo o número de pontos de colocação como parâmetro.

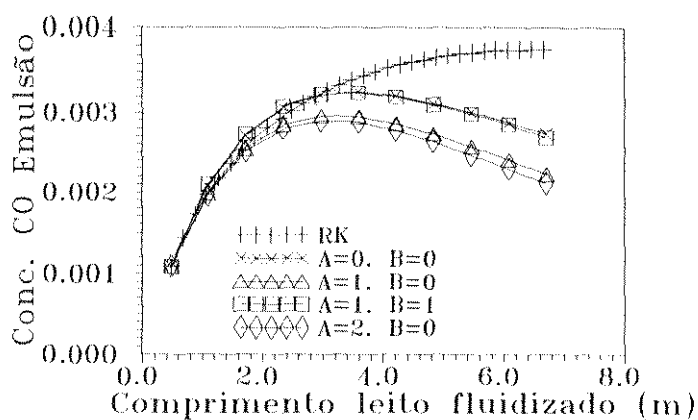


Figura 5.14: Perfis de CO na fase emulsão tendo α e β como parâmetros.

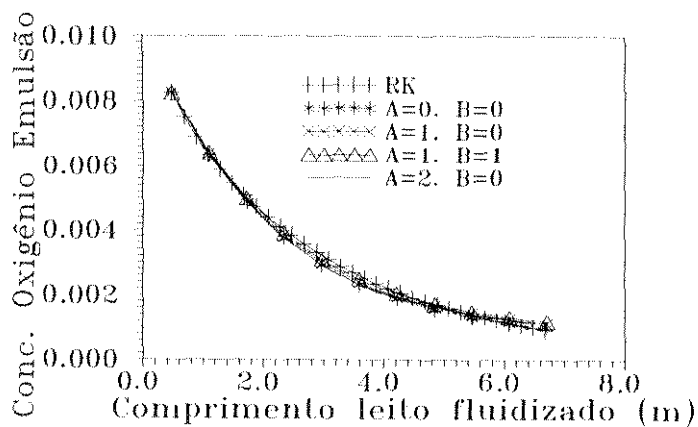


Figura 5.15: Perfil de oxigênio na fase emulsão tendo α e β como parâmetros.

A simulação da região de bolhas do reator de leito fluidizado foi feita dividindo-se o leito em várias secções de um metro. A resolução do sistema de equações para cada secção foi feita de forma sequencial. Alguns resultados obtidos, quando este procedimento é adotado, podem ser vistos nas Figuras 5.16 e 5.17. Observa-se que os perfis estão razoavelmente próximos daqueles obtidos pelo método de Runge-Kutta.

As divergências observadas entre as curvas geradas pelo método de colocação ortogonal, não são somente devido ao fato de se considerar ou não as subdivisões no leito. A aproximação feita para se calcular a integral via quadratura, nos pontos de colocação internos, gera resultados mais precisos se a função não variar muito com a coordenada axial. Quando as equações do modelo são resolvidas para cada metro do reator, a variação na concentração dos componentes na fase emulsão e bolha é menor. Isto faz com que os cálculos das integrais sejam mais precisos. Na secção 5.7, será feito um teste para verificar se a aproximação proposta para o cálculo da integral interfere muito nos resultados, quando as equações do modelo são resolvidas a cada metro do leito.

Foi proposta uma outra forma de se calcular a integral via quadratura para os pontos de colocação internos. Sabe-se que:

$$\int_0^1 y(x) dx = \sum_{i=1}^N y_i w_i \quad (5.60)$$

Se forem considerados 5 pontos de colocação, então a integral acima pode ser expressa pelo somatório de 5 termos:

$$\int_0^1 y(x) dx = w_1 y(r_1) + w_2 y(r_2) + w_3 y(r_3) + w_4 y(r_4) + w_5 y(r_5), \quad (5.61)$$

onde:

r_2, r_3, r_4 = raízes referentes aos pontos de colocação internos.

$r_1 = 0$

$r_5 = 1$

Nesta segunda proposta, assume-se que a integral entre 0 e r_p , possa ser aproximada por:

$$\int_0^{r_p} y(x) dx = \sum_{i=1}^p y_i w_i \quad (5.62)$$

onde:

p = ponto de colocação

r_p = raiz referente ao ponto p .

A expressão (5.61) é válida para $r_p = 0$ e $r_p = 1$, e representa uma aproximação para os pontos de colocação internos. O Apêndice 4.3 apresenta uma aplicação da equação (5.61) para o cálculo da integral de uma função via quadratura, onde os limites da integral variam de 0 até raízes referentes a pontos de colocação internos. Observa-se que esta aproximação apresenta resultados melhores para r_p mais próximos de 1.

Utilizando esta aproximação, a simulação da região de bolhas é feita. Também neste caso, as equações do modelo são resolvidas a cada metro do reator. A Figura 5.18 e 5.19 mostram perfis de oxigênio e água respectivamente obtidos dos métodos de Runge-Kutta e método de colocação ortogonal.

Neste segundo método, duas situações são consideradas: na primeira delas, assume-se que a integral é calculada através de (5.59) e que não exista a subdivisão do leito. Na segunda situação, calcula-se a integral a partir de (5.62) e assume-se que as equações do modelo são resolvidas a cada metro do reator. Observa-se que quando esta última situação é considerada, obtêm-se perfis de concentração na fase emulsão que oscilam. Esta oscilação é devido à imprecisão na equação (5.62), principalmente quando a integral referente à raízes próximas de 0 são calculadas.

Para a simulação do leito de bolhas, foi considerada a divisão do leito em secções de um metro e foi adotada a equação (5.59) para expressar as integrais das equações de balanço de massa da fase emulsão.

As condições de saída do reator de leito fluidizado correspondem às condições de entrada do *riser*. Como as condições de saída deste primeiro regenerador divergem um pouco das obtidas por RK, os perfis de concentração e temperatura ao longo destes três vasos também serão um pouco divergentes.

Até agora, a simulação foi feita em cada uma das regiões do sistema de regeneração assumindo-se que as condições de entrada para cada uma das secções eram totalmente conhecidas. Foram usados os valores obtidos pelo método iterativo apresentado na Capítulo 4.

Uma vez determinado o sistema de equações algébricas a ser usado no método de Colocação, desenvolve-se, também para este caso, um processo iterativo, uma vez que as condições do sólido à entrada do leito fluidizado dependem das condições de saída do *riser* e *freeboard*. Este processo iterativo será visto na próxima secção.

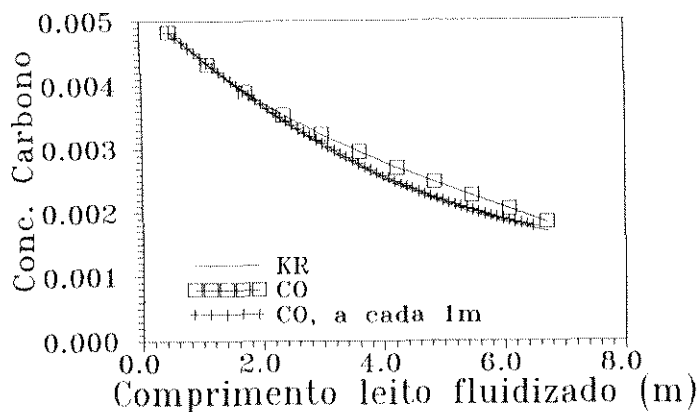


Figura 5.16: Perfis de Carbono tendo o método de solução numérica como parâmetro.

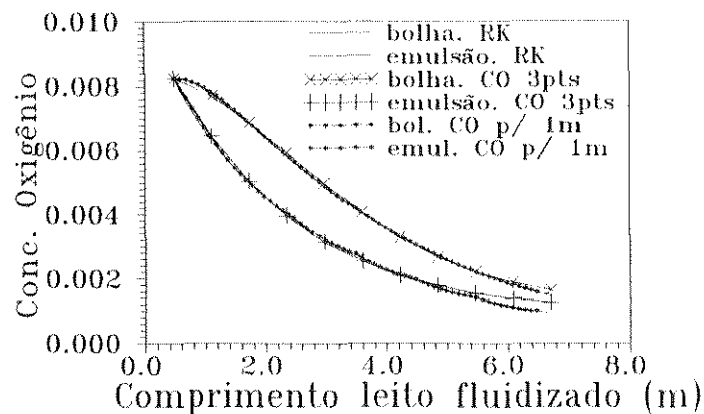


Figura 5.17: Perfis de oxigênio tendo o método de solução como parâmetro.

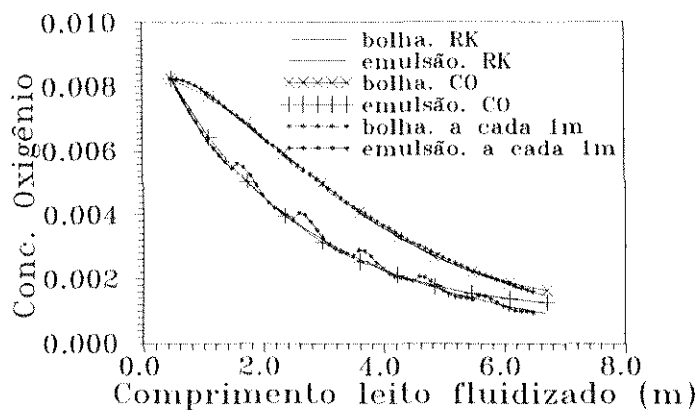


Figura 5.18: Perfis de oxigênio tendo o método de solução numérica como parâmetro.

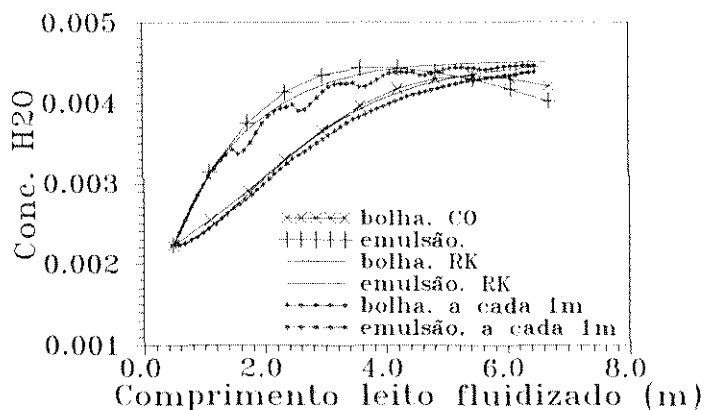


Figura 5.19: Perfis de água tendo o método de solução como parâmetro.

5.7 - Procedimento Iterativo de Cálculo usando o Método de Colocação Ortogonal

A idéia do método iterativo é a mesma apresentada no Capítulo 4, o que muda é a forma de se calcular as equações do modelo.

Utiliza-se o mesmo critério de convergência adotado no método de Runge-Kutta. O processo iterativo termina quando a diferença de concentração do coque (temperatura do sólido) de recirculação entre duas iterações consecutivas não ultrapassar um certo valor, que corresponde ao erro permitido.

Inicialmente, utiliza-se um erro permitido igual ao adotado no método iterativo do capítulo anterior. Será visto mais adiante que o método de Colocação é mais sensível a este parâmetro, sendo necessário utilizar um valor bem menor.

Um fluxograma do método iterativo usado para o caso da resolução do sistema de equações por Colocação Ortogonal pode ser visto a seguir:

Fluxograma do Programa Iterativo que usa Colocação Ortogonal

- 1) Ler as condições de operação e dimensões dos reatores apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2
- 2) Considerar $Ts_0 = Ts_{crac}$ e $Cc_0 = Cc_{crac}$.
- 3) Considerar $Ts_{ant_{rec}} = Ts_0$ e $Cc_{ant_{rec}} = Cc_0$, onde $Ts_{ant_{rec}}$ e $Cc_{ant_{rec}}$ representam as condições de recirculação calculadas na iteração anterior.
- 4) Definir o polinômio de Jacobi a ser usado
- 5) Determinar as raízes do polinômio r_i , ou seja os pontos de colocação ortogonal onde as equações do modelo devem ser calculadas. i varia de 1 até o número de pontos de colocação considerado.
- 6) Calcular a zona de mistura perfeita
 - a) Inicializa valores de concentração e temperatura nos pontos de colocação (atribuições iniciais)
 - b) Utiliza o método de Broyden para a resolução das equações (5.42) à (5.46)
 - c) Interpolar valores obtidos para obter perfis ao longo da altura dos jatos.
- 7) Calcular a região de bolhas

Para cada metro do leito fluidizado fazer

- a) Inicializar valores de concentração e temperatura nos pontos de colocação (atribuições iniciais)
- b) Inicializar as concentrações e temperaturas no início da secções. Considerar que sejam as mesmas do final de secção anterior.
- c) Utiliza o método de Broyden para a resolução das equações (5.53) à (5.58)
- d) Interpolar valores obtidos para obter perfis ao longo de cada metro do leito de bolhas

8) Calcular o *riser*

- a) Inicializar valores de concentração e temperatura nos pontos de colocação
- b) Inicializar as concentrações e temperaturas no início do *riser*. Considerar que sejam as mesmas do final de secção anterior (final do leito fluidizado).
- c) Utiliza o método de Broyden para a resolução das equações (5.24) à (5.28)
- d) Interpolar valores obtidos para obter perfis ao longo do *riser*
- e) Guardar os valores da concentração de coque e de temperatura do sólido à saída do *riser*, (Cc_R e Ts_R).

9) Calcular o *freeboard*

- a) Inicializar valores de concentração e temperatura nos pontos de colocação
- b) Inicializar as concentrações e temperaturas no início do *freeboard*. Considerar que sejam as mesmas do final de secção anterior (final do *riser*).
- c) Utiliza o método de Broyden para a resolução das equações (5.24) à (5.28)
- d) Interpolar valores obtidos para obter perfis ao longo do *freeboard*
- e) Guardar os valores da concentração de coque e de temperatura do sólido à saída do *freeboard* (Cc_{dil} e Ts_{dil}).

10) Calcular as condições de recirculação através das equações (4.45) e (4.46) e obter Ts_{rec} e Cc_{rec}

11) Calcular a diferença, em módulo, das condições de recirculação entre duas iterações consecutivas:

$$\begin{aligned} \text{DELTs} &= Ts_{\text{ant}_{rec}} - Ts_{rec} \\ \text{DELCc} &= Cc_{\text{ant}_{rec}} - Cc_{rec} \end{aligned}$$

12) Testar a convergência:

Se DELTs e DELCc forem inferiores ao erro permitido, parar os cálculos - PARE

Se DELTs e DELCc forem superiores ao erro permitido, continuar o fluxograma

13) Calcular as condições de entrada do reator de leito fluidizado segundo Equações (4.43) e (4.44) e obter Cc_0 e Ts_0 .

14) Atualizar os valores

$$\begin{aligned} T_{\text{ant}_{rec}} &= T_{s_{rec}} \\ C_{\text{ant}_{rec}} &= C_{c_{rec}} \end{aligned}$$

15) Retornar para o passo 6.

As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 mostram alguns perfis obtidos utilizando o procedimento descrito acima e os obtidos do método iterativo que usa RK, apresentado no capítulo anterior. Podem ser vistos também valores de concentração e temperatura experimentais.

Das figuras, pode ser observado que os perfis, principalmente os de temperatura e concentração dos gases divergem bastante. A divergência é muito maior que a observada anteriormente, quando não se considerava o processo iterativo. Isso ocorre porque a diferença entre as concentrações do carbono (e temperatura do sólido) à entrada do reator de leito fluidizado, entre os dois métodos considerados, fica cada vez maior a cada iteração.

Quando utiliza-se o método de RK, as equações algébricas e diferenciais são resolvidas a cada passo de integração. No método de colocação ortogonal, elas são calculadas somente nos pontos de colocação. Analogamente ao que foi feito na seção 5.5, divide-se o reator de leito fluidizado em várias seções, a fim de verificar se os perfis obtidos pelo método de colocação se aproximam mais daqueles obtidos pelo método de Runge-Kutta.

As Figura 5.23 e 5.24 mostram perfis de temperatura do sólido e concentração do oxigênio respectivamente, quando a zona de mistura perfeita é dividida em dez regiões e a região de bolhas em 60 seções. Os resultados obtidos quando o leito é seccionado divergem bastante. Os perfis se aproximam mais daqueles obtidos por Runge-Kutta, onde a própria idealização do método de solução pressupõe a subdivisão do leito.

É de se esperar, que o resultado obtido do método de Runge-Kutta seja exatamente igual a aquele obtido do método de Colocação Ortogonal, se neste último forem consideradas divisões no leito fluidizado de forma que cada seção tenha o mesmo comprimento do passo de integração usado no método de RK. Esta análise pode ser vista nas Figuras 5.25 e 5.26. Observa-se que, apesar dos perfis de temperatura ficarem bem próximos, o de concentração diverge bastante.

Foi feita então uma análise do efeito do critério de convergência nos resultados. Considerou-se um valor menor para o erro permitido entre a diferença de concentração do coque (temperatura do sólido) de recirculação entre dois cálculo iterativos consecutivos. O critério de convergência usado anteriormente e o atual podem ser vistos na Tabela 5.1

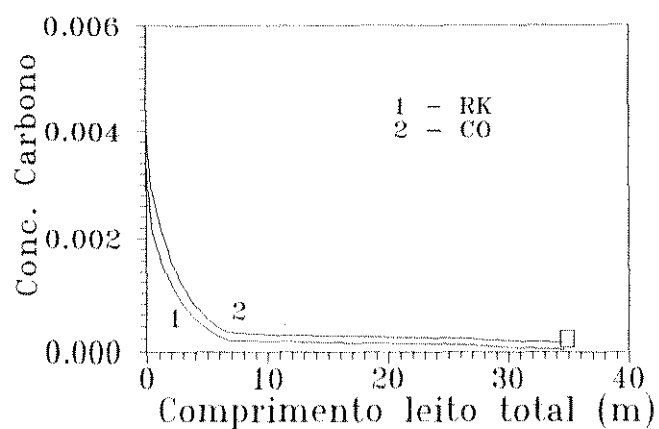


Figura 5.20: Perfis de Carbono

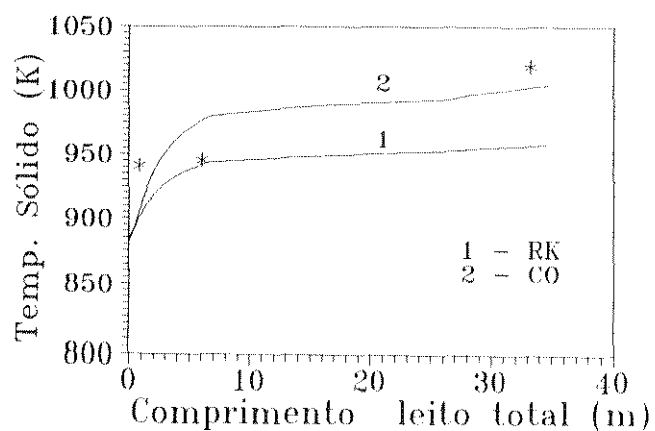


Figura 5.21: Perfis de temperatura do sólido

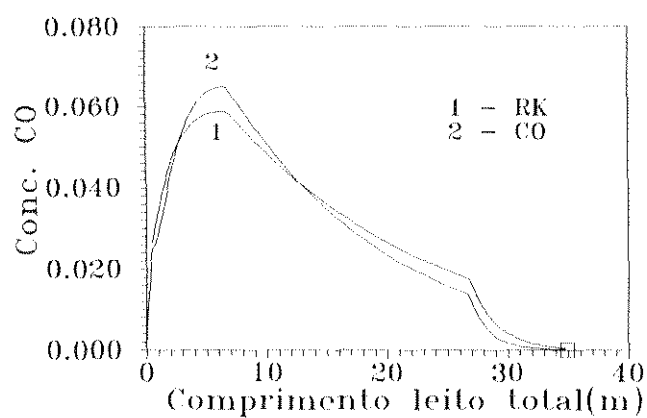


Figura 5.22: Perfis de monóxido de carbono

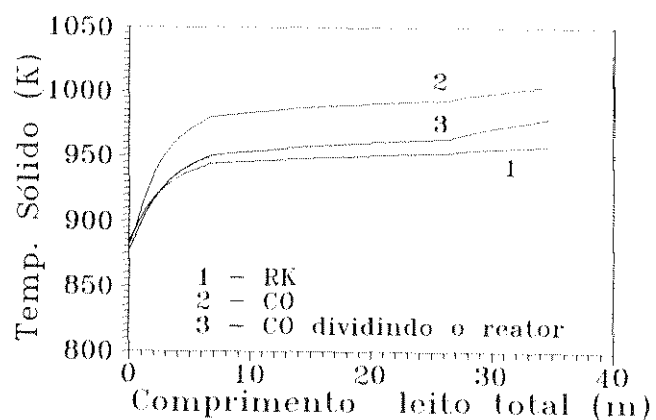


Figura 5.23: Perfis de temperatura do sólido

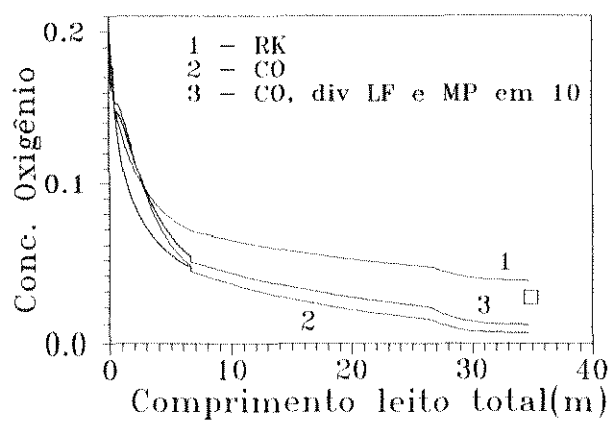


Figura 5.24: Perfis de oxigênio

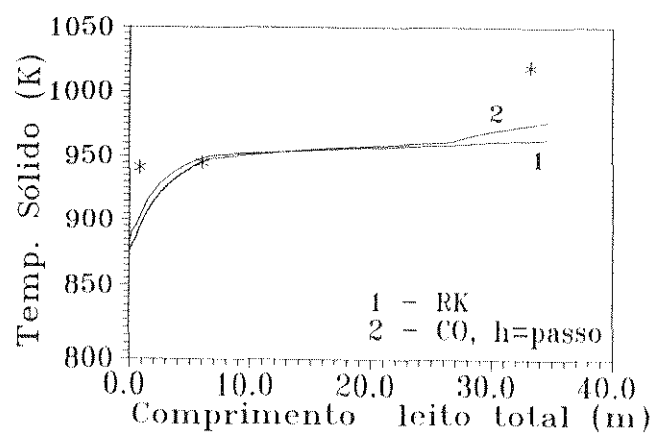


Figura 5.25: Perfis de temperatura do sólido

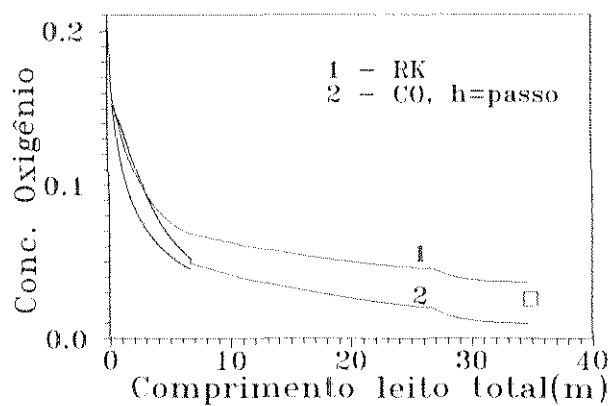


Figura 5.26: Perfis de oxigênio

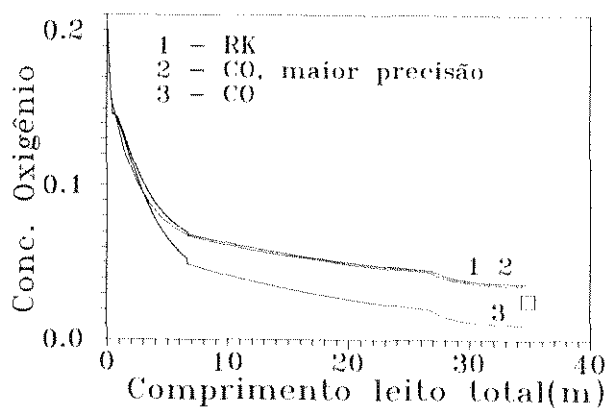


Figura 5.27: Perfis de oxigênio

Tabela 5.1: Critério de Convergência

	Erro permitido anterior	Erro permitido atual
Conc. Carbono (kg/kg catal)	10	10
Temperatura Sólido (K)	10	10

As Figuras 5.27 e 5.28 mostram que os perfis obtidos do método de Runge-Kutta são exatamente iguais aos preditos pelo método de Colocação, se um melhor critério de convergência é adotado. Apesar dos erros permitidos usados para gerar as Figuras 5.25 e 5.26 serem pequenos, uma diferença substancial é observada quando se altera este parâmetro, mostrando que o método de Colocação Ortogonal é muito mais sensível às mudanças nas condições de contorno iniciais que o método de Runge-Kutta.

As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22, obtidas desconsiderando a subdivisão da zona de mistura perfeita e região de bolhas, são então refeitas assumindo um critério de convergência mais rigoroso. Os resultados podem ser vistos na Figuras 5.29 e 5.30. Observa-se uma grande mudança nos perfis, e que as concentrações e temperatura preditas aproximam-se bastante dos dados industriais.

Pode ser observado, também que os perfis de concentração obtidos pelo método de Runge Kutta não são muito diferentes daqueles obtidos pelo método de Colocação. A maior divergência ocorre no gráfico de temperatura, sendo esta uma variável mais sensível ao sistema físico de regeneração.

Como mencionado anteriormente, será feita uma análise para verificar se a aproximação apresentada na equação (5.59) é suficiente para representar as integrais, quando o limite superior desta integral é um ponto de colocação interno, e a região de bolhas é subdividida em seções de um metro.

Para facilitar os cálculos, foram utilizados para cada uma das regiões do reator, apenas um ponto de colocação interno. Simulações usando um, dois ou três pontos de colocação internos não apresentam muita divergência nos resultados (Figuras 5.31 e 5.32), mostrando que esta hipótese não representa nenhum tipo de limitação no teste aplicado.

No procedimento adotado, inicialmente calcula-se a integral no ponto de colocação interno ($x=0.5m$) segundo a expressão (5.29). Após a resolução das equações de balanço de massa e energia, valores de concentração e temperatura são obtidos nos pontos de colocação. É feita então a interpolação, e valores de concentração e temperatura em $x=0.25$ são obtidos.

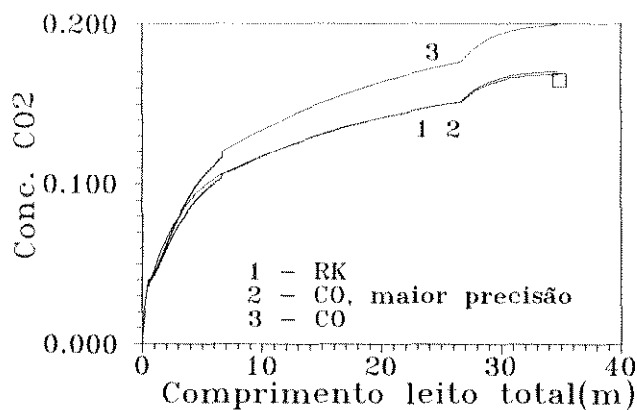


Figura 5.28: Perfis de dióxido de carbono para dois critérios de convergência diferentes.

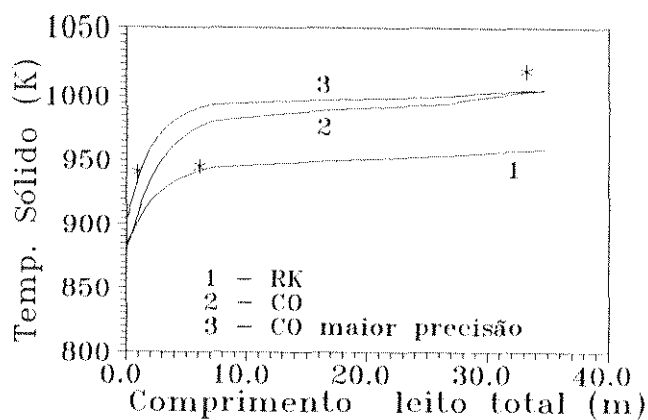


Figura 5.29: Perfis de temperatura do sólido para 2 critérios de convergência diferentes.

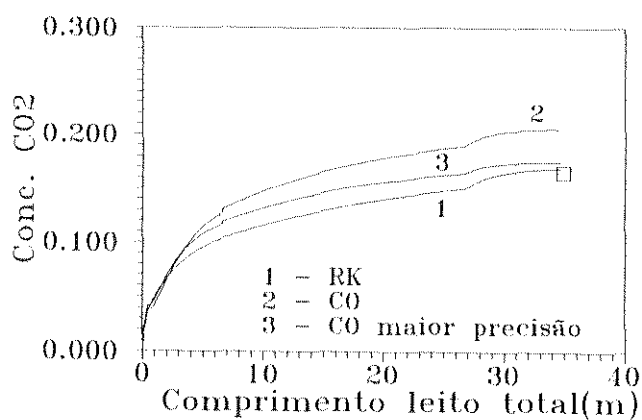


Figura 5.30: Perfis de dióxido de carbono para dois critérios de convergência diferentes.

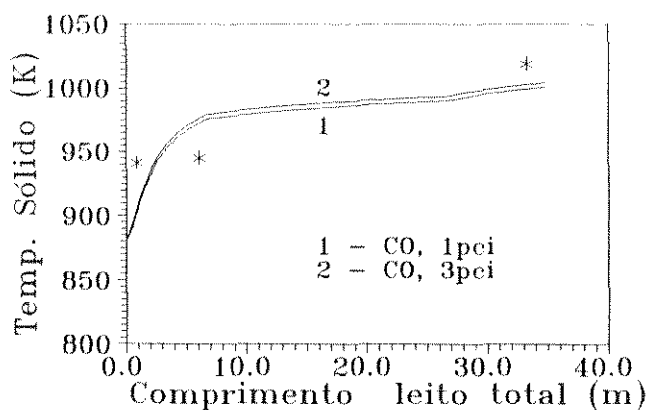


Figura 5.31: Perfis de temperatura tendo o número de pontos de colocação como parâmetros

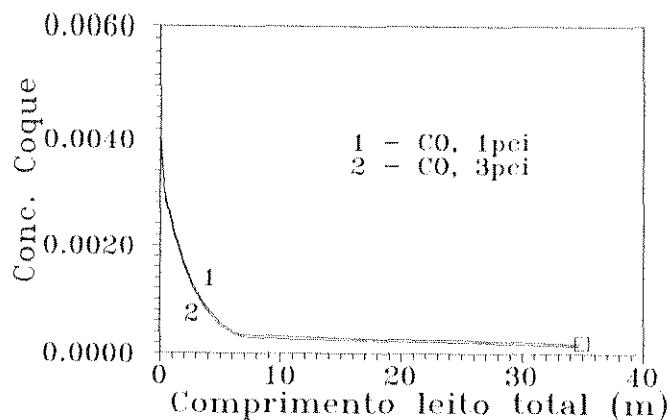


Figura 5.32: Perfis de carbono tendo o número de pontos de colocação como parâmetros

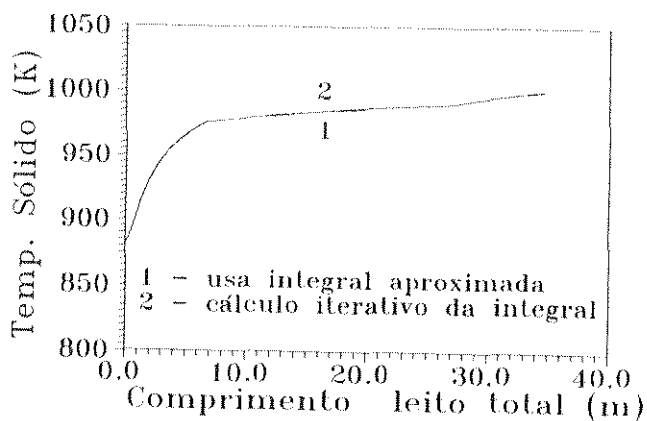


Figura 5.33: Perfis de temperatura tendo o método de cálculo da integral como parâmetro.

Uma vez conhecidos os valores das concentrações dos componentes gasosos em fase bolha e emulsão em $x=0.5$ e $x=0.25$, as integrais presentes no balanço de massa da fase emulsão podem ser calculadas de maneira exata. O valor das integrais são comparados com aqueles obtidos da iteração anterior. Se a diferença entre eles for maior que um certo erro permitido, então utiliza-se o cálculo atual da integral para determinar os perfis de concentração e temperaturas. Este procedimento vai sendo repetido até que a diferença nos valores das integrais calculadas entre duas iterações consecutivas, não ultrapasse um certo valor, que corresponde ao erro permitido.

Utilizando este procedimento, perfis de concentração e temperatura são obtidos. Estes resultados são comparados com aqueles conseguidos, quando somente a expressão (5.59) é usada para calcular as integrais nos pontos de colocação internos. A Figura 5.33 mostra perfis de concentração do carbono para os dois casos considerados. Pode ser observado que as curvas são coincidentes, provando que a utilização da aproximação (5.59) é adequada, quando as equações do modelo são calculadas a cada metro do leito de bolhas.

5.8 - Conclusões

Neste capítulo, um método de solução alternativo, baseado no método de Colocação Ortogonal, foi adotado para a simulação do sistema de regeneração de partículas de catalisador considerando a recirculação interna de sólidos. O modelo *grid* heterogêneo é usado para simular o leito fluidizado, enquanto o modelo de fluxo empistonado heterogêneo é adotado para a simulação do *riser* e *freeboard*.

No método de Colocação Ortogonal as equações diferenciais geradas na modelagem são discretizadas, enquanto as integrais são resolvidas por quadratura, gerando um conjunto de equações algébricas não lineares.

Dois métodos são propostos para a resolução deste sistema de equações: Inicialmente utiliza-se o método de Newton para linearizar as equações, que são então calculadas via decomposição LU. Em seguida, adota-se o método de Broyden, o qual calcula o Jacobiano de forma recursiva. A comparação entre estes dois métodos mostra que ambos são igualmente precisos, entretanto o método de Broyden apresenta convergência mais rápida.

A simulação do *riser* e *freeboard* usando o método de colocação é feita inicialmente. É observado que 4 pontos de colocação internos conseguem representar bem estes dois reatores, sendo que os resultados obtidos são iguais aos preditos pelo método de Runge-Kutta.

Em seguida, a zona de mistura perfeita, que é representada por equações algébricas e diferenciais, é simulada via Colocação Ortogonal. Observa-se que os resultados obtidos não coincidem totalmente com aqueles preditos por RK.

Quando as equações do modelo para a região de mistura perfeita são calculadas pelo método de Runge-Kutta, as equações algébricas são calculadas a cada passo de integração. Estas equações algébricas contêm um termo de fluxo de material, que apresentam um gradiente de concentração. Quando o método de RK é usado, considera-se o gradiente entre a posição atual e o incremento anterior. Para o método de colocação ortogonal, considera-se o gradiente entre a posição do ponto de colocação, e a posição de alimentação (em $x = 0$).

As equações algébricas também apresentam um termo de reação química, que é função da altura do leito. Quando o método de Runge-Kutta é considerado, a taxa de reação é baseada na massa de catalisador presente somente num incremento. Quando o método de colocação ortogonal é usado, a massa de sólidos é baseada numa altura referente a posição do ponto de colocação considerado.

Quando estas considerações são feitas, assume-se que as equações algébricas no método de colocação represente um comportamento de mistura perfeita, enquanto as equações algébricas no método RK represente um comportamento de uma sequência de células de mistura perfeita. Desta forma, os perfis de concentração e temperatura gerados dos dois métodos considerados apresentam comportamentos diferentes. Os perfis gerados do método de RK seriam iguais aos obtidos de uma simulação que alterasse as equações algébricas por equações diferenciais.

A seguir, foi feita a simulação da região de bolhas do reator de leito fluidização. O sistema de equações que representa esta região contém equações do tipo diferenciais, integrais e algébricas, de forma que a aplicação do método de colocação é mais complexa.

Quando a integração está sendo feita nos pontos de colocação internos (r), para aplicar a quadratura, é necessário conhecer valores de concentração internos à região entre 0 e r . Como estes valores são desconhecidos, foi feita a aproximação de que o valor da integral entre 0 e r é igual ao produto entre a integral de 0 e 1, e a raiz do polinômio de Jacobi.

Esta aproximação é tanto mais verdadeira quanto menor for o comprimento do reator de leito fluidizado. Quando a simulação foi feita considerando o comprimento total do leito (6.71m), os resultados obtidos do método de Runge-Kutta divergem bastante daqueles preditos pelo método de Colocação Ortogonal. Esta divergência é também devido à forma como as equações são resolvidas nos dois métodos, como explicado anteriormente, para o caso da zona de mistura perfeita.

A simulação do reator de leito fluidizado foi feita dividindo-se o leito em várias secções de um metro cada, ficando os resultados bem mais próximos dos obtidos por RK.

Foi feito um teste para verificar, se é adequada a aproximação feita para o cálculo das integrais, quando o limite superior da integral corresponde a um ponto de colocação interno. Observou-se que, quando esta aproximação é usada, os resultados obtidos são iguais aos conseguidos quando o cálculo exato da integral é possível.

Quando não se tem um problema de valor inicial e a simulação é feita de forma iterativa, a diferença entre os perfis obtidos do método de Colocação e RK é maior. As diferenças são mais expressivas nos perfis de temperatura. A cada iteração do programa, as condições iniciais de temperatura e concentração do sólido, calculadas nos dois métodos, vão divergindo cada vez mais.

No método de solução iterativo, o critério de convergência tem um grande efeito na qualidade dos resultados, quando o método de Colocação Ortogonal é usado.

Quando o reator de leito fluidizado é dividido em secções com comprimento igual ao passo de integração da Runge-Kutta, perfis idênticos são encontrados independente do método numérico adotado.

A comparação com dados industriais mostra que o método de RK consegue prever bem os valores de concentração, entretanto as temperaturas ficam subestimadas. Se alterações nos parâmetros de ajustes do modelo (hav e tempo de residência), são feitas a fim de melhorar as previsões de temperatura, piora-se as previsões para as concentrações dos componentes.

O sistema de regeneração é mais sensível à temperatura que às concentrações. Este fato poderá ser novamente observado no próximo capítulo. Como a simulação, desconsiderando a subdivisão do reator, altera de maneira sensível os perfis de temperatura, e não os de concentração; e como os dados industriais ficam melhor representados neste caso, esta situação pode ser a utilizada para a simulação do regenerador industrial. A escolha da altura da secções do reator pode ser usada como um parâmetro de ajuste do modelo para resolver problemas industriais.

No próxima capítulo, é utilizado Redes Neurais para simular este sistema de regeneração. Inicialmente, os modelos determinísticos não serão usados, e uma Rede Neural será treinada para a predição dos perfis de concentração e temperatura. Utiliza-se a seguir modelos híbridos com redes neurais, onde modelos determinísticos são usados para representar o balanço de massa e redes neurais para determinar os perfis de temperatura. Com estes procedimentos, consegue-se evitar a utilização de parâmetros de ajuste do modelo.

Capítulo 6

Redes Neurais

6.1 - Introdução

A aplicação de redes neurais artificiais na simulação e controle de processos tem aumentado dramaticamente nos últimos anos. As redes neurais são paradigmas computacionais baseados na neurofisiologia do sistema neural do cérebro humano.

As redes neurais são inerentemente paralelas e como resultado, podem resolver problemas muito mais rapidamente que um computador digital serial. Adicionalmente as redes tem a capacidade de aprender através de exemplos. Se uma série de dados entrada-saída (*input-output*) for apresentado à rede, ela consegue aprender a lei de formação que relaciona as entradas e saídas. Esta é a fase de treinamento da rede.

Uma rede neural típica apresenta três camadas de neurônios: camada entrada, intermediária e de saída (*input*, *hidden* e *output*), os quais podem ser interligados na forma *feedforward* ou recorrente. A arquitetura *feedforward* tem se mostrado efetiva para descrever os tipos de relações não lineares geralmente encontrados em processos químicos, e é a adotada neste trabalho.

O treinamento da rede é essencialmente uma tarefa de ajuste dos pesos para cada uma das conexões que ligam os neurônios. Neste trabalho é usado a rede de retropropagação (*backpropagation*), a qual minimiza o somatório do quadrado dos erros. De acordo com Bhat e McAvoy (1990), este tipo de rede é o mais utilizado.

A seção 6.2 apresenta algumas definições importantes para o entendimento de uma rede neural, onde é apresentado o algoritmo de treinamento da rede tipo retropropagação. A seção 6.3 apresenta a aplicação de redes neurais de retropropagação para um caso estudo simples. Neste estudo, duas equações algébricas são resolvidas via redes neurais. Esta etapa antecede a simulação do sistema de regeneração de partículas via rede, e é importante para o entendimento da fase de treinamento, onde algumas conclusões importantes podem ser observadas.

Neste trabalho, é feita a simulação da unidade de regeneração de partículas de catalisador através do uso de redes neurais. Na seção 6.4, utiliza-se uma rede neural de retropropagação para a predição de perfis de temperatura e concentração ao longo dos três vasos de reação. A estrutura da rede é definida assim como os exemplos de treinamento. São feitas análises em relação ao método de otimização adotado na minimização dos erros. O efeito da taxa de aprendizagem e do termo do momento na velocidade de convergência também é verificado.

Ainda nesta secção, é feito um estudo do efeito do conjunto de dados de treinamento na qualidade da predição e no tempo de processamento gasto na minimização. A simulação do sistema de regeneração é feita usando redes neurais de projeto e de processo. No primeiro caso, assume-se que as dimensões dos equipamentos são consideradas neurônios da camada *input*. No segundo tipo de rede, considera-se que a geometria do sistema de regeneração é fixa, e não pode ser alterada.

É observado também o efeito de se considerar, como neurônios da camada *input*, parâmetros do sistema que não são medidos diretamente, sendo calculados via correlações.

Os perfis de concentração e temperatura obtidos via rede são conseguidos, após treinamentos em diversas posições ao longo dos três vasos de reação. Isto faz com que sejam gerados vários conjuntos de pesos e *bias* (um para cada posição de treinamento). Enquanto o peso é um valor de interconecção que liga um neurônio do *input* ao do *hidden*, ou um neurônio do *hidden* ao do *output*, o *bias* é um valor que interliga uma entrada de valor 1 (um) a um neurônio da camada *hidden* ou *output*. O treinamento pode ser feito sem a utilização de *bias*, mas a convergência é mais rápida se estes forem considerados.

Na tentativa de obter um único conjunto de pesos e *bias*, capaz de predizer o comportamento do sistema de regeneração em qualquer posição do leito, treinou-se uma rede neural considerando-se a coordenada axial como um neurônio da camada *input*. Os resultados conseguidos e a viabilidade desta consideração podem ser observados na secção 6.4.3.

Na secção 6.5, utiliza-se um modelo híbrido através de associação de modelos determinísticos com redes neurais para a simulação de sistemas de regeneração, onde as temperaturas são preditas utilizando-se redes neurais e as concentrações são obtidas através de modelos determinísticos. É feita a comparação entre os métodos de Runge-Kutta e Colocação Ortogonal a fim de verificar qual é o mais eficiente na resolução do balanço de massa no desenvolvimento do modelo híbrido.

Os perfis de temperatura e concentração obtidos via modelos determinísticos são comparados com aqueles obtidos via rede neural, tanto no caso da rede de backpropagação como no caso de modelos híbridos com redes neurais. As conclusões deste capítulo encontram-se na secção 6.6.

6.2 - Definições sobre Redes Neurais

A Figura 6.1 apresenta um exemplo de uma rede neural típica.

A rede consiste de neurônios (círculos) e de canais de fluxo de informações entre os neurônios, chamados interconectores. Os quadrados são neurônios que simplesmente recebem os dados de entrada para a rede.

Como pode ser visto na Figura 6.1, existem três camadas de neurônios: *input*, *hidden* e *output*. Quando estas camadas são conectadas na forma *feedforward*, as informações são passadas do *input* para o *hidden* e daí para o *output*.

Para compreender a passagem de informações entre os neurônios, considere um neurônio genérico j mostrado na Figura 6.2, e assuma que ele seja da camada intermediária.

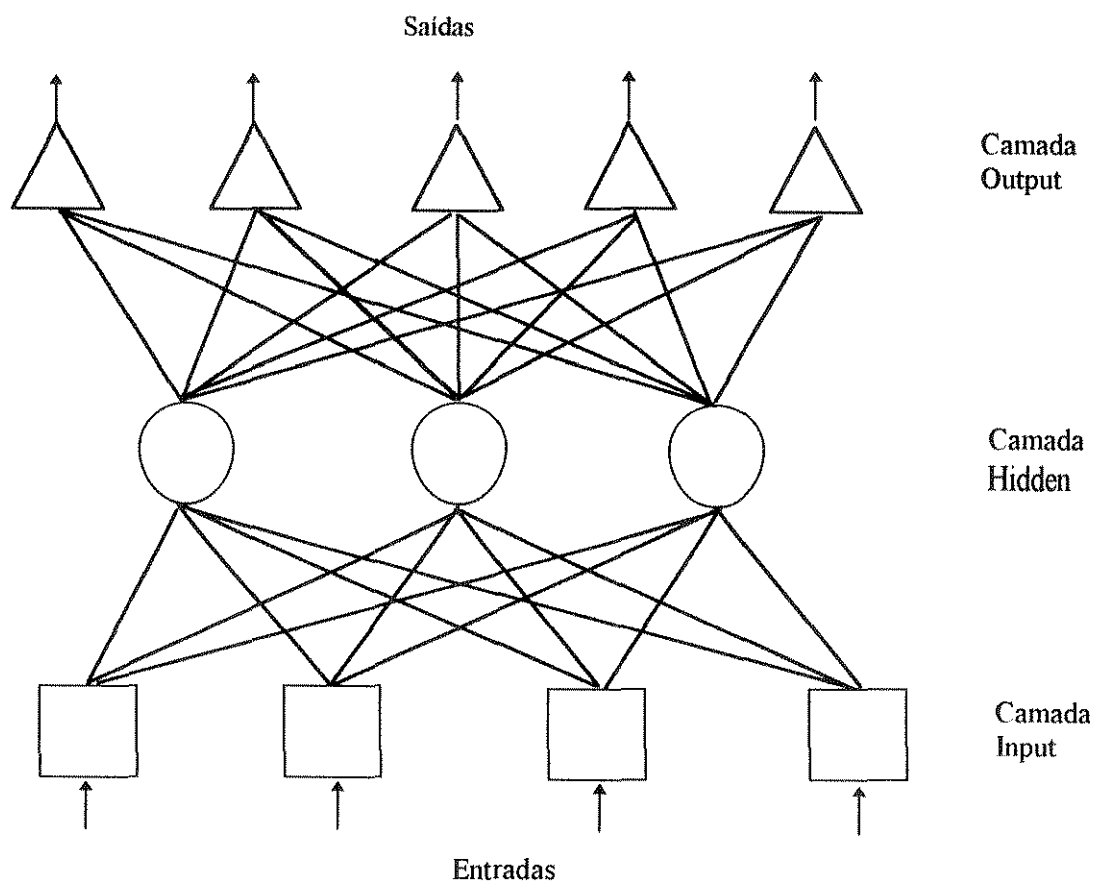


Figura 6.1 Estrutura de uma rede neural

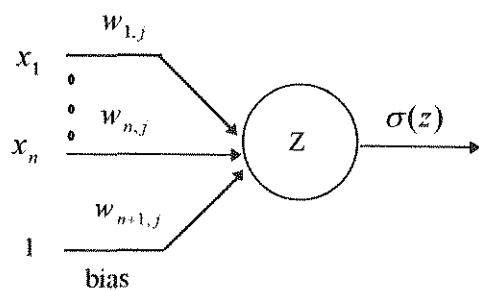


Figura 6.2 Estrutura de um único neurônio

As entradas deste neurônio consistem de um vetor de dimensão N e um *bias*, cujo valor é 1. Cada uma das entradas tem um peso w_{ij} associado a ela. O primeiro cálculo dentro do neurônio consiste do somatório dos pesos das entradas:

$$S_j = \sum_{i=1}^N w_{ij} x_i + w_{N+1,j} \quad (6.1)$$

onde:

x = entradas

w = pesos

S_j = o somatório das entradas da camada intermediária

A seguir, a saída do neurônio é calculada a partir de uma função *sigma*:

$$O_j = \sigma(S_j), \text{ onde}$$

$$\sigma(S_j) = \frac{1}{1 + e^{-S_j}}$$

A função sigma é ilustrada na Figura 6.3.

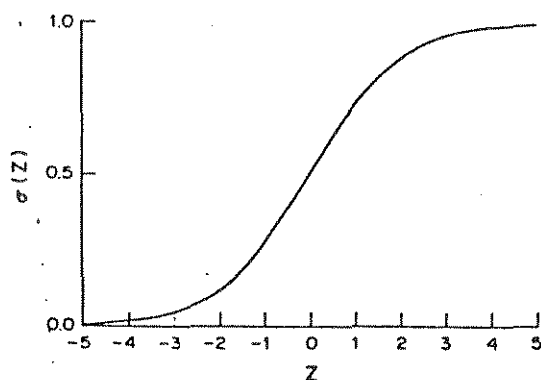


Figura 6.3: Função Sigma

Uma vez que as saídas da camada intermediária são calculadas, elas são passadas para a camada *output*. Para a camada *output*, cálculos análogos são feitos. A saída da camada *output* (O_k) pode ser calculada a partir de:

$$O_k = \frac{1}{1 + e^{-S_k}}$$

sendo:

$$S_k = \sum_{j=1}^M w_{jk} O_j + w_{M+1,k} \quad (6.2)$$

onde:

S_k = o somatório das entradas da camada *output*

A rede de retropropagação aprende através de mudanças nos pesos, ou seja, pela obtenção adequada dos valores dos pesos. A rede neural é treinada para minimizar a função erro:

$$E = \sum_{m=1}^R \sum_{k=1}^P (y_k^{(m)} - O_k^{(m)})^2 \quad (6.3)$$

onde:

y = valor real

O = valor predito pela rede

k = índice que representa o número de neurônios da camada *output*

m = índice que representa o número de modelos de treinamento (conjunto entrada-saída) apresentado à rede.

Vários métodos de otimização podem ser usados para minimizar a expressão acima. O mais tradicional é o método gradiente. A partir da minimização desta função erro é possível determinar uma variação do peso (Δw_{ij}) a ser acrescentado ao valor do peso atual a cada iteração do processo de minimização.

O método Gradiente Conjugado (*gradient descent*) é descrito pelas equações que seguem. Neste procedimento, o erro é minimizado por mudanças em w_{ij} e θ_j através de Δw_{ij} e $\Delta \theta_j$, onde:

$$\Delta w_{ij} = -\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \eta \quad (6.4)$$

$$\Delta \theta_j = -\frac{\partial E}{\partial \theta_j} \eta \quad (6.5)$$

onde η é a taxa de aprendizagem

Após simplificações, Δw_{ij} e $\Delta \theta_j$ podem ser expressos como:

$$\Delta w_{ij}^p = \eta \sum_p \delta_j^p y_i^p + \alpha \Delta w_{ij}^{p-1} \quad (6.6)$$

$$\Delta\theta_j = \eta \sum_p \delta_j^p \quad (6.7)$$

onde:

$$\delta_j^p = (d_j^p - y_j^p) y_j^p (1 - y_j^p) \quad (6.8)$$

se o neurônio j está na camada *output*, e

$$\delta_j^p = y_j^p (1 - y_j^p) \sum_k \delta_k^p w_{jk} \quad (6.9)$$

se o neurônio está na camada *hidden*, e k são todos os neurônios acima da camada do neurônio j .

A demonstração detalhada da determinação da expressão para (Δw_{ij}) pode ser vista no Apêndice 5.1.

O método gradiente conjugado é bastante superior ao método gradiente (Karim e Rivera, 1991). O método gradiente conjugado representa uma melhora do método gradiente, com um aumento pequeno no esforço computacional. Ele combina a informação corrente sobre o vetor gradiente com aquela do vetor gradiente da iteração anterior a fim de obter a nova direção de procura. Neste trabalho o método gradiente conjugado será adotado.

A seguir será apresentado o algoritmo de treinamento da rede de retropropagação.

Algoritmo de Treinamento da Rede de Retropropagação

- 1) Calcule as saídas da camada *hidden*
- 2) Calcule as saídas da camada *output*
- 3) Calcule δ e atualize θ na camada *output*
- 4) Atualize as conexões w entre as camadas *hidden* e *output*
- 5) Calcule δ e atualize θ na camada *hidden*
- 6) Atualize as conexões w entre as camadas *input* e *hidden*
- 7) Testar a convergência: Se $Er < \text{Erro permitido}$, então pare. Senão retorne ao passo 1.

No algoritmo, Er representa a soma dos quadrados dos erros entre as predições da rede e as saídas desejadas.

Durante o treinamento, um conjunto de exemplos, que consiste de um vetor de pares entrada/saída (x^p, d^p) é dado. O objetivo é selecionar pesos que minimizem a soma dos quadrados dos erros entre a predição da rede (y^d) e as saídas desejadas, especificados pelos exemplos de treinamento (d^p) .

Para iniciar o aprendizado, a rede é inicializada com pesos de valores baixos aleatoriamente escolhidos. Se todos os pesos forem inicializados com valores iguais e se a solução requer que pesos desiguais sejam desenvolvidos, o sistema pode nunca aprender, ou seja convergir (Rumelhart *et al.*, 1989).

O vetor entrada x^p se propaga através da rede para gerar a saída predita y^p . η é a taxa de aprendizagem e é equivalente ao tamanho do passo. α é o termo do momento, e é usado para acelerar a convergência.

O esquema usado no treinamento pode ser visto de forma mais detalhada a seguir:

Esquema de Treinamento da Rede

- 1) Inicializar todos os *bias* randomicamente, com pequenos valores: θ_j
- 2) Inicializar todos os pesos randomicamente, com pequenos valores: w_{ij}
- 3) Repetir até $Er < \xi$ (ξ é o critério de convergência)
 - para $p = 1$ até TP (TP = número total de pares de treinamento)
 - para $j = 1$ até n_2 (n_2 = número de neurônios na camada *hidden*)
 - calcule as saídas da camada *hidden*: y_j
 - fim de malha de convergência
 - para $k = 1$ até n_3 (n_3 = número de neurônios na camada *output*)
 - calcule as saídas da camada *output*: y_k
 - calcule δ_k^p
 - $(\theta_k^p) = \theta_k^{(p-1)} + \Delta\theta_k^{(p)}$
 - fim de malha de convergência
 - para $j = 1$ até n_2 e $k = 1$ até n_3
 - $w_{jk}^{(p)} = w_{jk}^{(p-1)} + \Delta w_{jk}^{(p)}$
 - fim de malha de convergência
 - para $j = 1$ até n_2
 - calcule δ_j^p
 - $\theta_j^{(p)} = \theta_j^{(p-1)} + \Delta\theta_j^{(p)}$
 - fim de malha de convergência
 - para $i = 1$ até n_1 e $j = 1$ até n_2 (n_1 = número de neurônios na camada *input*)
 - $w_{ij}^{(p)} = w_{ij}^{(p-1)} + \Delta w_{ij}^{(p)}$
 - fim de malha de convergência
 - fim de malha de convergência

Um treinamento de uma rede neural foi desenvolvido inicialmente para representar um conjunto com duas equações algébricas simples. Este estudo pode ser visto na secção

6.3. Em seguida, uma rede neural é definida e treinada para simular o sistema de regeneração de partículas de catalisador. Esta última aplicação é assunto da secção 6.4.

6.3 - Redes Neurais de Retropropagação para um caso estudo

O sistema de regeneração de partículas, que deve ser simulado via rede neural, é um sistema complexo. Uma vez que a concentração dos componentes sólidos e em fase gasosa, assim como as temperaturas devem ser previstas, uma grande quantidade de neurônios deve constituir a camada *output* da rede. Da mesma forma, como o comportamento do sistema de regeneração é função de uma série de condições de operação e dimensões dos equipamentos, a camada *input* da rede também é formada por muitos neurônios.

Em vista da complexidade da estrutura da rede neural necessária para a simulação do sistema de regeneração, nesta secção utiliza-se um caso estudo, onde será mais fácil a visualização da estrutura da rede e conexão entre os neurônios. Algumas conclusões sobre o desempenho das redes já podem ser observadas.

Neste caso estudo simplificado, uma rede neural é aplicada para a resolução do seguinte sistema de duas equações algébricas.

$$y_1 = x_1^2 + 1.3x_2 \quad (6.10)$$

$$y_2 = x_1 + \sqrt{x_2} \quad (6.11)$$

Considera-se que existam dois neurônios na camada *input*: x_1, x_2 ; e dois neurônios na camada *output*: y_1, y_2 . Assume-se ainda dois neurônios na camada intermediária, ou *hidden*. Tendo em vista este sistema simplificado, a estrutura da rede proposta pode ser vista na Figura 6.4.

Observa-se na Figura 6.4, que é considerado um neurônio bias para a camada *input* e outro para a camada *hidden*. Isto faz com que a convergência no processo de minimização do erro seja mais acelerada.

As variáveis y_1, y_2 nas equações (6.10) e (6.11) podem ser facilmente calculadas via substituição de valores de x_1, x_2 . Dados x_1, x_2 , e seus y_1, y_2 correspondentes são apresentados à rede. Este conjunto de dados é denominado conjunto de treinamento entrada-saída da rede neural.

Através do esquema de treinamento da rede apresentado anteriormente, calcula-se os valores preditos de O_1^l, O_2^l . No processo de minimização, os pesos das interconexões en-

tre os neurônios vão sendo ajustados. As entradas e saídas da rede devem ser escalonadas dentro de uma faixa entre 0 e 1.

Dois procedimentos diferentes foram adotados para a apresentação do conjunto de dados de treinamento à rede. Inicialmente utiliza-se uma subrotina para calcular y_1, y_2 usando as equações (6.10) e (6.11). Valores de x_1, x_2 são considerados inicialmente iguais a zero, e em seguida recebem pequenos incrementos a cada iteração do programa, observando sempre a restrição de serem y_1, y_2 e/ou x_1, x_2 menores que 1. Neste procedimento, um dado de treinamento x, y nunca é apresentado mais de uma vez à rede.

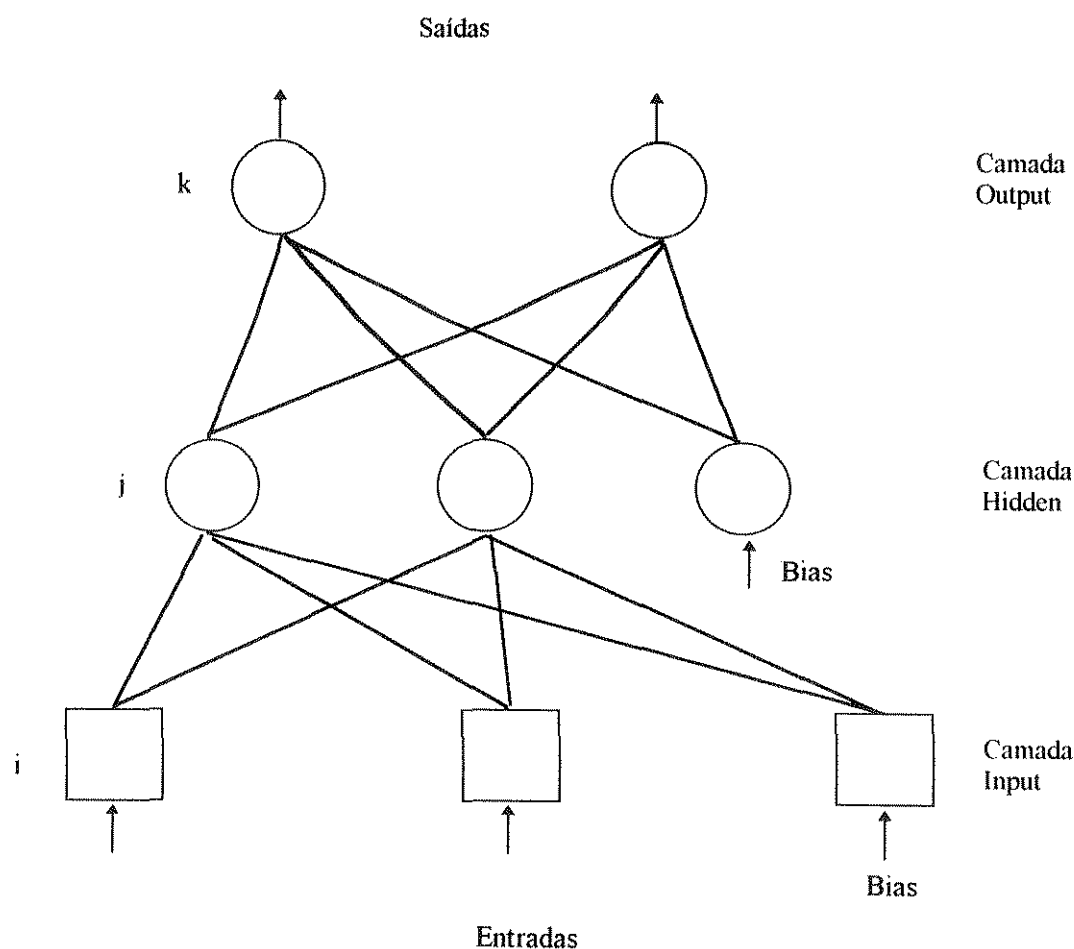


Figura 6.4: Estrutura de rede neural para o caso estudo.

Num segundo procedimento, assume-se um valor fixo de dados de treinamento, e apresenta-se este conjunto de dados repetidas vezes à rede até que se atinja a convergência.

As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam perfis de y_1, O_1^l e y_2, O_2^l respectivamente em função do número de iterações do processo de minimização, quando o primeiro procedimento de apresentação do conjunto de treinamento à rede é adotado.

Observa-se que os valores preditos e calculados são bastante divergentes no início, depois se aproximam e em seguida começam a divergir novamente. Em torno da iteração 600, a diferença entre y e O' atinge um valor mínimo para os dois casos. Apesar disto, a rede ainda não está treinada. Se o conjunto de pesos e bias referentes a iteração 600 for adotado, os resultados preditos pela rede neural não são adequados. Este efeito pode ser visto nas Figuras 6.7 e 6.8.

Observa-se que O'_1, O'_2 são praticamente constantes, independente dos valores de x_1, x_2 adotados, sendo bastante divergentes dos valores desejados de y_1, y_2 .

Em seguida, a mesma rede foi treinada apresentando-se várias vezes um conjunto fixo de dados de treinamento.

As Figuras 6.9 e 6.10 apresentam gráficos de dispersão para várias condições de x_1, x_2 . Observa-se que os valores preditos e calculados são bastante próximos.

A escolha adequada do conjunto de treinamento é fundamental na precisão dos resultados obtidos. Na secção 6.4.2.1, este efeito será novamente estudado, quando é feita a predição do comportamento do sistema de regeneração.

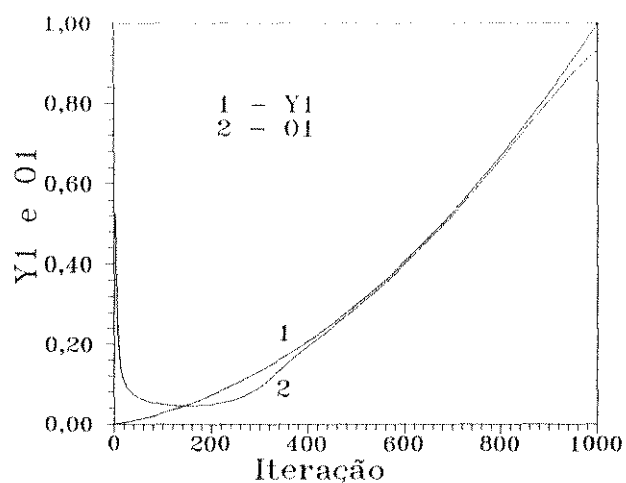
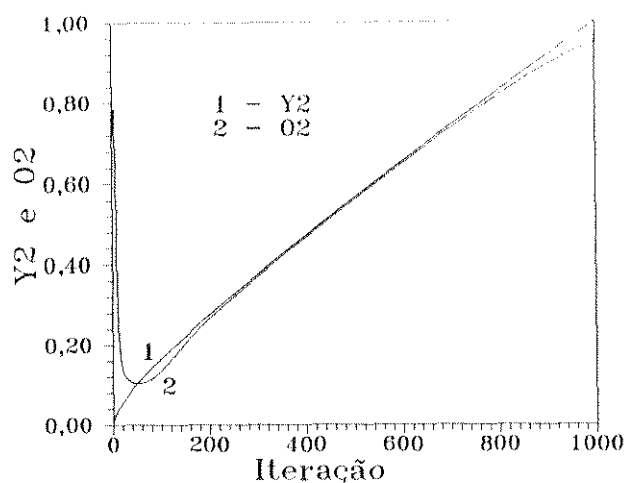
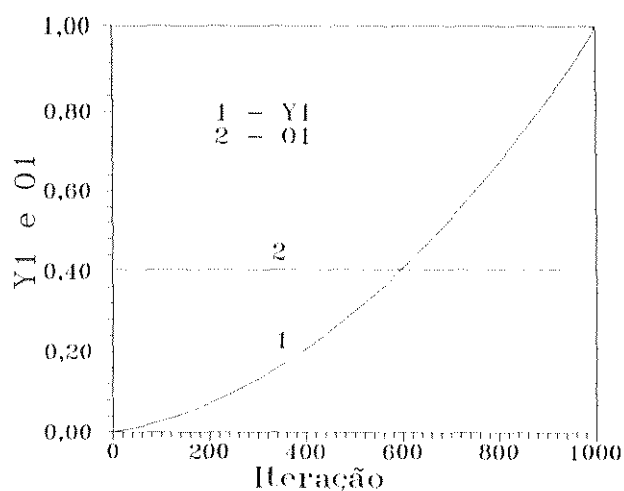
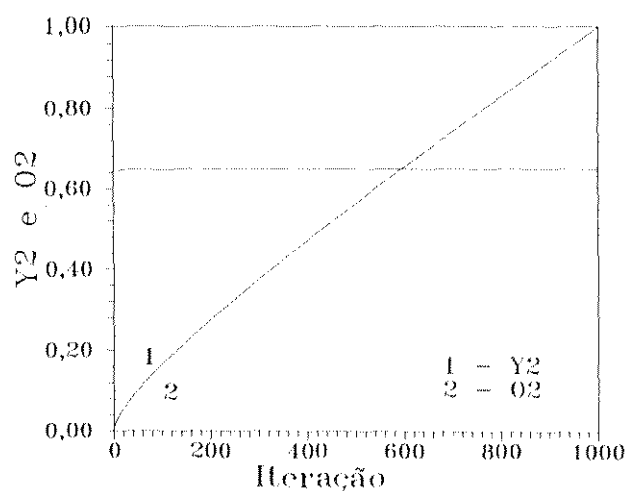
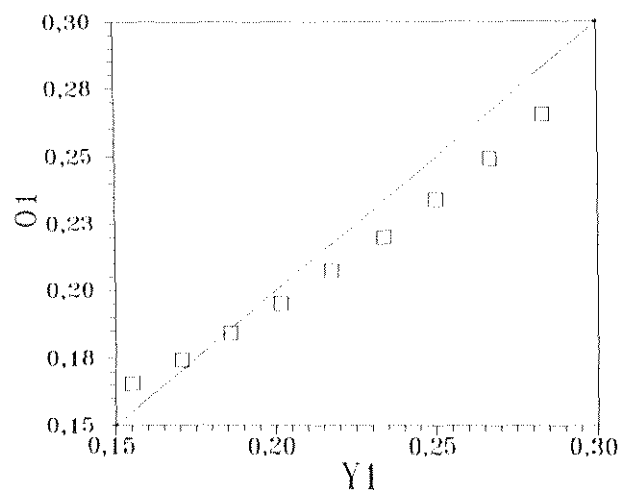
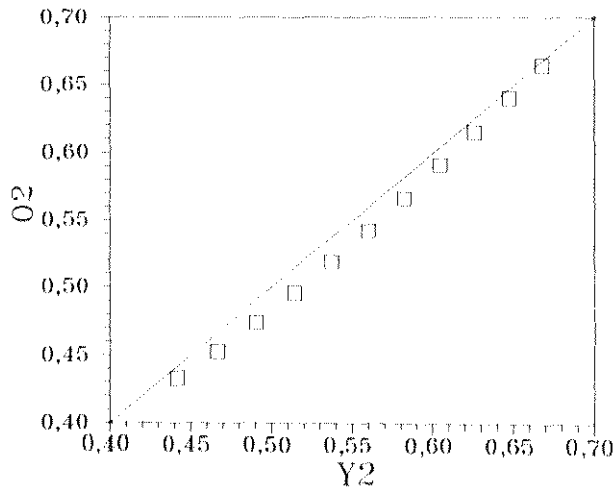
No exemplo aplicado nesta secção, o escalonamento dos dados de entrada e saída não foram necessários, uma vez que se trabalhou com um conjunto de treinamento I/O cujos valores já se encontravam entre 0 e 1. Na próxima secção, onde o sistema de regeneração será considerado, este escalonamento será necessário para normalizar parâmetros como temperatura, vazões, etc.

6.4 - Redes Neurais de Retropropagação para simulação do sistema de regeneração

É comum encontrar na literatura a utilização de redes neurais para a simulação de reatores do tipo tanque agitado. Quando este é o caso, é fácil a obtenção do conjunto de dados entrada-saída para o treinamento, pois as concentrações e temperaturas são facilmente medidas à saída do reator.

O sistema de regeneração de partículas industrial, que está sendo simulado, consiste de três reatores em série, totalizando uma altura de quase 40 metros. É interessante portanto obter, via simulação, perfis de concentração e temperatura, e não valores somente à saída do sistema.

A simulação do sistema de regeneração é realizada fazendo treinamentos de redes neurais para determinar valores de temperaturas e concentrações para diversas alturas do leito.

Figura 6.5: Perfis de y_1 e O_1^I Figura 6.6: Perfis de y_2 e O_2^I Figura 6.7: Perfil de y_1 e O_1^I preditoFigura 6.8: Perfil de y_2 e O_2^I preditoFigura 6.9: Gráfico de dispersão de y_1 e O_1^I Figura 6.10: Gráfico de dispersão de y_2 e O_2^I

No sistema de regeneração da Petrobrás, só são disponíveis valores de concentração à saída do leito, e de temperaturas em 3 pontos ao longo do comprimento. Portanto, ainda que fossem disponíveis diversas condições de operação (não somente duas), seria impossível usar os dados industriais para o treinamento da rede.

Desta forma, utilizou-se como dados de treinamento entrada-saída, valores obtidos da simulação por modelos determinísticos. Para a rede neural de retropropagação, foram usados os resultados obtidos da simulação por Runge-Kutta, e no modelo híbrido com redes neurais, os resultados preditos pelo método de Colocação Ortogonal foram utilizados.

Uma vez treinada a rede neural, o tempo de processamento para a predição dos perfis de concentração e temperatura via rede é muito menor que o tempo gasto na simulação através dos métodos vistos nos capítulos anteriores.

Além disto, a simulação via modelos determinísticos necessita do conhecimento de muitos parâmetros e propriedades do leito, que são usados ou diretamente nas equações do modelo, ou indiretamente, a fim de calcular correlações. A dificuldade de determinar alguns parâmetros pode prejudicar a simulação. O mesmo acontece, se numa simulação em tempo real, o instrumento de medida ou leitura de alguma propriedade do leito estiver inoperante. Nestas situações, a utilização de Redes Neurais se mostra bastante eficiente.

Neste trabalho, será assumido que sejam conhecidas as condições do catalisador de recirculação (no reservatório A), como temperatura do sólido e concentração de coque no catalisador. Industrialmente, estes dados são facilmente obtidos, sendo que esta hipótese não representa nenhuma restrição em relação a utilização da simulação por redes neurais.

Sendo as condições de recirculação conhecidas, os dados gerados pelos modelos determinísticos, e usados como conjunto entrada-saída de treinamento, representam as condições na última iteração do programa, quando a convergência é atingida.

Para iniciar o treinamento da rede, é necessário inicialmente definir sua estrutura, ou seja, definir o número de neurônios da camada *input*, *hidden* e *output*. É necessário definir também quais os parâmetros usados como entrada e quais variáveis que funcionarão como saída.

As variáveis usadas como saídas serão aquelas determinadas como resultado da simulação apresentada nos capítulos anteriores. São elas: temperaturas do gás e sólido, concentração de carbono e hidrogênio e fração molar em fase gasosa do oxigênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Nos capítulos anteriores, a fração molar do vapor de água em fase gasosa também era determinada, e a partir daí calculava-se as frações molares em base seca dos demais componentes. Na simulação usando redes neurais, as saídas para a fração molar dos gases já consideram base seca. Isto diminui um neurônio da camada *output*, aumentando a velocidade de treinamento da rede.

Será considerado inicialmente dez neurônios na camada *hidden*. Posteriormente será feito um estudo do efeito do número de neurônios nesta camada intermediária na qualidade da simulação e velocidade de treinamento.

O número de neurônios na camada *input* vai depender das variáveis que serão consideradas como tendo influência no desempenho do processo de regeneração. Geralmente as condições de operação, como vazões de gás e sólido, pressão do sistema, etc são consideradas como neurônios da camada *input*. O mesmo ocorre com as condições de alimentação do sistema, como concentrações e temperaturas iniciais.

Se o equipamento já existe, e se se deseja obter um simulador que consiga prever o comportamento do sistema em várias situações diferentes, é suficiente considerar como neurônios da camada *input* somente as condições iniciais e de operação, dando origem a uma rede neural para a simulação do processo.

Por outro lado, é possível desenvolver uma rede neural de projeto, que levará em conta também as dimensões do equipamento, assim como características específicas dos componentes do processo. Neste caso, será também considerado como neurônios da camada *input* a geometria do sistema, como diâmetros e alturas, assim como as propriedades do catalisador, como massa específica, calor específico e diâmetro das partículas.

Neste último caso, tem-se um simulador mais genérico, capaz de prever o comportamento do sistema, mesmo sendo este sujeito a alterações de projeto. Em contrapartida, tem-se uma rede neural com estrutura mais complexa, com uma quantidade maior de neurônios na camada *input*, e consequentemente, com uma maior quantidade de pesos a serem ajustados. Analogamente, no primeiro caso, o simulador é mais restrito, entretanto o treinamento da rede neural é mais fácil.

Inicialmente será treinada uma rede neural para projeto (secção 6.4.1), onde as dimensões do equipamento e propriedades do catalisador serão levados em consideração. O treinamento será realizado em várias posições ao longo do leito, percorrendo os três vasos de regeneração. A primeira posição de treinamento será à meio metro da entrada do combustor, o que corresponde aproximadamente a saída da região de mistura perfeita do leito fluidizado.

Utilizando esta rede neural de projeto, para a predição das condições à 0.5m, vários estudos serão realizados; como a análise da variação da taxa de aprendizagem e do termo do momento na velocidade de convergência e precisão dos resultados; análise do número de neurônios da camada *hidden*, efeito do método de otimização empregado para a minimização dos erros; e efeito do número de conjuntos de treinamento na velocidade de convergência. Após estes testes, adota-se as condições mais favoráveis para o treinamento para as demais posições ao longo do leito.

Como observados nos capítulos anteriores, algumas propriedades do sistema têm grande influência nos perfis de concentração e temperatura, como é o caso da porosidade do leito. É possível treinar uma rede neural considerando este parâmetro como um neurônio da camada *input*, entretanto, este procedimento é desnecessário, pois a porosidade pode ser

correlacionada com outras variáveis do sistema, que já estão sendo consideradas como neurônio *input*. Neste trabalho, serão denominados parâmetros secundários aqueles parâmetros que não são diretamente medidos, mas sim, obtidos via correlação.

A utilização de parâmetros secundários como neurônios *input* tornam a estrutura da rede mais complexa, podendo tornar os resultados preditos menos precisos, em função da imprecisão inerente das correlações. Um estudo deste efeito é realizado na secção 6.4.1.4, onde utiliza-se nove parâmetros secundários como neurônios da camada *input*.

Na secção 6.4.2, uma simplificação da rede neural de projeto, desenvolvida na secção 6.4.1, será realizada. O treinamento é feito sem levar em consideração as dimensões dos reatores. Na secção 6.4.2.1, a estrutura da rede neural é simplificada ainda mais, assumindo-se que as propriedades do catalisador se mantêm sempre constantes.

No treinamento de todas as redes mencionadas anteriormente, tem-se um conjunto de pesos e bias para cada uma das posições de treinamento. A obtenção de um conjunto único de pesos e bias para todo o comprimento do sistema de regeneração seria possível se fosse considerada a posição axial de treinamento como um neurônio da camada *input*. Este procedimento, entretanto, faria com que fosse necessário uma quantidade muito maior de conjuntos de treinamento entrada-saída, aumentando o tempo de convergência no processo de minimização. Além disto, é questionável a hipótese de apenas um neurônio a mais acrescentado à rede ser capaz de prever perfis de concentração e temperatura. Na secção 6.4.3, uma rede neural é treinada considerando a posição axial como *input*, e estes aspectos serão discutidos.

6.4.1 - Redes Neurais de Projeto

Neste caso, considera-se, como neurônios da camada *input*, as dimensões do equipamento, as condições de operação do sistema e as condições de alimentação. Os neurônios da camada inicial considerados são:

Cc = concentração mássica de carbono de alimentação

Ch = concentração mássica de hidrogênio de alimentação

O2 = fração molar de oxigênio de alimentação

CO = fração molar de monóxido de carbono de alimentação

CO2 = fração molar de dióxido de carbono de alimentação

Ts = temperatura do sólido de alimentação

Tg = temperatura do gás de alimentação

Fse = Fluxo mássico de sólidos alimentado no reator de leito fluidizado (kg/s)

Fsrec = Fluxo mássico de sólidos recirculados (kg/s)

VAZM = Vazão mássica de gás alimentada no regenerador (kg/s)

P = pressão do sistema (atm)

dp = diâmetro da partícula (microns)

ρ_s = massa específica do sólidos (kg/m^3)

Cps = calor específico do sólido (kJ/kg K)

ORIF = número de orifícios da grade distribuidora de ar

D_{rlf} = diâmetro do reator de leito fluidizado (m)

D_r = diâmetro do *riser* (m)

D_d = diâmetro da fase diluída (m)

H_{rlf} = altura do reator de leito fluidizado (m)

H_r = altura do *riser* (m)

H_d = altura do reator de fase diluída (m)

Como será visto posteriormente, quando se tem estruturas de redes com grande quantidade de neurônios, a fase de treinamento é lenta. Sendo assim, foi feito um estudo paramétrico, usando o modelo determinístico resolvido por Runge-Kutta, a fim de verificar se é possível excluir alguns dos neurônios da camada *input* listados acima.

Estudo Paramétrico em Inputs da Rede Neural

Foram feitos testes de sensibilidade paramétrica para os seguintes termos: dp , ρ_s , Cps e ORIF. Utiliza-se um dado padrão e faz-se alterações em $\pm 20\%$ neste valor. As variações consideradas podem ser vistas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Alterações feitas no estudo de sensibilidade paramétrica

	Padrão	+ 20%	- 20%
dp (microns)	72	86.4	56.7
ρ_s	1540	1848	1232
ORIF	970	1164	776
Cps	1.005	1.206	0.804

As Figuras 6.11 à 6.14 mostram o efeito da variação dos parâmetros da Tabela 6.1 nos perfis de concentração de carbono e temperatura. Os efeitos nos demais perfis são análogos aos ocorridos nos perfis de concentração de carbono, e não são apresentados.

Observa-se que o diâmetro da partícula e o número de orifícios da grade tem pouca influência nos resultados. Estes dois parâmetros não são então considerados como neurônios da camada *input*. Isto agiliza o treinamento, sem prejudicar a qualidade da simulação.

Pode ser notado também nas figuras apresentadas, que as variações nos perfis de temperatura são muito maiores que as variações nos perfis de concentração, concordando com o que foi dito no capítulo anterior de ser a temperatura mais sensível às variações no sistema.

O treinamento é realizado em diversas alturas do sistema de regeneração. Inicialmente, a rede é treinada para simular as condições de saída da zona de mistura perfeita, a seguir o treinamento é feito a uma altura de 1,5 m e assim sucessivamente. Na próxima seção, é apresentada a simulação para a zona de mistura perfeita.

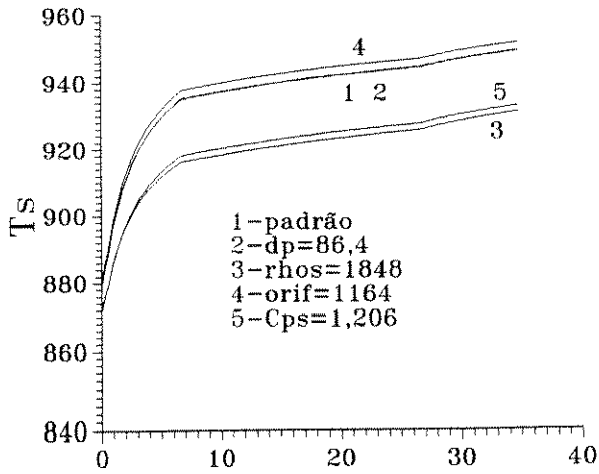


Figura 6.11: Perfis de temperatura do sólido

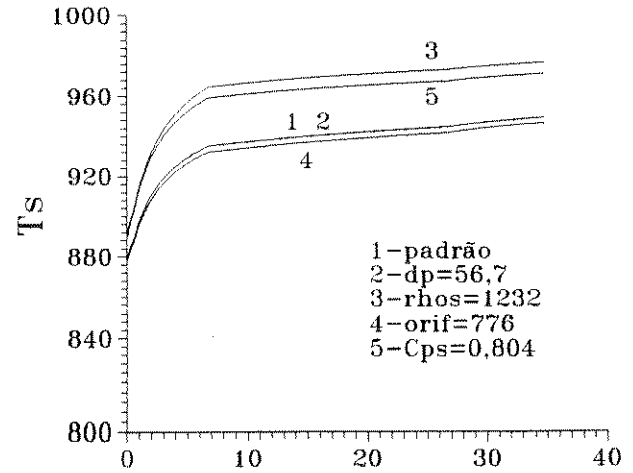


Figura 6.12: Perfis de temperatura do sólido

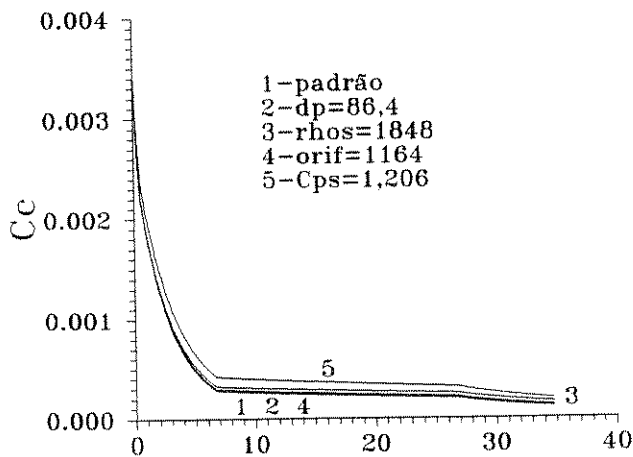


Figura 6.13: Perfis de concentração de carbono

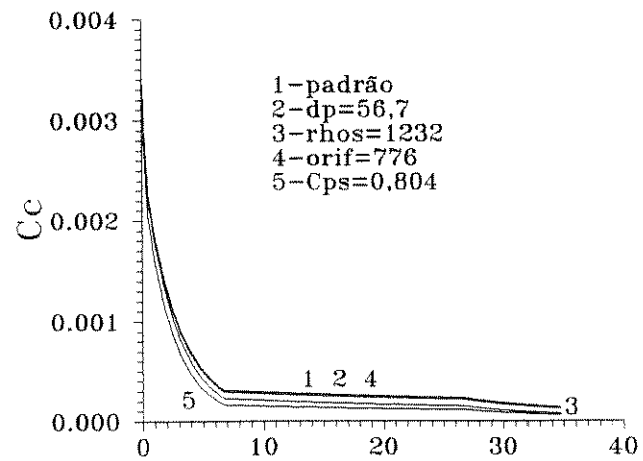


Figura 6.14: Perfis de concentração de carbono

6.4.1.1 - Treinamento na Zona de Mistura Perfeita

Deve-se escolher um conjunto de treinamento (dados entrada-saída) adequado, que seja eficiente para o treinamento da rede. O número de neurônios da camada *input* é grande, o que pode gerar uma explosão combinatória de alternativas na determinação dos pares entrada-saída apresentados à rede. O procedimento adotado para gerar os dados de treinamento, foi utilizar as duas condições padrão de operação (oxidação total e parcial) e fazer alterações em cada uma das entradas separadamente. Um número excessivo de dados de treinamento também torna lenta a fase de aprendizado da rede.

Será utilizado posteriormente um outro tipo de conjunto de dados entrada-saída, onde para cada dado de treinamento altera-se todos os valores das entradas simultaneamente em um certo valor delta. Será feita a comparação entre as duas maneiras de apresentação dos dados de treinamento.

As tabelas que seguem mostram as condições usadas no treinamento. As condições de operação padrão são apresentadas no Capítulo 4, e podem ser vistas na Tabela 6.3. A Tabela 6.2 mostra os demais conjuntos de treinamento, com as alterações feitas nos parâmetros usados na condição padrão.

Tabela 6.2 - Conjunto de dados entrada-saída de treinamento

Conjunto entrada-saída	condição	alteração
3	oxidação parcial	$C_c = 0.0072$ (kg carb/ kg cat)
4	oxidação parcial	$O_2 = 0.23$
5	oxidação parcial	$CO = 0.0005$
6	oxidação parcial	$CO_2 = 0.006$
7	oxidação parcial	$H_2O = 0.024$
8	oxidação parcial	$T_s = 900$
9	oxidação parcial	$T_g = 530$
10	oxidação parcial	$P = 2.872$
11	oxidação parcial	$VAZM = 31.3$
12	oxidação parcial	$F_{srec} = 280$
13	oxidação parcial	$F_{se} = 245$
14	oxidação total	$\rho_s = 1232$
15	oxidação total	$C_p = 0.804$
16	oxidação total	$VAZM = 33.70$
17	oxidação total	$F_{srec} = 129.4$
18	oxidação total	$F_{se} = 380.5$
19	oxidação total	$Dr_{lf} = 4.5$
20	oxidação total	$Dr = 3.0$
21	oxidação total	$Dd = 6.0$
22	oxidação total	$Hr_{lf} = 5.4$
23	oxidação total	$Hd = 6.4$
24	oxidação parcial	$Hr_{lf} = 8.0$
25	oxidação parcial	$Hr = 24.0$

Na fase de aprendizado, o conjunto de treinamento entrada-saída deve ser escalonado entre 0 e 1. Considera-se uma faixa de operação para cada uma das entradas e saídas desejadas, considerando que o valor mínimo corresponda à 0 e o valor máximo corresponda a 1. A Tabela 6.4 mostra a faixa de operação considerada.

Tabela 6.3: Condições de operação e iniciais padrão para o caso de oxidação total e parcial

	Oxidação Total	Oxidação Parcial
Cc0 (kg carb/kg catal)	0.0078	0.0060
O ₂	0.2	0.2
CO	0.0	0.0
CO ₂	0.005	0.005
T _s (K)	807	833
T _g (K)	490	475
P (atm)	3.82	3.59
ρ_s (kg/m ³)	1540	1540
Cps (KJ/kg k)	1.005	1.005
VAZM (kg/s)	28.08	25.3
Fsrec (kg/s)	107.8	225
Fse (kg/s)	326.5	307
Drlf (m)	5.18	5.18
Dr (m)	2.743	2.743
Dd (m)	7.2	7.2
Hrlf (m)	6.71	6.71
Hr (m)	20.0	20.0
Hd (m)	8.12	8.12

Utilizando o conjunto de treinamento apresentado na Tabela 6.2 (com 25 dados entrada-saída), e uma rede neural com 19 neurônios na camada *input*, 10 na camada *hidden* e 7 na camada *output*, o treinamento foi efetuado. Os resultados preditos para o final da altura da zona de mistura perfeita foram comparados com os resultados desejados (obtidos da simulação por Runge-Kutta).

As Figuras 6.15 e 6.16 mostram a divergência entre a concentração de carbono predita e desejada para diversas condições de operação. A Figura 6.15 usa as condições de operação adotadas no treinamento, enquanto a Figura 6.16 usa condições diferentes (não treinamento, ou condição teste). No caso da Figura 6.16, utiliza-se condições testes onde apenas um parâmetro da Tabela 6.3 é alterado, e condições onde vários parâmetros são alterados simultaneamente.

Resultados análogos são observados para as demais variáveis da camada *output*, (concentração de hidrogênio, fração molar em base seca do O₂, CO e CO₂, e temperatura do gás e sólido) não sendo aqui apresentados.

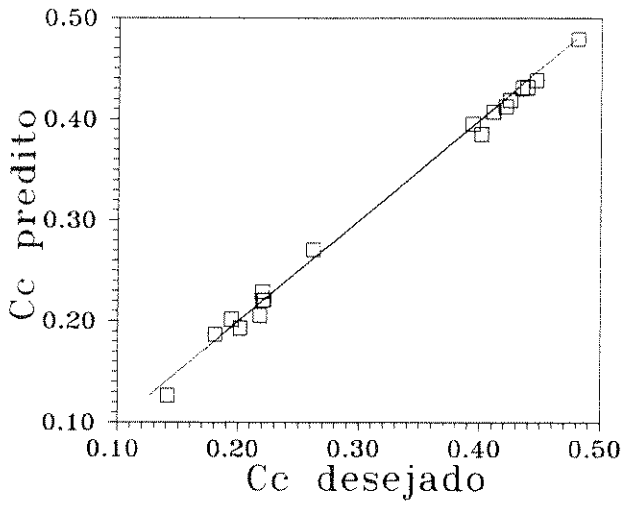


Figura 6.15: Dispersão na concentração de carbono. Condições de treinamento.

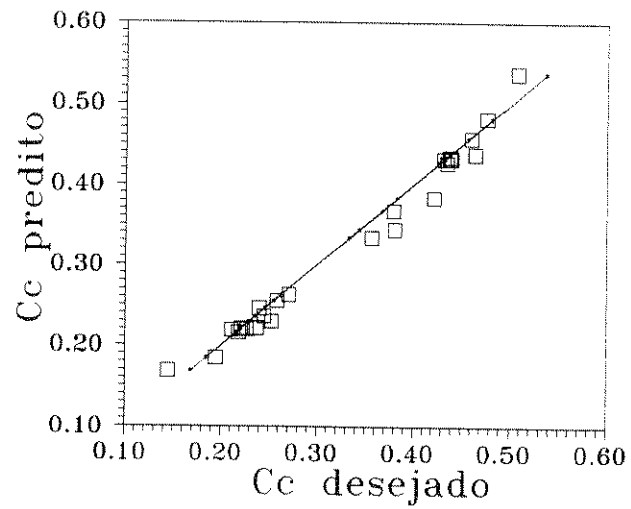


Figura 6.16: Dispersão na concentração de carbono. Condições teste.

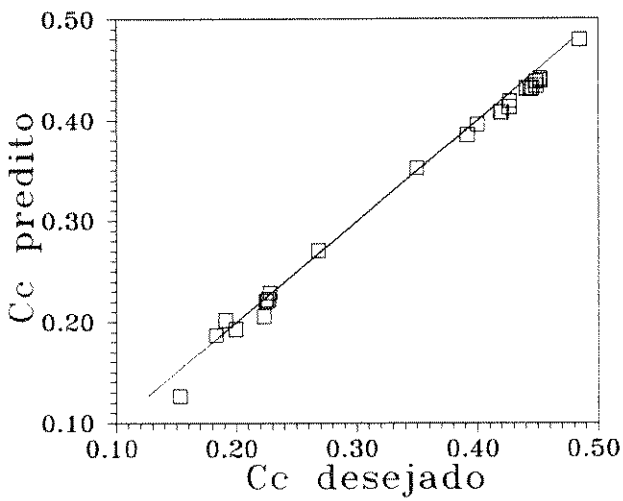


Figura 6.17: Dispersão na concentração de carbono. Condições de treinamento.

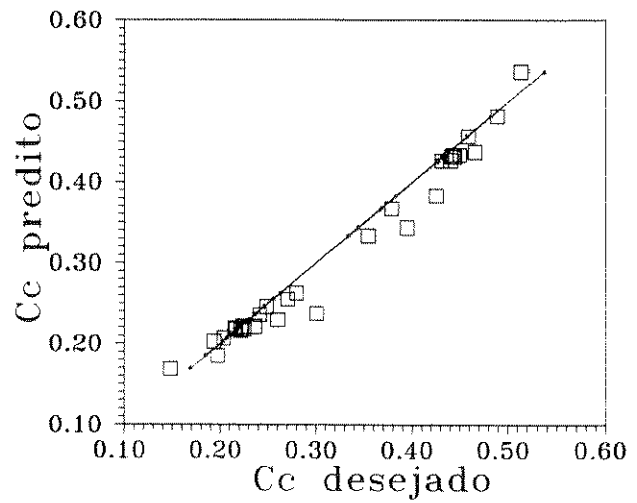


Figura 6.18: Dispersão na concentração de carbono. Condições teste.

Na secção 6.4.1, perfis de concentração para todos os componentes e temperaturas são plotados após o treinamento da rede para as várias posições ao longo do leito. As condições de treinamento e teste são também especificadas.

Tabela 6.4: Escalonamento efetuado para as variáveis dos neurônios entrada e saída

	Valor mínimo considerado (0)	Valor máximo considerado (1)
Cc (saída)	0	0.01
Ch (saída)	0	0.0007
O2 (saída)	0	0.5
CO (saída)	0	0.1
CO2 (saída)	0	0.15
Ts (saída)	600	1400
Ts (saída)	350	1350
Cc (entrada)	0	0.01
Ch (entrada)	0	0.0007
O2 (entrada)	0	0.5
CO (entrada)	0	0.1
CO2 (entrada)	0	0.15
Ts (entrada)	600	1400
Tg (entrada)	350	1350
P	1.0	5.0
ρ_s	1000	2000
Cps	0.5	2.0
VAZM	0	100
Fse	100	500
Fsrec	30	330
Drif	0	10
Dr	0	10
Dd	0	20
Hrlf	2	15
Hr	5	40
Hd	3	20

Uma análise é feita a fim de verificar a influência de parâmetros que podem ser calculados via correlação (parâmetros secundários) no treinamento da rede. Estes parâmetros serão então considerados como entradas da rede. Os termos adicionais considerados são:

TREJ = tempo de residência na região dos jatos (s)

TRE = tempo de residência na região de bolhas (s)

TRER = tempo de residência no *riser* (s)

TRED = tempo de residência no *freeboard* (s)

hav = termo de transferência de calor gás-partícula

Emf = porosidade de mínima fluidização

Estes parâmetros são também escalonados entre 0 e 1, e para o conjunto de dados entrada-saída de treinamento (Tabela 6.2) foram adicionadas as seguintes condições:

Tabela 6.5: Condições de treinamento adicionadas à Tabela 6.2

Conjunto entrada-saída	Condição	Alteração
26	oxidação parcial	Emf = 0.5
27	oxidação parcial	hav = 50
28	oxidação parcial	TRED = 1.6
29	oxidação parcial	TRER = 5
30	oxidação parcial	TRE = 15
31	oxidação parcial	TREJ = 2
32	oxidação total	hav = 50
33	oxidação total	hav = 200

As Figuras 6.17 e 6.18 apresentam as diferenças entre as concentrações de carbono preditas e desejadas para condições de treinamento e para condições de não treinamento, respectivamente.

Observa-se comparando as Figuras 6.15 e 6.17, e as Figuras 6.16 e 6.18, que a qualidade obtida na predição é praticamente a mesma nas duas situações. Entretanto, a convergência é muito mais rápida no primeiro caso. Quando os parâmetros de tempo de residência, transferência de calor e porosidade não são considerados como neurônios da camada *inputs*, a rede é treinada após 6544 iterações. Quando estes parâmetros são considerados, o tempo de convergência praticamente duplica, sendo necessárias 11200 iterações.

Geralmente, quanto maior o conjunto de treinamento mais lenta é a convergência. Entretanto se um conjunto de treinamento muito pequeno for utilizado, a rede não é treinada de forma eficiente, não conseguindo simular os perfis de concentração e temperaturas desejados. Um estudo sobre a escolha adequada do conjunto de treinamento será apresentado na seção 6.4.1.5.

Na seção 6.4.1.4, treina-se uma rede neural considerando nove parâmetros secundários como neurônios da camada *input*. O objetivo é provar que a não exatidão das quantidades preditas via correlação podem prejudicar a predição dos resultados via rede neural.

Para a obtenção dos gráficos de dispersão do Carbono, o treinamento foi feito fixando-se parâmetros que representam características da rede neural, como a taxa de aprendizagem (η), termo do momento (α), número de neurônios da camada *hidden*, modelo adotado na otimização, etc.

Na próxima seção, é feita uma análise do efeito de cada uma destas características na qualidade da simulação e eficiência na fase de treinamento.

6.4.1.2 - Análise das Características da Rede Neural

A primeira análise feita é em relação à taxa de aprendizagem (η) e ao termo do momento (α), adotados no método de otimização para a minimização da soma dos quadrados dos erros.

Análise da taxa de aprendizagem (η) e ao termo do momento (α)

Na secção anterior, foi utilizado valores de 0.5 para a taxa de aprendizagem, e 0.7 para o termo do momento. Alterações nestes dois parâmetros são feitas, a fim de verificar o seu efeito na velocidade de convergência e precisão dos resultados.

A Tabela 6.6 mostra valores de η e α considerados, e o número de iterações geradas na fase de treinamento, para cada um dos casos estudados.

Tabela 6.6: Efeito de η e α no número de iteração.

η e α	iteração
$\alpha=.5, \eta=.7$	6500
$\alpha=.5, \eta=.9$	5535
$\alpha=.5, \eta=.5$	8295
$\alpha=.8, \eta=.7$	3218
$\alpha=.3, \eta=.7$	8409

As Figuras 6.19 à 6.23 mostram perfis de dispersão de Carbono para as condições de treinamento considerando os valores de η e α apresentados na Tabela 6.6. A variação do erro com o aumento do número de iterações para os diversos valores de η e α , pode ser vista na Figura 6.24.

Observa-se que quanto maior os valores de η e α , menos iterações são necessárias e mais rápida é a convergência. Nota-se também, que a qualidade na predição praticamente não varia nos vários casos considerados.

Quanto maior a taxa de aprendizagem, maiores as mudanças nos pesos. Na prática, deve-se escolher uma taxa de aprendizagem tão grande quanto possível sem levar a oscilações. Isto oferece um aprendizado mais rápido. Devido à estrutura da rede e/ou ao tipo de conjunto de treinamento, não foram observadas oscilações nos erros durante o processo de minimização. Portanto, para esta rede específica é possível usar valores maiores de η e α , sem prejuízo na qualidade dos resultados.

A comparação entre os valores preditos e desejados para os demais neurônios da camada *output* também foi feita através de curvas de dispersão (não mostrado). Observa-se que não existem grandes diferenças entre os valores de concentração e temperatura para os diferentes valores de η e α .

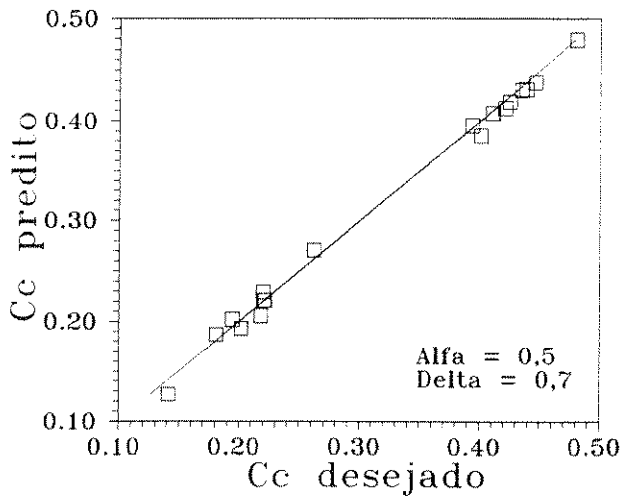


Figura 6.19: Perfis de dispersão de carbono

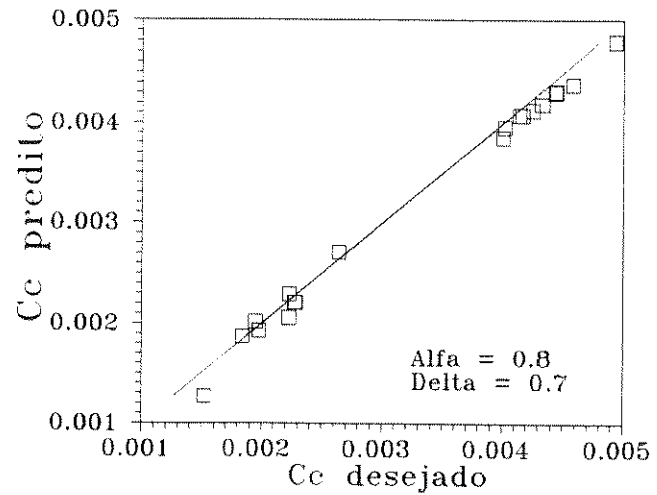


Figura 6.20: Perfis de dispersão de carbono

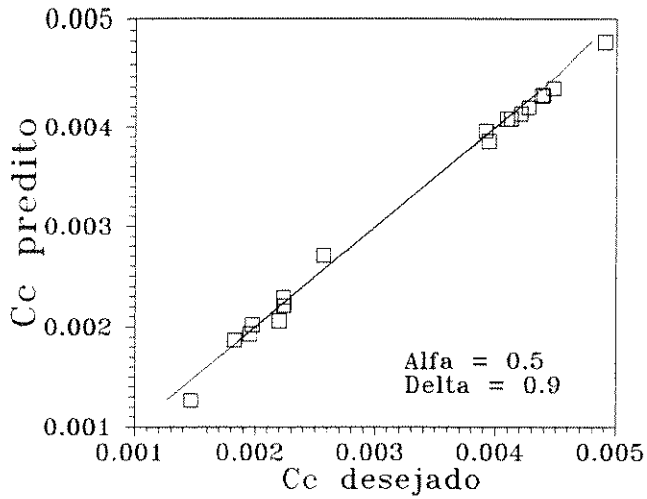


Figura 6.21: Perfis de dispersão de carbono

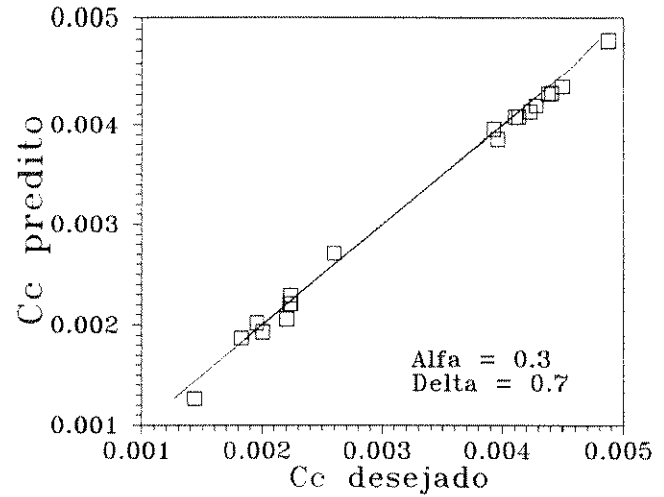


Figura 6.22: Perfis de dispersão de carbono

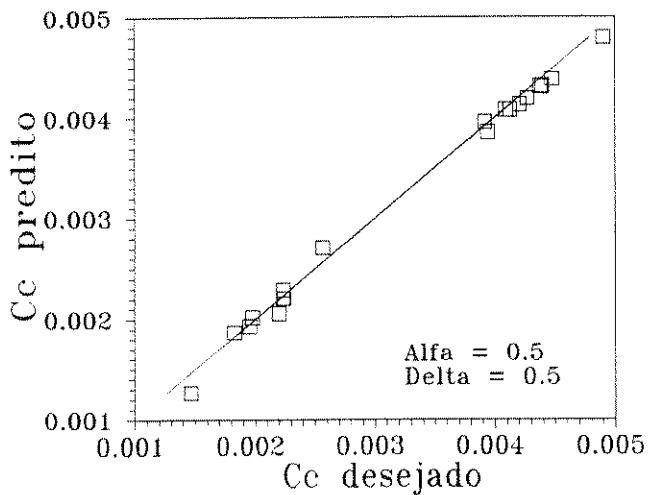


Figura 6.23: Perfis de dispersão de carbono

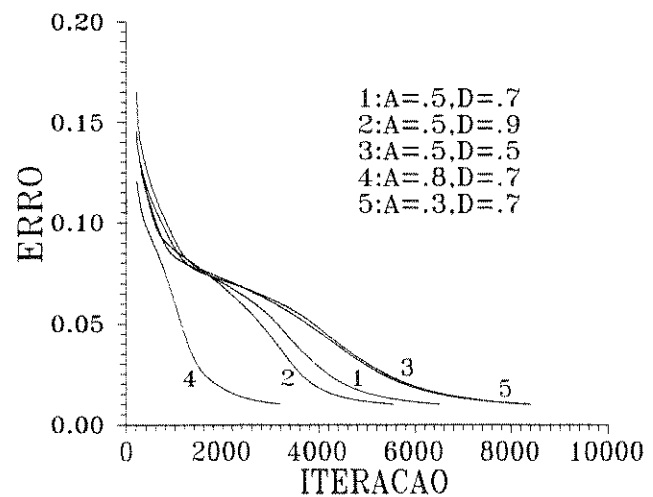


Figura 6.24: Perfis da variação do erro

No treinamento da rede neural para a simulação do sistema de regeneração, será considerado taxa de aprendizagem igual a 0.5 e o termo do momento igual a 0.7. Utilizando estes valores, é feita a análise do número de neurônios da camada *hidden*, que é assunto da próxima secção.

Análise do número de neurônios da camada *hidden*

Nesta análise, é observado o efeito do número de neurônios da camada intermediária na velocidade de treinamento da rede e nos resultados de predição.

São utilizados os seguintes valores de números de neurônios na camada intermediária: 10, 7, 13, 5 e 16. A Tabela 6.7 apresenta a quantidade de iterações necessárias até se atingir a convergência, em função do número de neurônios na camada *hidden*.

Tabela 6.7: Efeito do número de neurônios no *hidden* na velocidade de convergência

Neurônios	iteração
10	6500
7	6749
13	8579
5	12091
16	8235

As Figuras 6.25 à 6.29 apresentam gráficos de dispersão de concentração do carbono para várias condições de treinamento, tendo o número de neurônios na camada *hidden* como parâmetro. Observa-se que a qualidade na predição é praticamente a mesma em todos os casos.

A variação do erro com o aumento do número de iterações, tendo o número de neurônios da camada *hidden* como parâmetro pode ser vista na Figura 6.30.

O número de iterações não está diretamente relacionado ao número de neurônios da camada intermediária. A utilização de 5 ou 16 neurônios faz com que o número de iterações seja maior do que o obtido da estrutura com 10 neurônios no *hidden*.

Não existe ainda na literatura um procedimento conclusivo para a determinação da quantidade ideal de neurônios na camada intermediária. Geralmente a determinação deste valor é obtida por tentativa e erro. Bhat e McAvoy, 1992 mostram a importância de se utilizar redes simplificadas, com um número pequeno de neurônios e pesos. Este tipo de rede reduz o risco de *overfitting* dos dados, tendo melhor propriedade de generalização. Um número muito pequeno de neurônios na camada intermediária, em contrapartida, pode tornar a rede pouco flexível.

Hornik *et al.* (1990) mostraram que uma rede com uma única camada de *hidden* e com um número suficiente de neurônios é capaz de mapear qualquer situação com um grau de precisão adequado.

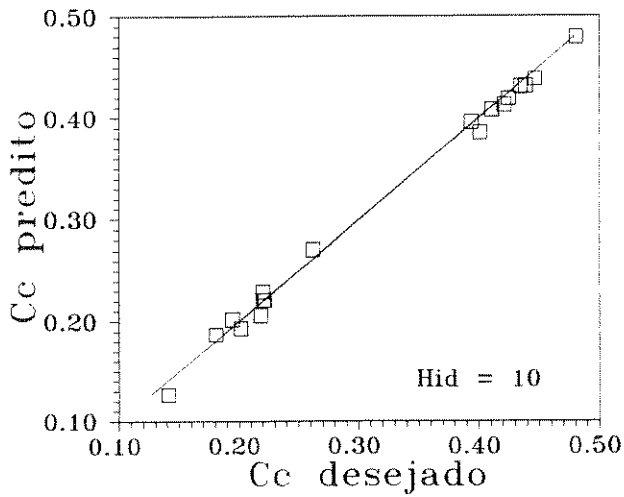


Figura 6.25: Perfis de dispersão de carbono

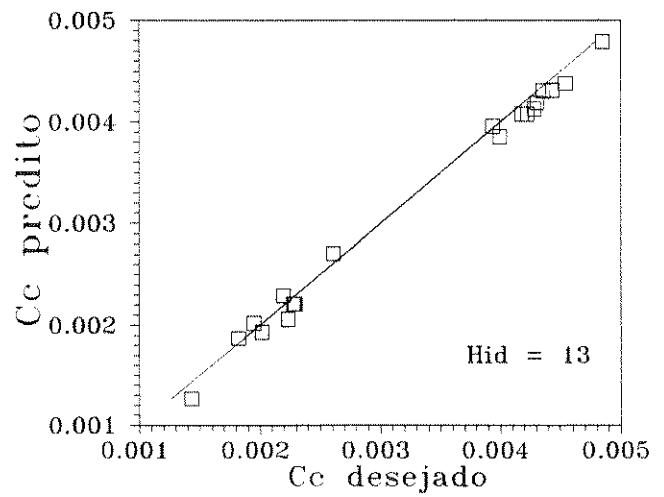


Figura 6.26: Perfis de dispersão do carbono

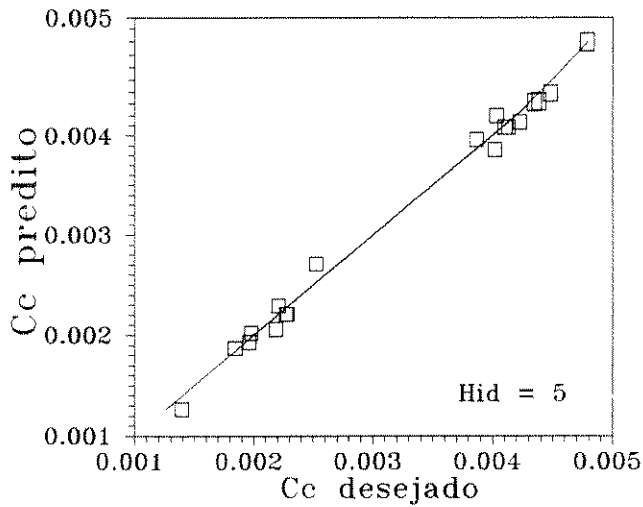


Figura 6.27: Perfis de dispersão de carbono

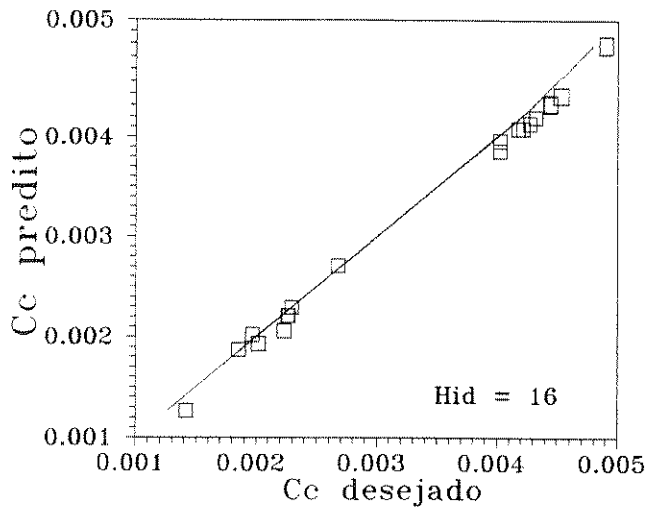


Figura 6.28: Perfis de dispersão do carbono

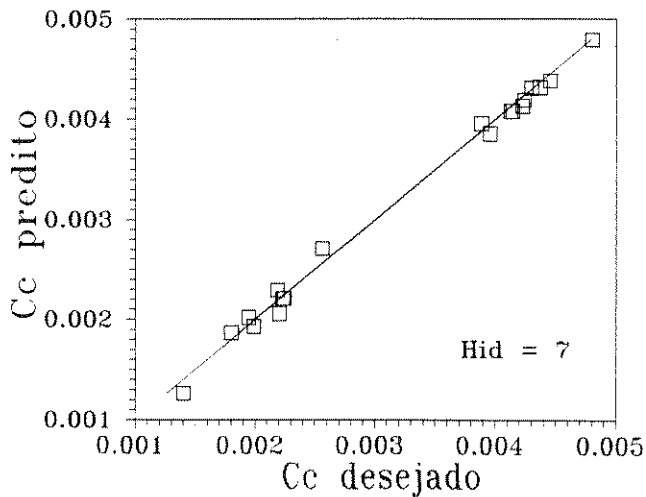


Figura 6.29: Perfis de dispersão de carbono

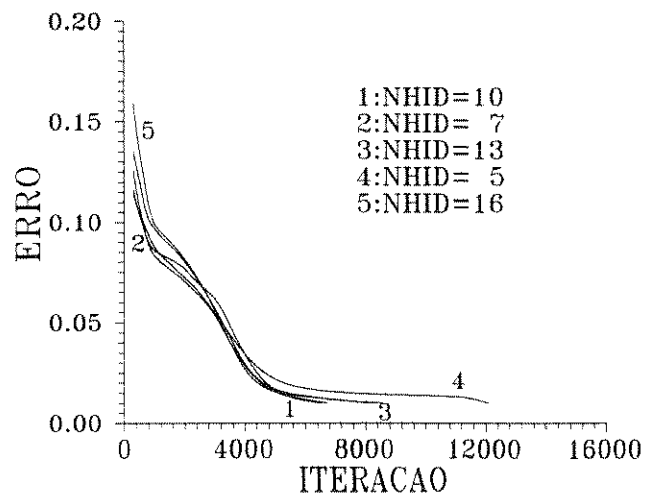


Figura 6.30: Perfis da variação do erro

Será adotado então neste trabalho, redes neurais com uma única camada de neurônios na camada *hidden*. Considera-se a estrutura com 10 neurônios na camada intermediária, que é o caso que apresenta o menor número de iterações.

Um outro fator que pode afetar a velocidade de convergência é a inicialização aleatória feita nos pesos e bias. Quanto mais neurônios na camada intermediária são usados, mais pesos e bias devem ser inicializados. A qualidade da estimativa inicial deste conjunto de dados, para cada um dos casos mostrados na Tabela 6.7 pode fazer com que o número de iterações seja diminuído. Como em cada um dos casos estudados o número de pesos e bias é diferente, não é possível estudar o efeito isolado do número de neurônios na camada intermediária, na velocidade de convergência.

Na próxima secção, é avaliado o efeito do método de otimização para a minimização do erro, na velocidade de treinamento da rede.

Análise do método de otimização

Tradicionalmente, o algoritmo da rede de retropropagação otimiza a função objetivo pelo método Gradiente. Entretanto, em vários trabalhos de literatura (ex. Karin e Rivera, 1991) é observado que este método é ineficiente como método de otimização, requerendo muitas iterações para a obtenção da convergência.

Como visto anteriormente, o método Gradiente Conjugado representa uma melhora no método Gradiente, pois ele combina a informação corrente sobre o vetor gradiente com aquela do vetor gradiente da iteração anterior, a fim de obter a nova direção de procura.

Nesta secção, o treinamento da rede é feito através destes dois métodos de otimização, e os resultados obtidos são comparados. Observa-se através da Figura 6.31, que quando o termo de momento não é levado em conta, a convergência é mais lenta. Quando o método Gradiente é considerado, a convergência ocorre após 12100 iterações, contra 6500 para o método Gradiente Conjugado.

Curvas de dispersão, comparando os valores de concentração e temperatura preditos e desejados, são traçadas para os dois métodos de otimização. Observa-se que ambos apresentam a mesma qualidade na predição.

Efeito do número de dados entrada-saída na velocidade de convergência

Como mencionado anteriormente, o número de exemplos entrada-saída apresentado à rede na fase de aprendizagem tem influência na velocidade de treinamento da rede.

Uma rede contendo 8 neurônios na camada *output*, 16 na camada *input* e 10 na *hidden* foi treinada usando-se inicialmente 21 conjuntos de treinamento, e em seguida usando 34 dados entrada-saída. No primeiro caso a convergência foi alcançada após 6544 iterações, enquanto para o segundo, foram necessárias 23801 iterações.

Um estudo mais detalhado do efeito do conjunto de treinamento na velocidade de convergência e qualidade de predição será visto na secção 6.4.1.5.

Uma vez determinada a estrutura da rede neural e o método de otimização a ser empregado, o treinamento será efetuado para as demais posições ao longo dos reatores. Isto é assunto da secção 6.4.1.3.

6.4.1.3 - Treinamento da Rede para as diversas alturas do leito

A fase de treinamento para outros valores de comprimento do reator é análoga a fase de treinamento em $x = 0.5$ m, feita anteriormente. Para a simulação do sistema de regeneração, treina-se redes neurais para as seguintes alturas do leito: $x = 0.5$ m, $x=1.5$ m, $x=3.5$ m, $x=5.5$ m, $x=7.5$, $x=11.5$ m, $x=15.5$ m, $x=20.5$ m, $x=27.5$ m e $x=34.5$ m.

Na fase de treinamento, são obtidos conjuntos de pesos e bias para cada uma das 10 alturas consideradas. Após o treinamento, é possível prever valores de concentração e temperatura em cada uma destas 10 posições, para várias condições de operação desejadas.

Os perfis são obtidos via interpolação entre estas 10 posições. A distância considerada entre uma posição e outra, no início do leito, é menor que no final, pois os maiores gradientes de concentração e temperatura ocorrem nos primeiros metros do reator.

A estrutura da rede (número de neurônios em cada camada), método de otimização, escolha de η e α , e a quantidade de conjuntos entrada-saída são os mesmos no treinamento de cada uma das regiões do reator. O que muda nas diversas regiões do leito durante a fase de treinamento, são os valores do conjunto entrada-saída apresentado à rede. Este conjunto de exemplos contém as condições de entrada do leito, condições de operação, dimensões do sistema de regeneração e as condições de saída desejadas (no caso, concentração de carbono e hidrogênio, fração molar dos gases em base seca e temperatura do gás e sólido).

As condições de operação e dimensões do sistema independem da posição do leito onde está sendo feito o treinamento. As condições de saída desejadas vão depender da altura do leito. No treinamento à $x = 0.5$ m, utiliza-se os valores de temperatura e concentração preditos pelo método de Runge-Kutta à $x = 0.5$ m, e assim por diante.

As condições de entrada do leito são consideradas as mesmas para as 10 posições de treinamento. Na apresentação dos exemplos de aprendizagem, relaciona-se sempre a condição de entrada, à $x = 0$, com as condições de saída (em $x=0.5$ ou $x=1.5$ e assim por diante).

Como será visto posteriormente, quando o modelo híbrido com rede neural for usado, as condições de entrada para a posição $x = 1.5$ m, por exemplo, corresponderá às condições em $x = 0.5$ m, e não em $x=0$ m, como é considerado na rede neural de retropropagação.

Entre as dimensões do sistema usadas no conjunto entrada-saída, estão as alturas do reator de leito fluidizado, *riser* e *freeboard*. Para um treinamento eficiente de uma rede

neural, é necessário apresentar à rede as condições de saída desejadas (temperatura e concentração) referentes a diversos valores de altura dos reatores.

Suponha que o treinamento esteja sendo feito à $x = 34.5\text{m}$, que corresponde à altura final do sistema de regeneração se forem consideradas as alturas de leito fluidizado, *riser* e *freeboard* como sendo iguais a 6.5m, 20m e 8m respectivamente.

Se as alterações nas alturas são feitas de uma tal forma que a soma do comprimento dos três leitos seja inferior a 34.5m, então para este conjunto entrada-saída não existe condição de saída desejada (temperatura e concentração) à 34.5m. Para este caso, assume-se que a condição de saída desejada à 34.5m seja igual àquela obtida no final do sistema de regeneração. Esta aproximação não compromete a qualidade da simulação, uma vez que praticamente não existe reação no final do *freeboard*, sendo os gradientes de temperatura e concentração muito pequenos.

Será visto posteriormente, na seção 6.5, que não existe nenhuma restrição em relação as alturas quando é utilizado o método de Colocação Ortogonal no lugar do método de Runge-Kutta.

Após o treinamento para as diversas regiões do sistema de regeneração, e a determinação dos 10 conjuntos de pesos e bias, perfis de concentração e temperatura são obtidos para diversas condições de operação, como pode ser visto nas Figuras 6.32 à 6.51. As condições de operação usadas para a predição dos perfis encontram-se na Tabela 6.8. É utilizada uma condição de treinamento, e várias outras de não treinamento ou teste. Para as condições teste, utiliza-se o caso onde apenas um parâmetro é alterado por vez em relação ao caso padrão, e situações onde alguns ou todos parâmetros são alterados simultaneamente.

Tabela 6.8: Condições de operação usadas para plotar os perfis das Figuras 6.33 à 6.51.

	Treinam	cond1	cond2	cond3	cond4	cond5	cond6	cond7
Cc	0.0060	0.0048	0.0060	0.0065	0.0070	0.0055	0.0080	0.0075
O2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.23	0.18	0.21	0.25
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0005	0.0004	0.00	0.0006
CO2	0.005	0.005	0.005	0.005	0.007	0.004	0.006	0.003
Ts	833	833	833	830	820	840	800	825
Tg	475	475	475	480	485	470	500	495
P	3.59	3.59	3.59	3.70	3.90	3.50	3.60	3.75
ρ_s	1540	1540	1540	1500	1580	1520	1560	1540
Cps	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.100	0.950	1.005
VAZM	25.3	25.3	27.0	27.0	29.0	24.0	26.0	27.5
Fsrec	225	225	180	200	250	100	150	180
Fse	307	307	255	310	320	300	330	315
Dr1f	5.18	5.18	5.18	5.18	5.50	5.0	5.18	4.90
Dr	2.743	2.743	2.743	2.743	2.50	2.80	2.60	3.00
Dd	7.2	7.2	7.2	7.2	6.8	7.4	7.0	6.5
Hr1f	6.71	6.71	6.71	6.71	6.0	7.0	6.7	6.7
Hr	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.5	22.0	18.0
Hd	8.12	8.12	8.12	8.12	8.33	7.3	6.12	10.12

As Figuras 6.32 à 6.36 mostram os perfis de concentração do carbono preditos por redes neurais e os obtidos pela resolução das equações do modelo via Runge-Kutta, para as condições 3, 4, 5, 6 e 7 respectivamente. As Figuras 6.37 à 6.41 mostram perfis de Carbono, Oxigênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e temperatura do sólido para as condições de treinamento. As Figuras 6.42 à 6.46 mostram perfis de concentração e temperatura para a condição 1 da Tabela 6.8, enquanto as Figuras 6.47 à 6.51 mostram perfis de concentração e temperatura para a condição 2.

Pode ser observado através das Figuras 6.32 à 6.36, que as concentrações de carbono preditas por redes neurais concordam com os perfis de concentração desejados (preditos por Runge-Kutta) para todas as condições de não treinamento (teste) sugeridas.

Nota-se que, para a condição de treinamento, os perfis de concentração e temperatura obtidos por redes neurais concordam exatamente com aqueles perfis desejados (Figuras 6.37 à 6.41). Observa-se também que para algumas condições de não treinamento, obtém-se algumas curvas que divergem um pouco do comportamento desejado. É o caso, por exemplo, do perfil de oxigênio para a condição 2 e o perfil de carbono para a condição 7.

Pode ser observado, que em todos os casos estudados, os valores preditos no início do leito são mais precisos que aqueles preditos próximo ao final do sistema de regeneração. A boa qualidade de predição no início do leito já havia sido observada na Figura 6.17, que apresentava curvas de dispersão da concentração de carbono, para diversas condições teste.

Este comportamento talvez seja devido ao tipo de conjunto entrada-saída apresentado à rede. Quando se trabalha em condições de oxidação total, o consumo de oxigênio é grande, e a partir de uma certa altura do leito, a quantidade deste componente não existe. Desta forma, a partir de um determinado comprimento do reator, no conjunto de treinamento apresentado à rede, tem-se vários conjuntos de pontos onde as concentrações e temperaturas da saída desejada se mantêm constantes.

Conclui-se do estudo do comportamentos das curvas, que as predições para as condições de treinamento são superiores às predições para as condições teste. Isto pode ser efeito do conjunto de treinamento escolhido ou pode estar havendo *overffiting* dos dados. Inicialmente será observado o efeito do conjunto de treinamento.

Nesta secção, o procedimento adotado para determinar o conjunto de treinamento, era manter todo os dados de entrada constantes e ir alterando um parâmetro por vez para gerar cada um dos dados de treinamento. Observou-se, que para as condições teste que apresentavam poucos parâmetros diferentes da condição de treinamento, a predição era melhor, se comparada com aquelas condições teste onde vários parâmetros eram alterados.

Desta forma, na secção 6.4.1.5, uma rede neural será treinada, onde o procedimento para gerar o conjunto entrada-saída é alterar, para cada dado de treinamento, todos os parâmetros simultaneamente. Antes disto porém, na secção 6.4.1.4, será visto o efeito de se considerar parâmetros secundários, como neurônios da camada *input*. O procedimento usado para a determinação do conjunto de treinamento será o mesmo adotado nesta secção.

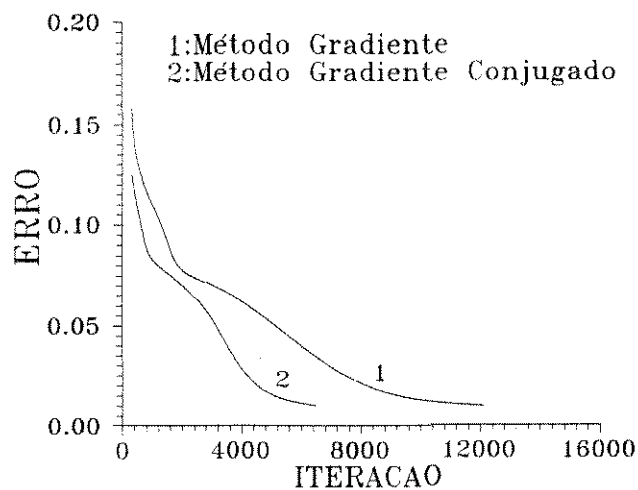


Figura 6.31: Efeito do método de otimização

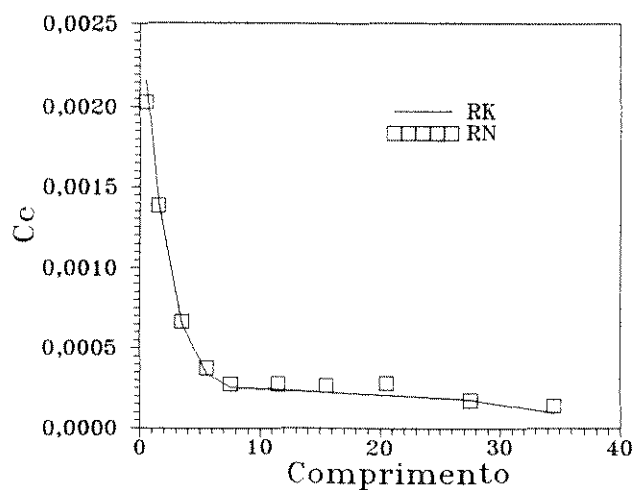


Figura 6.32: Perfis de carbono para condição 3

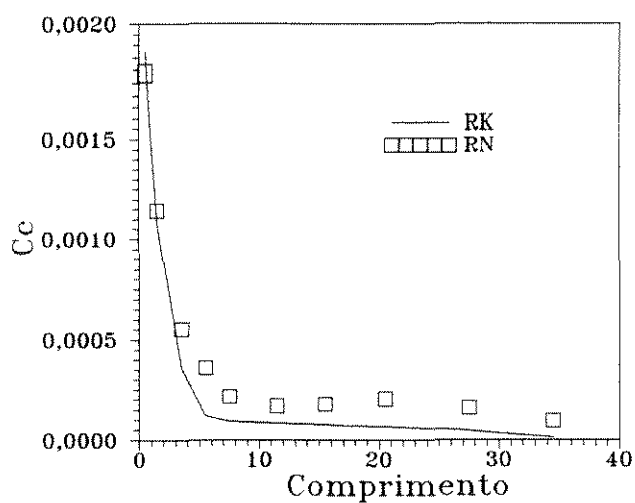


Figura 6.33: Perfis de carbono para condição 4

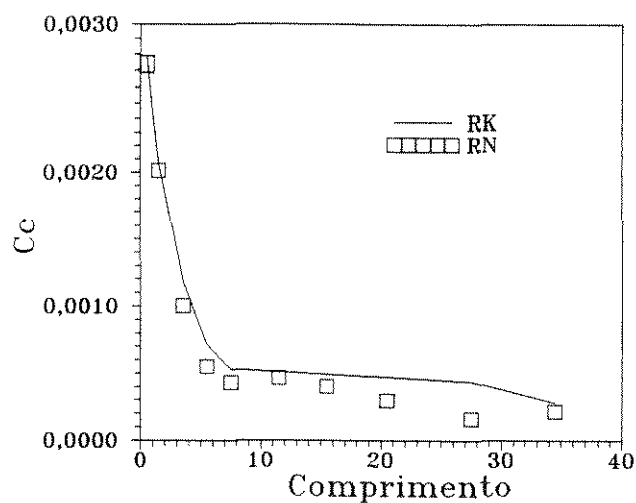


Figura 6.34: Perfis de carbono para condição 5

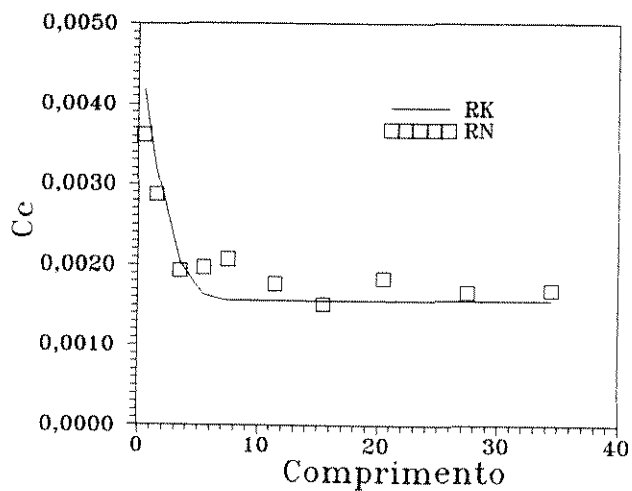


Figura 6.35: Perfis de carbono para condição 6

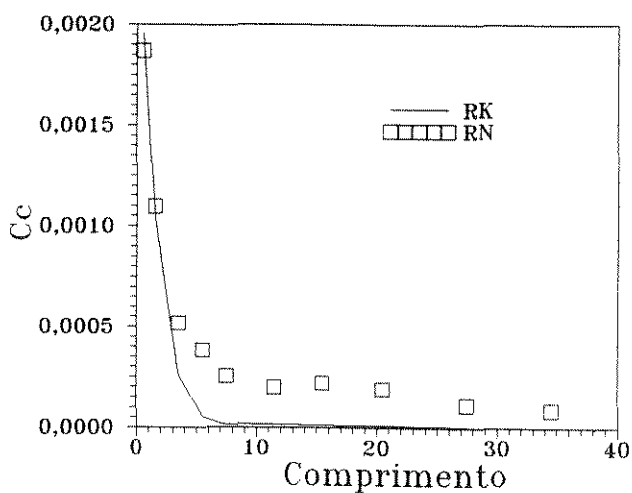


Figura 6.36: Perfis de carbono para condição 7

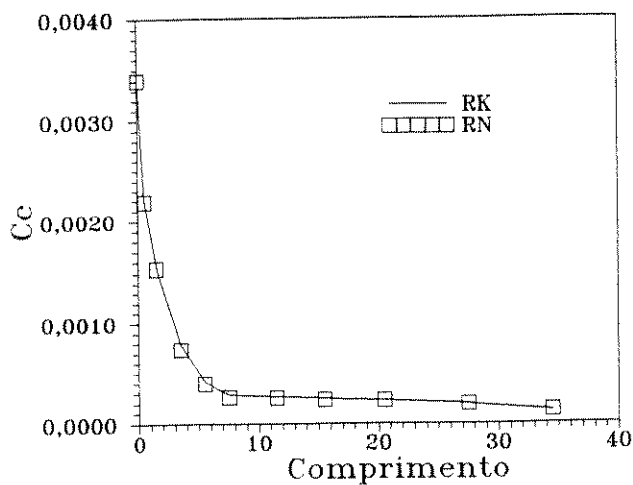


Figura 6.37: Perfil de carbono

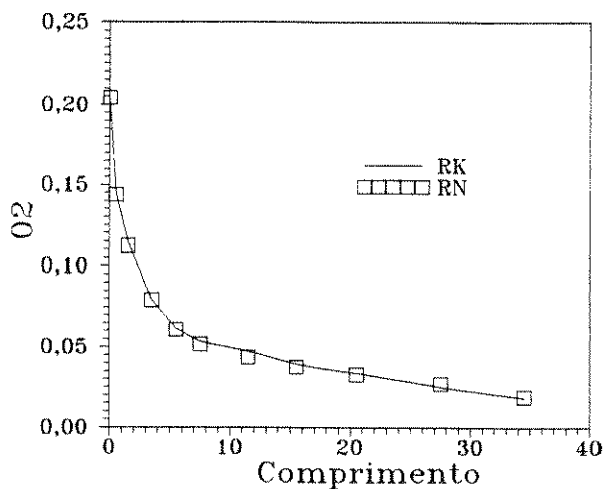


Figura 6.38: Perfil de oxigênio

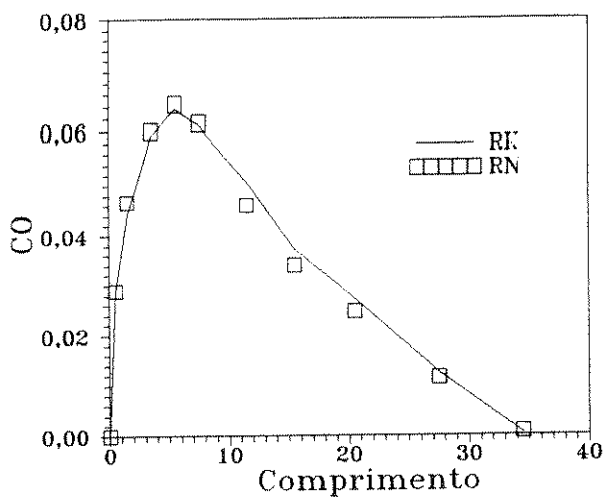


Figura 6.39: Perfil de monóxido de carbono

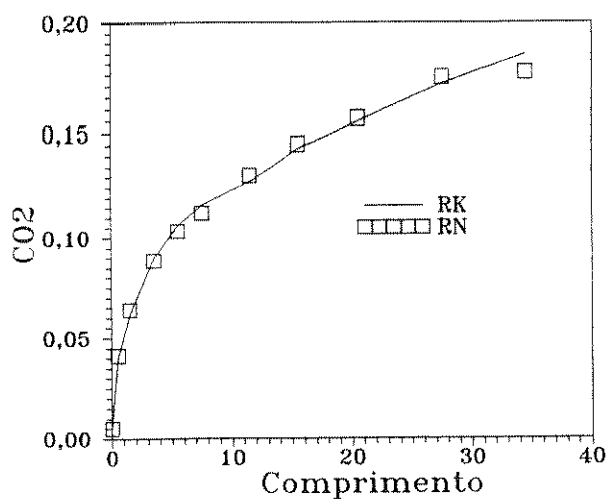


Figura 6.40: Perfil de monóxido de carbono

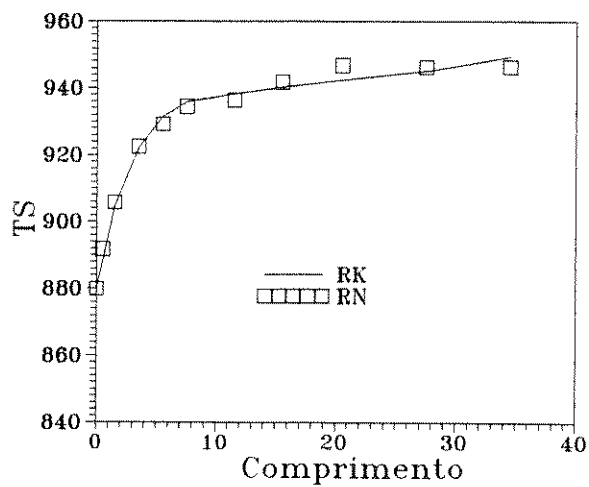


Figura 6.41: Perfil de temperatura do sólido

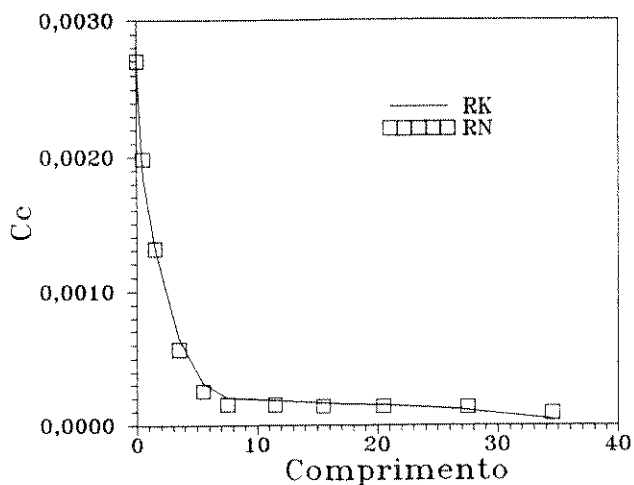


Figura 6.42: Perfil de carbono para condição 1

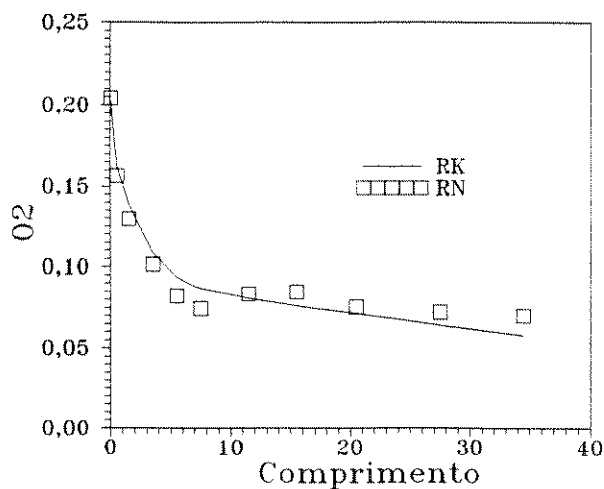


Figura 6.43: Perfil de oxigênio para condição 1

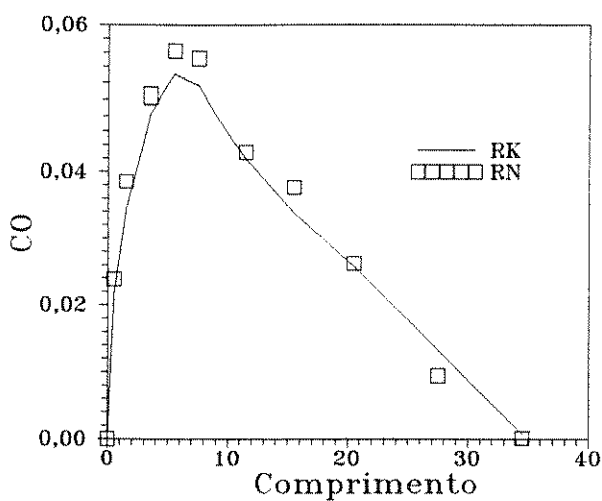


Figura 6.44: Perfil de CO para condição 1

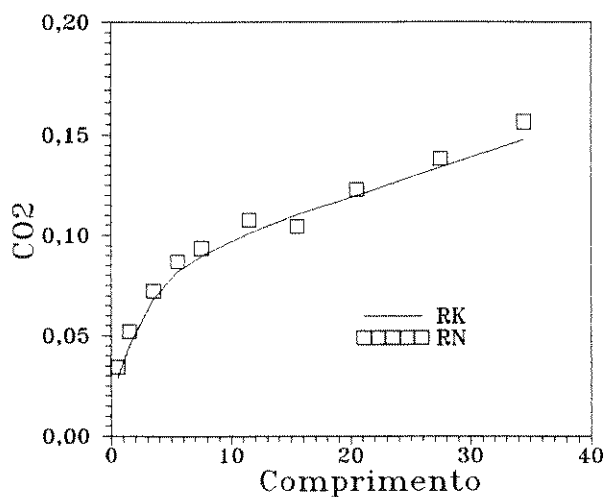
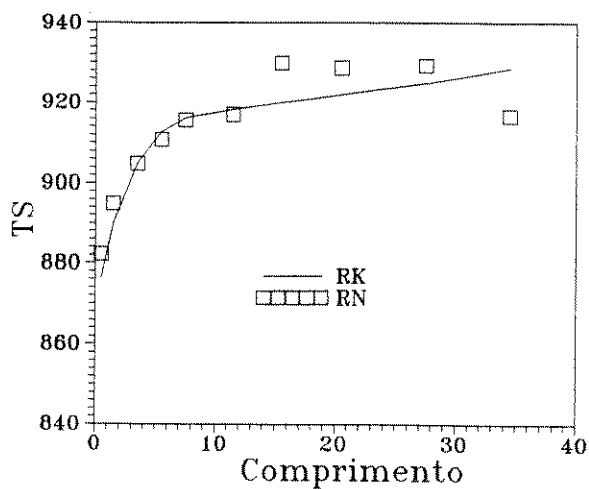
Figura 6.45: Perfil de CO_2 para condição 1

Figura 6.46: Perfil de temperatura para condição 1

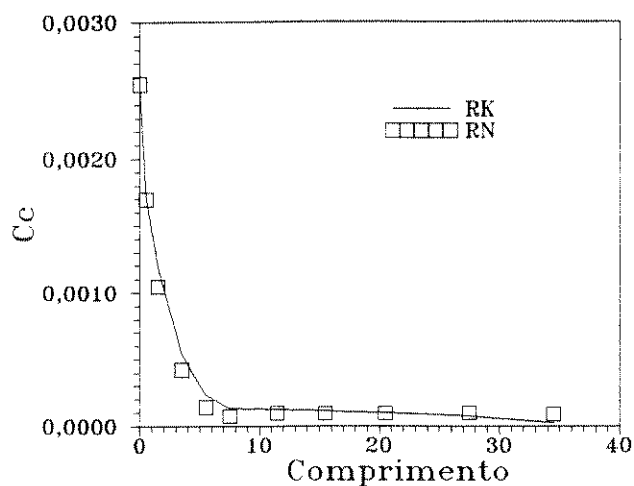


Figura 6.47: Perfil de carbono para condição 2

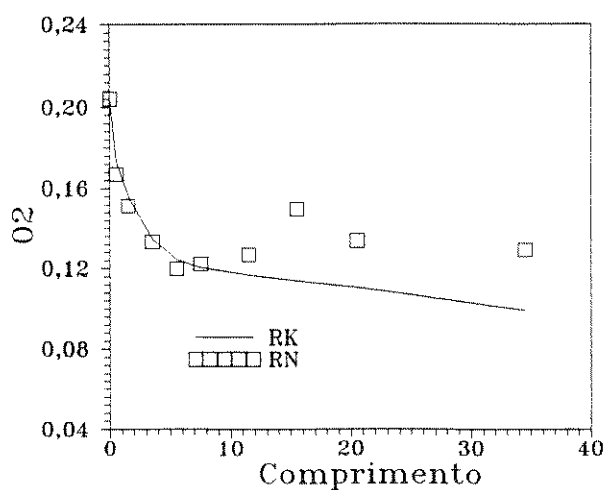


Figura 6.48: Perfil de oxigênio para condição 2

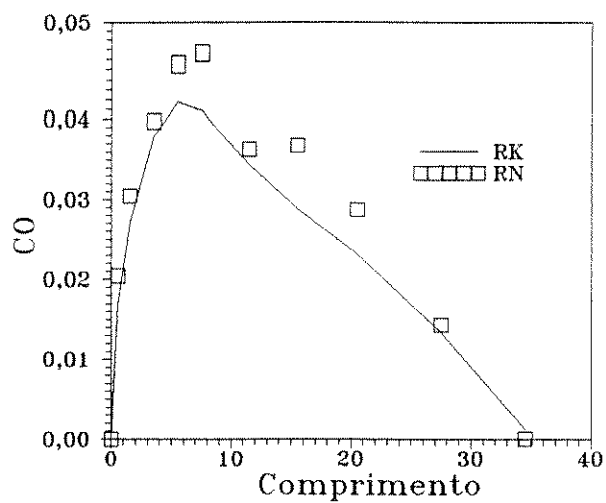


Figura 6.49: Perfil de CO para condição 2

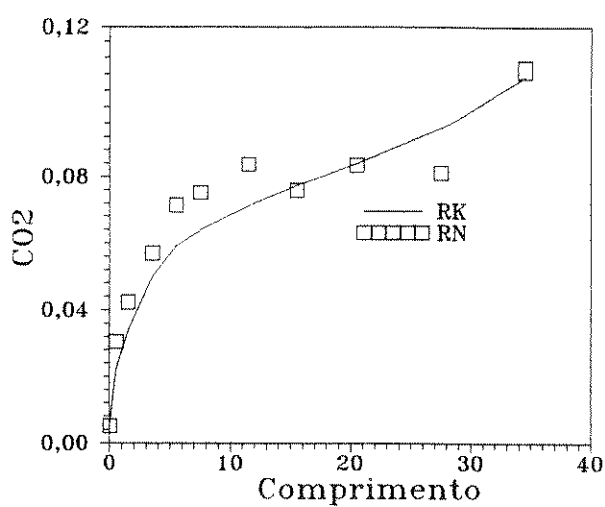
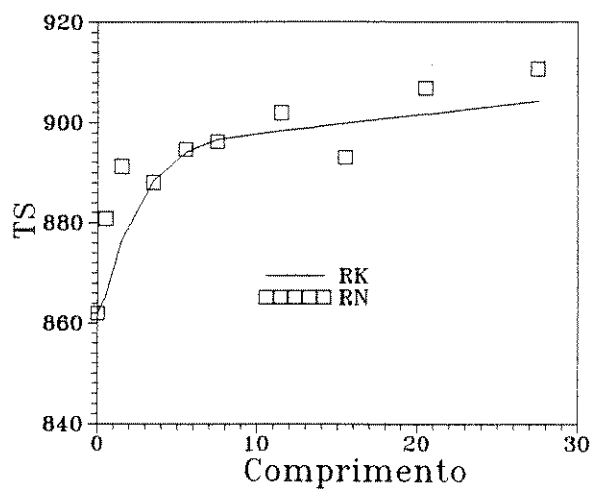
Figura 6.50: Perfil de CO_2 para condição 2

Figura 6.51: Perfil de temperatura para condição 2

6.4.1.4 - Efeito de parâmetros secundários nas Redes Neurais

Como mencionado anteriormente, parâmetros utilizados nos balanços de massa e energia, devem ser usados como *inputs* de uma rede neural. Entretanto aqueles que podem ser calculados a partir das condições de entrada e/ou operação e/ou dimensões do sistema não são necessários para o treinamento da rede.

Uma análise é feita a fim de verificar a influência de parâmetros que podem ser calculados via correlação, no treinamento da rede. Estes parâmetros serão então considerados como *inputs* da rede. Os termos adicionais considerados são:

TREJ = tempo de residência na região dos jatos (s)

TRE = tempo de residência na região de bolhas (s)

TRER = tempo de residência no *riser* (s)

TRED = tempo de residência no *freeboard* (s)

hav = termo de transferência de calor gás-partícula

Emf = porosidade de mínima fluidização

Er = porosidade no leito do *riser*

Ed = porosidade no leito do *freeboard*

Hj = altura de penetração dos jatos (m)

As porosidades e a altura de penetração dos jatos são obtidas via correlação nos modelos determinísticos desenvolvidos no Capítulo 3. Isto significa que estes 4 parâmetros são funções de variáveis como temperatura, pressão, etc., que já são considerados *inputs* da rede neural.

Os tempos de residência e o termo de transferência de calor gás-partícula são parâmetros ajustados nos modelos determinísticos, devido a ineficiência das correlações testadas para representa-los. Entretanto, eles também são parâmetros que dependem de variáveis que são consideradas *inputs* da rede neural.

Suponha que um treinamento de uma rede esteja sendo feito, e que as condições de saída, que serão as saídas do conjunto de dados de treinamento, possam ser medidos ao longo do leito. Então, os valores de concentrações e temperaturas serão reais, e não os preditos pelo simulador que usa Runge-Kutta. Suponha ainda, que os nove parâmetros secundários sejam calculados por correlações, e não possam ser medidos no sistema. Desta forma, as saídas do conjunto de treinamento são confiáveis, ao passo que, algumas entradas do conjunto de treinamento estão sujeitos a uma certa margem de erro, inerente da própria correlação usada.

O procedimento adotado foi treinar uma rede, onde assume-se valores diferentes para cada um dos parâmetros secundários, mas a saída é mantida a mesma. Isto simula a situação da predição errônea do parâmetro secundário via correlação, ou seja, independente da predição por correlação, o valor real do parâmetro secundário seria o mesmo, mantendo os perfis de concentração e temperaturas inalterados.

Nas condições de treinamento apresentadas na Tabela 6.2 e 6.3 são adicionadas as seguintes alterações apresentadas na Tabela 6.9.

Após o treinamento da rede usando este novo conjunto entrada-saída, obtém-se 10 conjuntos de pesos e bias. Com estes pesos é possível obter perfis de concentração e temperatura ao longo dos regeneradores para diversas condições de operação.

As Figuras 6.52 à 6.56 mostram perfis de concentração e temperaturas para a condição de treinamento padrão de oxidação parcial. Nas figuras, observa-se os perfis desejados, obtidos por Runge-Kutta (RK) e perfis preditos por redes neurais (RN). Os índices cd0, cd1 e cd2 representam as condições utilizadas.

Tabela 6.9 : Alterações feitas nas condições de treinamento descritas nas Tabelas 6.2 e 6.3

Condição	Parâmetro alterado	Alteração Sofrida
1	hav	150
2	-	-
3	TRE	15
4	HJ	0.4
5	TREJ	1.5
6	Ed	0.985
7	TRED	2.5
8	Er	0.95
9	TRER	5
10	Emf	0.6
11	HJ	0.6
12	TRER	3.0
13	Ed	0.9998
14	TRED	1.5
15	Er	0.978
16	TRE	10
17	Emf	0.8
18	-	-
19	TREJ	0.5
20	-	-
21	hav	50

A condição RN cd0 representa os resultados obtidos por redes neurais para a condição padrão de oxidação parcial, quando estes nove parâmetros secundários não são considerados como neurônios da camada *input*.

A condição RN cd1 representa os resultados preditos por redes neurais, quando utiliza-se a mesma condição de treinamento, e adota-se os valores corretos dos nove parâmetros secundários. Estes valores podem ser observados na Tabela 6.10.

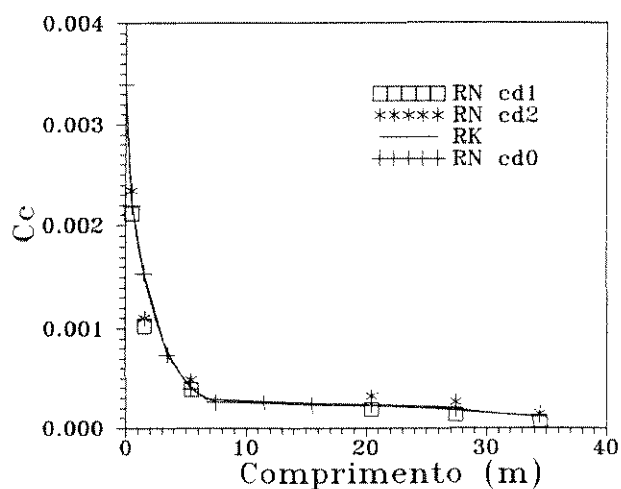


Figura 6.52: Perfil de Carbono

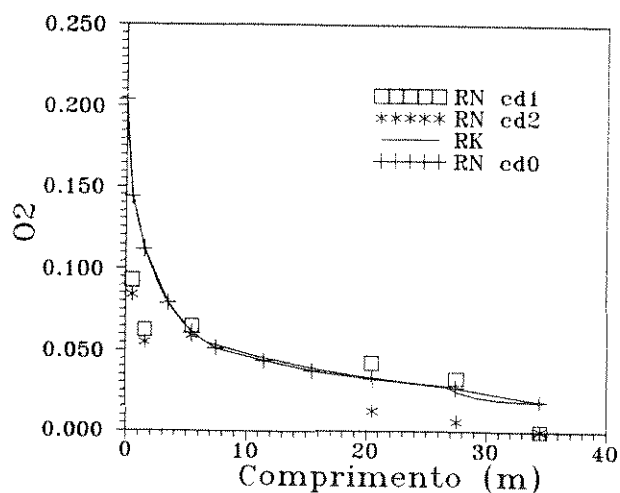


Figura 6.53: Perfil de oxigênio

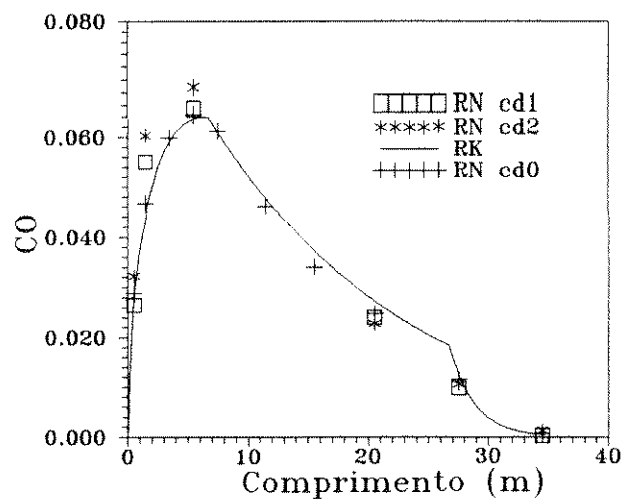


Figura 6.54: Perfil de monóxido de carbono

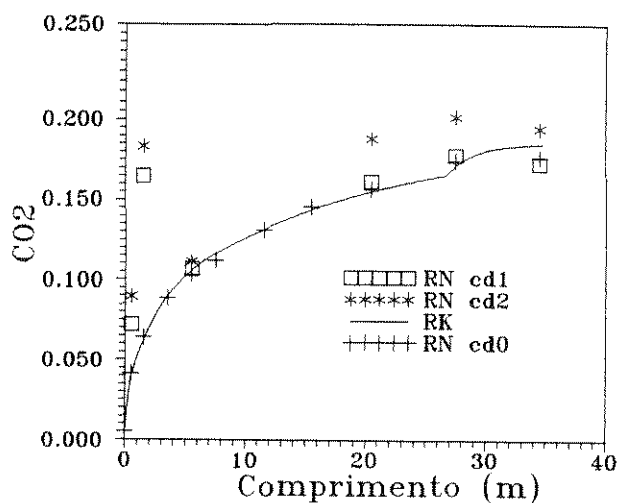


Figura 6.55: Perfil de dióxido de carbono

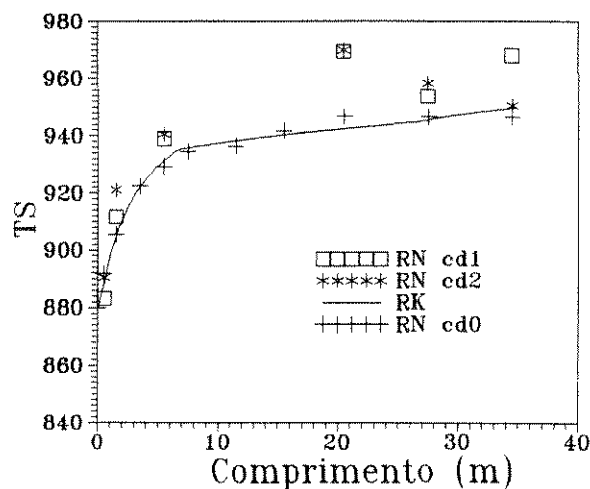


Figura 6.56: Perfil de temperatura do sólido

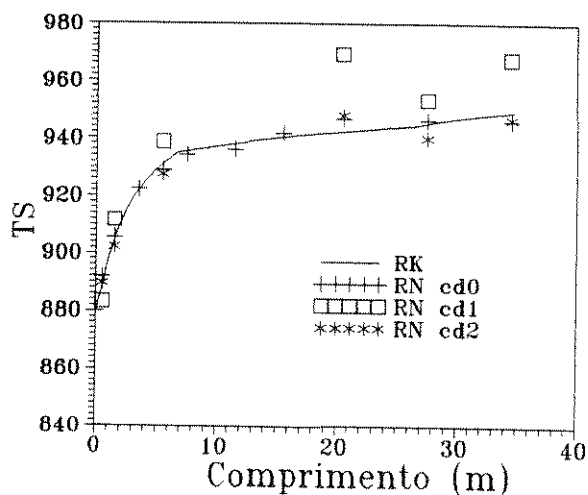


Figura 6.57: Perfil de temperatura do sólido

Tabela 6.10: Valores Corretos dos Parâmetros Secundários

Parâmetro	Valor Real
hav	100
TRE	12
TREJ	1
TRER	4
TRED	2
HJ	0.48
Emf	0.7
Ed	0.9946
Er	0.9648

A condição RN cd2 mostra os resultados preditos por redes neurais quando utiliza-se os valores de $h_j = 0.6$, $hav = 150$, $TRE = 15$, $Emf = 0.6$, e as condições para os demais parâmetros secundários da Tabela 6.10.

Observa-se das Figuras 6.52 à 6.56, que os resultados preditos por redes neurais estão mais próximos dos valores desejados, quando os parâmetros secundários não são considerados. O mesmo comportamento pode ser notado, quando outras condições são usadas. A Figura 6.57 apresenta perfis de temperatura para as mesmas condições usadas nas Figuras 6.52 à 6.56, entretanto, na condição RN cd2, utiliza-se $hav = 50$ e os demais valores dos parâmetros secundários apresentados na Tabela 6.10.

Apesar do tipo de treinamento que está sendo feito levar em conta a imprecisão das correlações, uma vez que para valores diferentes de parâmetros secundários assume-se sempre os valores corretos das saídas, os resultados preditos não são adequados. Este efeito pode ser confirmado na Figura 6.57, onde a condição RN cd2 representa uma condição de treinamento (vide última condição da Tabela 6.9).

Apesar de alguns parâmetros secundários, como a porosidade do leite, apresentarem grande influência nos perfis de concentração e temperatura, a sua inclusão como neurônio na camada *input* não torna a predição por redes neurais mais precisa. O que ocorre é exatamente o contrário, com o agravante de se ter uma rede mais complexa e um número maior de conjunto de treinamentos, o que pode levar a *overffiting* dos dados e tornar a convergência muito mais lenta.

Na próxima seção, a rede neural de projeto, desenvolvida no início da seção 6.4.1, será treinada usando um novo tipo de conjunto de treinamento, onde todos os parâmetros considerados como entrada da rede são alterados simultaneamente.

6.4.1.5 - Efeito do Conjunto de Dados de Treinamento

Nesta seção, o treinamento da rede é feito com pequenas perturbações simultâneas em todas entradas da rede. As condições de treinamento são mostradas na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: Condições de treinamento

	parc.	total	cond1	cond2	cond3	cond4	cond5	cond6	cond7	cond8	cond9
Cc	0.0060	0.0078	0.0062	0.0064	0.0066	0.0068	0.0070	0.0072	0.0074	0.0076	0.0078
O2	0.20	0.20	0.21	0.19	0.195	0.20	0.18	0.175	0.17	0.24	0.21
CO	0.0	0.0	0.0	0.0002	.00015	0.0	.00017	.00018	.00019	.00009	.00022
CO2	0.005	0.005	0.006	0.004	0.0045	0.005	0.0055	0.0065	0.007	0.0075	0.008
Ts	833	807	827	810	800	820	815	820	825	830	835
Tg	475	490	470	480	485	495	500	505	465	460	482
P	3.59	3.82	3.53	3.75	3.55	3.60	3.65	3.70	3.75	3.80	3.85
ρ_s	1540	1540	1535	1530	1533	1545	1543	1550	1555	1560	1525
Cps	1.005	1.005	1.00	1.10	0.95	1.00	0.85	0.80	1.05	1.15	1.20
VAZ	25.3	28.08	24.8	27.0	24.0	24.5	25.0	25.5	26.0	26.5	27.0
Fsrec	225	107.8	220	150	100	200	120	130	140	160	170
Fse	307	326.5	300	330	295	300	285	315	320	325	335
Drlf	5.18	5.18	5.0	5.18	4.5	5.0	5.5	6.0	5.2	4.7	5.7
Dr	2.743	2.743	2.0	2.0	3.0	2.5	3.5	2.2	2.4	2.6	2.8
Dd	7.2	7.2	7.0	6.0	6.5	7.5	8.0	6.3	7.3	6.1	6.2
Hrlf	6.71	6.71	6.01	5.71	4.71	7.71	5.71	5.0	5.5	6.5	7.0
Hr	20.0	20.0	20.7	20.0	19.5	19.0	18.0	18.5	17.5	17.0	20.5
Hd	8.12	8.12	8.12	9.12	7.0	7.5	6.5	10.0	11.0	5.12	6.0

Tabela 6.11: Condições de treinamento (continuação)

	con10	con11	con12	con13	con14	con15	con16	con17	con18	con19	con20
Cc	0.0080	0.0082	0.0058	0.0056	0.0057	0.0081	0.0077	0.0073	0.0071	0.0067	0.0065
O2	0.20	0.25	0.21	0.19	0.19	0.225	0.23	0.235	0.20	0.155	0.20
CO	.00023	.00024	.00025	.00026	.00014	.0001	0.0003	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008
CO2	0.0035	0.003	0.0025	0.002	0.007	.0075	0.008	0.001	0.0015	0.0085	0.001
Ts	815	845	850	805	790	785	855	860	817	843	813
Tg	457	503	507	4.67	473	510	508	483	482	493	515
P	3.56	3.95	3.45	3.4	3.35	3.3	4.0	3.25	3.73	3.63	3.83
ρ_s	1520	1515	1510	1505	1500	1495	1565	1570	1540	1580	1585
Cps	1.15	1.23	1.07	0.97	1.03	1.003	1.07	1.001	1.09	1.13	1.14
VAZ	27.5	28.0	28.5	29.0	29.5	30.0	30.5	31.0	23.5	23.0	22.5
Fsrec	180	190	200	210	230	240	250	260	250	95	215
Fse	310	345	350	347	337	327	317	297	308	312	323
Drlf	5.1	4.3	5.3	5.4	4.95	4.90	4.85	4.80	5.2	4.7	4.65
Dr	3.0	2.1	2.3	2.7	2.9	3.1	3.3	3.4	2.65	2.75	2.85
DI	6.4	6.6	6.7	6.8	6.9	7.1	7.4	7.6	7.7	7.8	7.9
Hrlf	7.5	8.0	8.5	5.8	6.8	6.3	5.3	6.9	7.7	8.3	6.7
Hr	21.0	21.5	22.0	22.5	23.0	23.5	24.0	20.2	20.4	22.2	21.8
Hd	6.5	5.3	4.12	8.3	6.7	7.3	6.9	8.1	8.05	7.95	7.85

Nas duas primeiras colunas tem-se as condições padrão de oxidação parcial e total fornecidas pela Petrobrás. As demais colunas mostram as perturbações sofridas em relação às condições padrão.

Neste caso, o treinamento foi feito para as posições: $x = 0.5\text{m}$, $x = 1.5\text{m}$, $x = 5.5\text{m}$, $x = 11.5\text{m}$ e $x = 27.5\text{m}$. Um número menor de pontos ao longo dos regeneradores foi escolhido, a fim de diminuir o tempo de processamento, uma vez que o treinamento da rede, para cada posição, pode demorar várias horas.

Perfis de concentração e temperatura foram traçados a partir dos resultados de predição das redes neurais. Utilizou-se para tanto uma condição de treinamento e algumas condições teste. As Figuras 6.58 à 6.62 apresentam variações de temperatura e concentração quando a condição de treinamento padrão de oxidação parcial é utilizada. Observa-se que os resultados preditos concordam bastante com os valores desejados.

Como condição teste, usou-se as condições 1, 2, 3 e 7 da Tabela 6.8, o que representa respectivamente as situações cond1, cond2, cond3 e cond7 da tabela. As Figuras 6.63 à 6.67 mostram perfis de concentração e temperatura para a condição 1. Observa-se que as predições para esta condição de operação são adequadas, porém são menos precisas que as obtidas no início da secção 6.4.1, quando o primeiro tipo de conjunto de treinamento foi usado.

As Figuras 6.68 à 6.72 apresentam predições para a condição teste 2. Neste caso, os perfis obtidos por redes neurais divergem razoavelmente dos valores desejados. Também nesta situação, observa-se que os resultados obtidos, quando se usa o primeiro tipo de conjunto de treinamento, são superiores.

As Figuras 6.73 e 6.74 mostram perfis de concentração de carbono para as condições teste 3 e 7 respectivamente. Os resultados preditos por redes neurais apresentam uma grande concordância com os resultados desejados. Para a condição teste 7, observa-se que os valores preditos, para este novo tipo de conjunto de treinamento, são superiores.

De maneira geral, os resultados obtidos, quando o primeiro tipo de conjunto de treinamento é usado, são superiores. Entretanto, existem situações em que predições mais precisas são conseguidas do segundo tipo de conjunto de treinamento. Isto ocorre quando na condição teste existe também alterações simultâneas de todos os parâmetros, em relação à condição padrão.

Uma situação intermediária, onde no conjunto de dados entrada-saída fossem considerados os dois tipos de dados de treinamento estudados, talvez fosse a escolha mais adequada para o conjunto de dados entrada-saída. Antes de testar este outro tipo de dados de treinamento, tenta-se melhorar os resultados de predição através de alterações na estrutura da rede.

A estrutura da rede neural será simplificada, a fim de diminuir o número de pesos e bias e o número de neurônios. Uma rede neural de processo será desenvolvida, onde as dimensões do sistema de regeneração não serão mais considerados como neurônios da camada *input*. Os resultados via rede serão menos genéricos, entretanto esta nova situação pode ser mais vantajosa, se o grau de precisão das predições for maior. Para a rede simplificada, utiliza-se o primeiro tipo estudado de conjunto de treinamento.

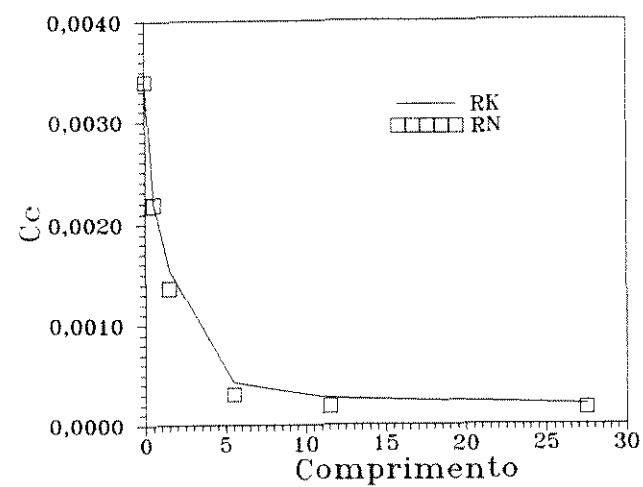


Figura 6.58: Perfil de carbono

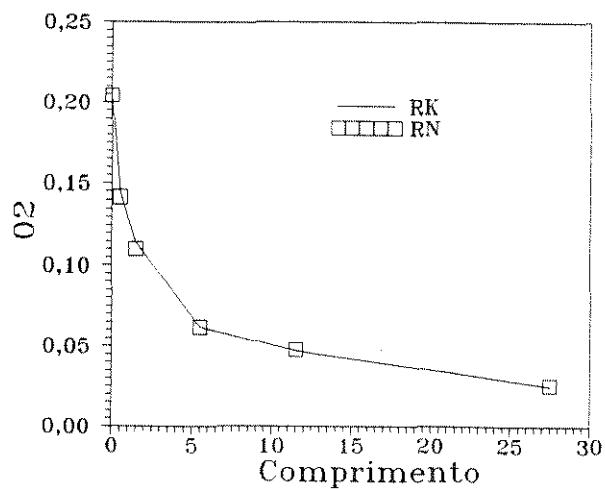


Figura 6.59: Perfil de oxigênio

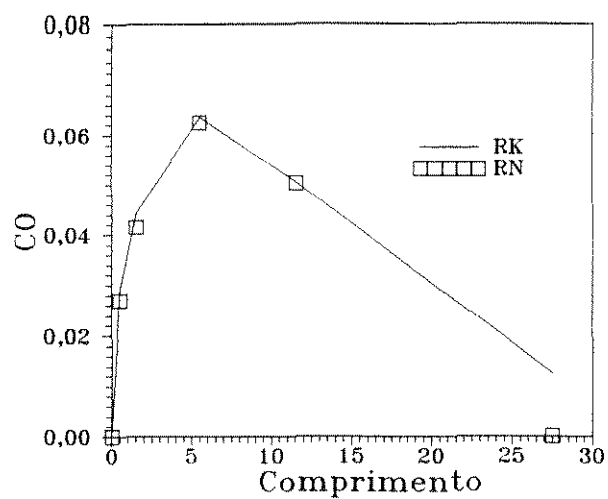


Figura 6.60: Perfil de monóxido de carbono

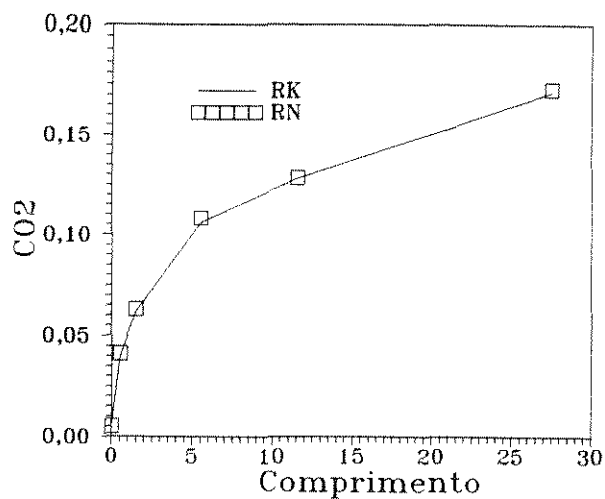


Figura 6.61: Perfil de dióxido de carbono

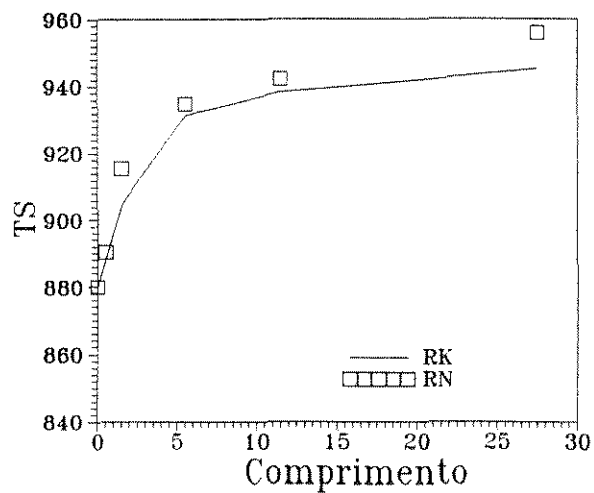


Figura 6.62: Perfil de temperatura do sólido

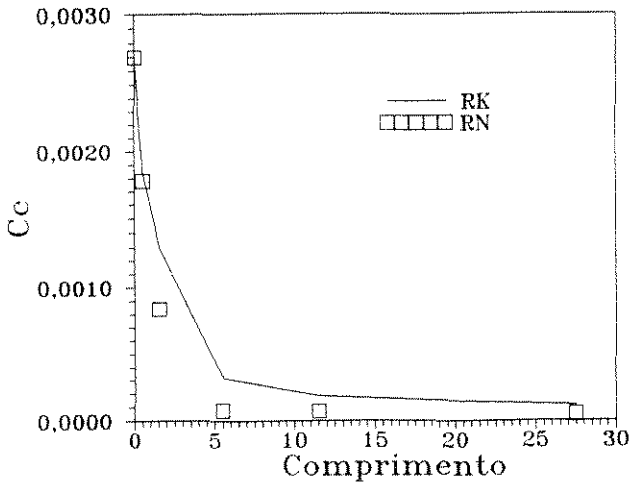


Figura 6.63: Perfil de carbono para condição 1

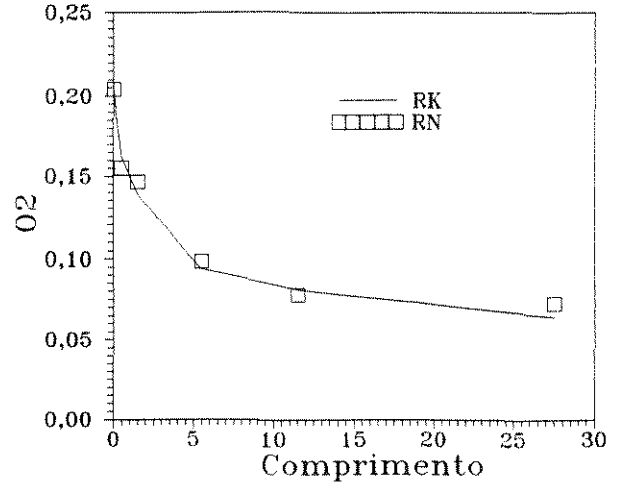


Figura 6.64: Perfil de oxigênio para condição 1

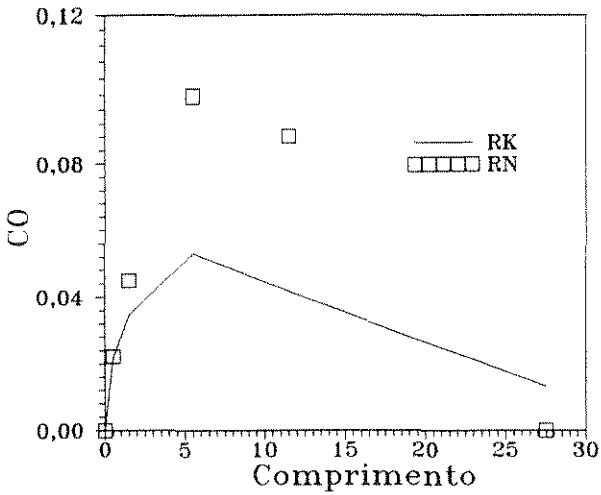


Figura 6.65: Perfil de CO para condição 1

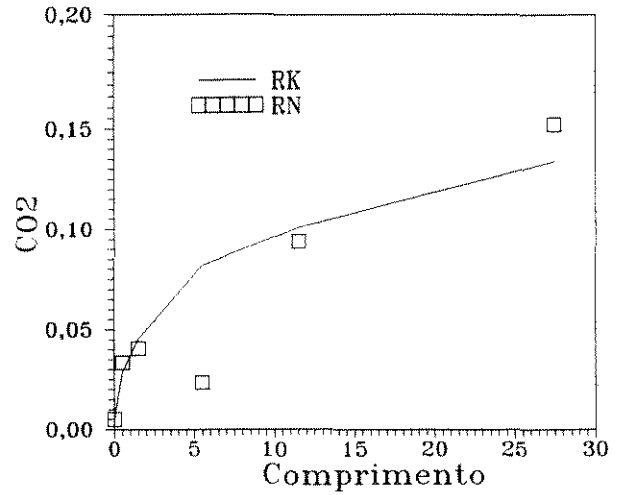


Figura 6.66: Perfil de CO₂ para condição 1

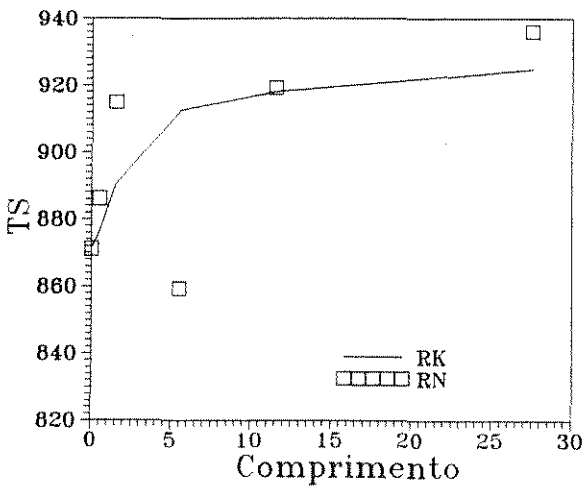


Figura 6.67: Perfil de temperatura para condição 1

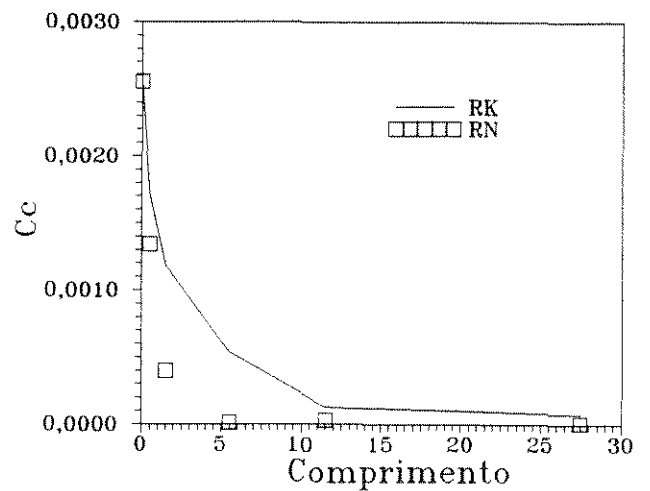


Figura 6.68: Perfil de carbono para condição 2

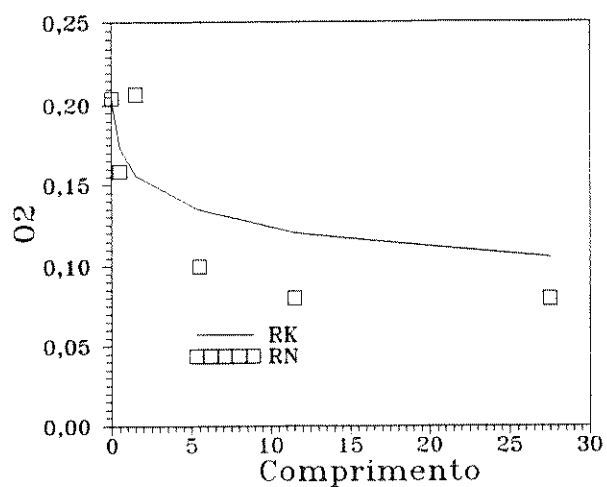


Figura 6.69: Perfil de oxigênio para condição 2

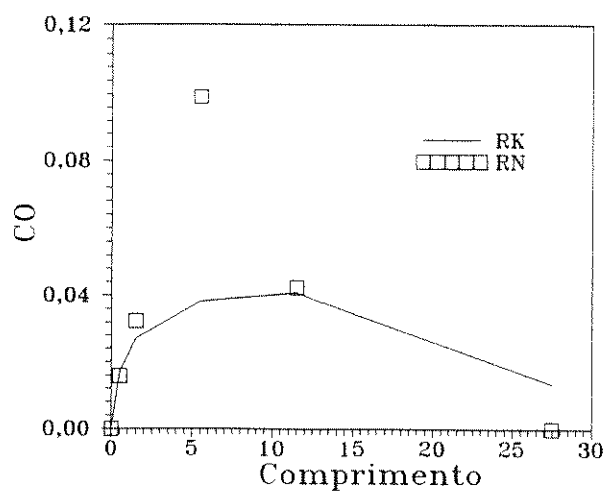


Figura 6.70: Perfil de CO para condição 2

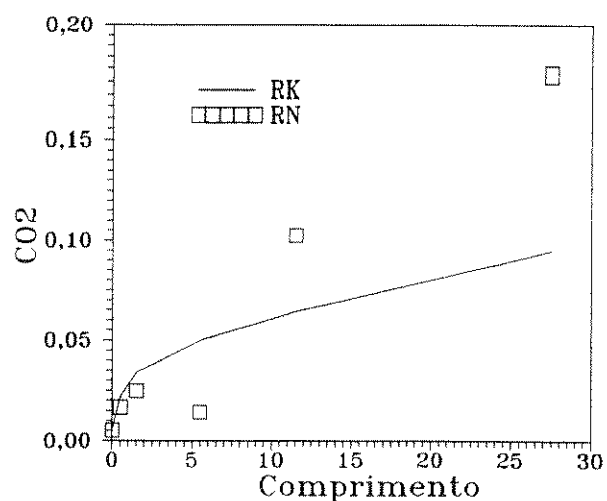
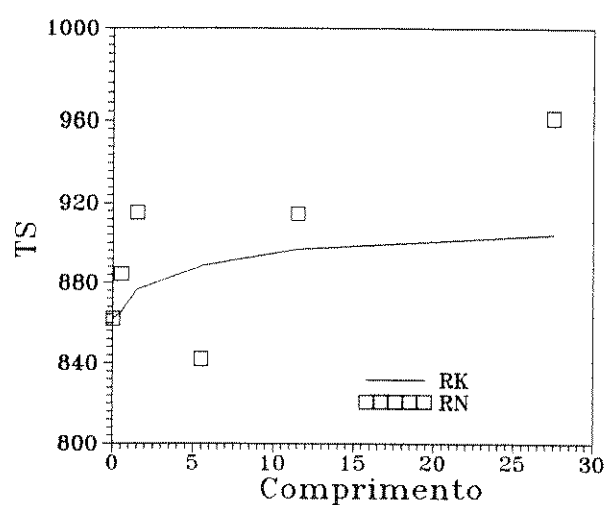
Figura 6.71: Perfil de CO_2 para condição 2

Figura 6.72: Perfil de temperatura para condição 2

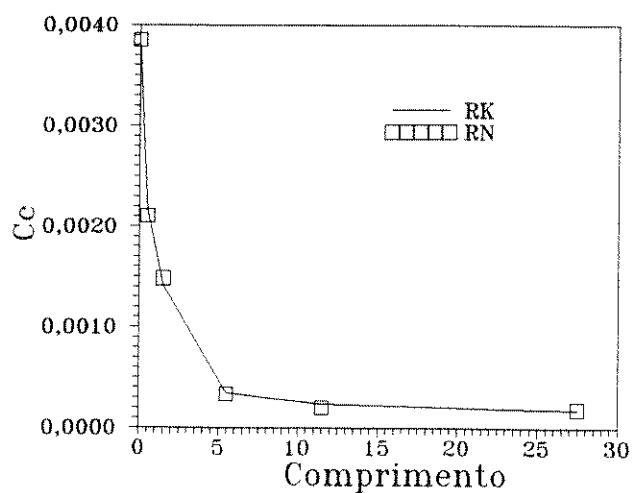


Figura 6.73: Perfil de carbono para condição 3

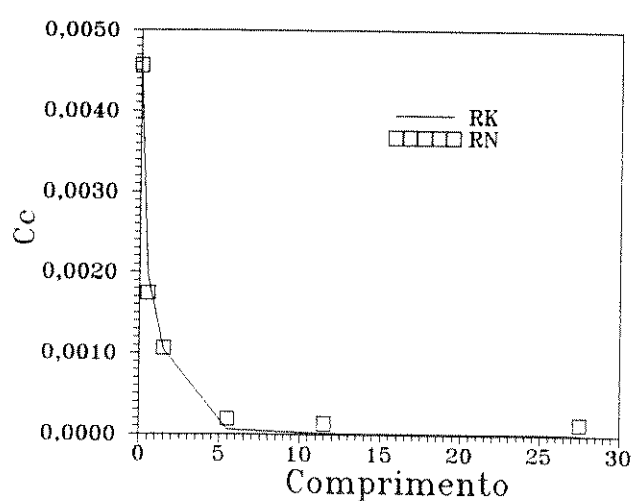


Figura 6.74: Perfil de carbono para condição 7

6.4.2 - Desenvolvimento de Redes Neurais de Processo

Nesta secção, considera-se que se deseja simular um sistema de regeneração já existente, onde não são possíveis alterações nas dimensões dos equipamentos. Desta forma, seis neurônios da camada *input* serão excluídos:

- Diâmetro do reator de leito fluidizado (Drlf)
- Diâmetro do reator de leito arrastado ascendente - *riser* (Dr)
- Diâmetro do reator de fase diluída - *freeboard* (Dd)
- Altura do reator de leito fluidizado (Hrlf)
- Altura do reator de leito arrastado ascendente - *riser* (Hr)
- Altura do reator de fase diluída - *freeboard* (Hd)

Observa-se das condições padrão de oxidação parcial e total fornecidas pela Petrobrás, que a composição do ar de combustão alimentado no regenerador é sempre igual à composição do ar atmosférico. Numa situação real de indústria, dificilmente estes parâmetros seriam alterados. Desta forma, nesta rede neural simplificada, assume-se que a fração molar de ar alimentado seja sempre constante, o que faz com que mais três neurônios do *input* sejam excluídos:

- Fração molar de oxigênio em base seca (O2)
- Fração molar de monóxido de carbono em base seca (CO)
- Fração molar de dióxido de carbono em base seca (CO2)

Nos modelos determinísticos e nas redes neurais de projeto, a concentração de hidrogênio é um parâmetro predito. Observa-se que industrialmente, consegue-se medir à saída do sistema de regeneração, a concentração de coque. Como na oxidação deste hidrocarboneto, a oxidação do hidrogênio é muito mais rápida que a do carbono, assume-se que a concentração de coque, à saída do reator, seja igual a concentração de carbono, para efeito de comparação entre os resultados industriais e de simulação.

Se as saídas do conjunto de dados de treinamento fossem obtidas de medidas de concentração e temperatura ao longo dos leitos, e não de resultados de simulação, certamente a concentração de hidrogênio não seria considerada como um neurônio da camada *output*, pela dificuldade de medida deste parâmetro.

Nesta rede neural simplificada, será também desconsiderada a concentração de hidrogênio. Isto exclui dois neurônios da rede neural, um referente à camada *output*, e outro referente à camada *input*.

Tendo em vista estas alterações, a rede neural simplificada tem a seguinte estrutura:

- Neurônios da Camada *Output* (6 neurônios)
 - Concentração de Carbono
 - Concentração de Oxigênio
 - Concentração de Monóxido de Carbono
 - Concentração de Dióxido de Carbono

Temperatura do Sólido
Temperatura do Gás

- Neurônios da Camada *Input* (9 neurônios)
 - Concentração de Carbono
 - Temperatura do Sólido
 - Temperatura do Gás
 - Pressão
 - Massa específica do catalisador
 - Calor específico do catalisador
 - Vazão mássica do gás
 - Vazão mássica de catalisador
 - Vazão mássica de recirculação interna de catalisador
- Neurônios da Camada *Hidden* (5 neurônios)

Como a estrutura da rede é bem mais simplificada, e como o número de neurônios nas camadas *input* e *output* não ultrapassa 10, reduziu-se também o número de neurônios na camada intermediária. Posteriormente, será observado que esta alteração não traz prejuízo nos resultados, e que as predições obtidas de uma rede com 5 ou 10 neurônios na camada *hidden* são equivalentes em qualidade.

Observa-se que a rede neural neste caso fica muito mais simplificada. Na rede de projeto tinha-se 19 neurônios na camada *input*, contra apenas 9, na rede neural de processo. O conjunto de dados de treinamento usado é aquele apresentado na Tabela 6.2, excluindo as condições onde considera-se alteração nos parâmetros que foram excluídos da camada *input*. Por exemplo, as condições 4 e 5 devem ser desconsideradas, uma vez que a fração molar de oxigênio e de CO não são mais neurônios da camada *input*, e assim por diante. Usando este procedimento gera-se um conjunto de treinamento com 13 conjunto de dados entrada-saída.

O treinamento da rede foi efetuado para as seguintes posições do leito: $x = 0.5\text{m}$, $x = 1.5\text{m}$, $x = 5.5\text{m}$, $x = 11.5\text{m}$, $x = 27.5\text{m}$, $x = 34.5\text{m}$. Foram obtidos perfis de concentração e temperatura preditos para a condições de treinamento padrão de oxidação parcial e para algumas condições teste. As Figuras 6.75 à 6.79 mostram perfis obtidos da condição de treinamento. Observa-se bastante coerência nos resultados, entretanto, observa-se que a predição de temperatura do sólido é menos precisa se comparada com aquela obtida da rede neural de projeto (Figura 6.41).

A Figura 6.80 apresenta perfil de concentração de carbono para a condição teste 1 (cond1 da Tabela 6.8). As Figuras 6.81, 6.82 e 6.83 mostram perfis de carbono, CO e CO₂ respectivamente para a condição teste 2 (cond 2 da Tabela 6.8), e as Figuras 6.84, 6.85 e 6.86 mostram perfis de carbono, oxigênio e temperatura do sólido para a condição teste 3 (cond3 da Tabela 6.8).

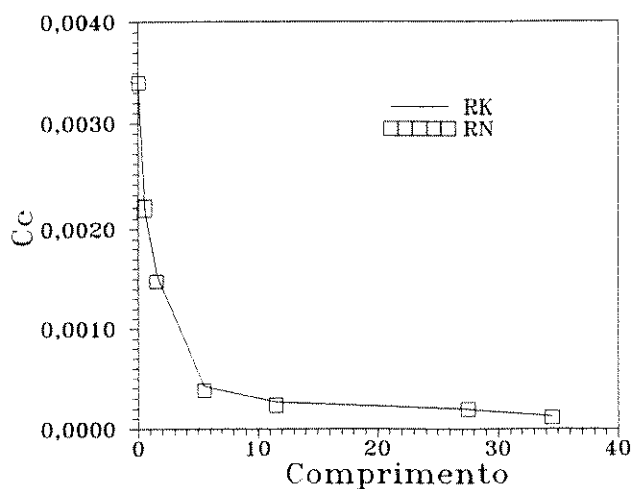


Figura 6.75: Perfil de Carbono

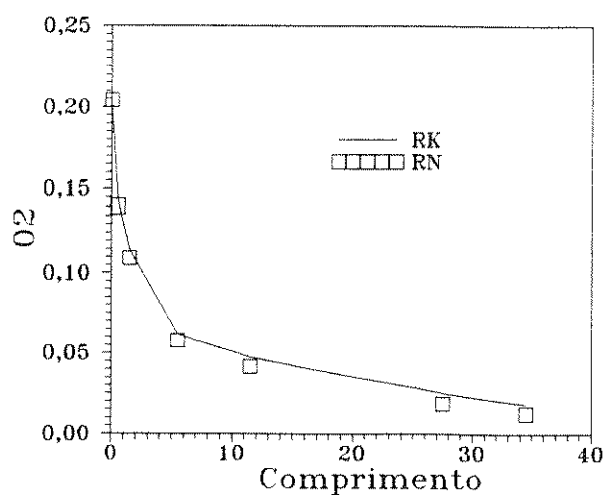


Figura 6.76: Perfil de oxigênio

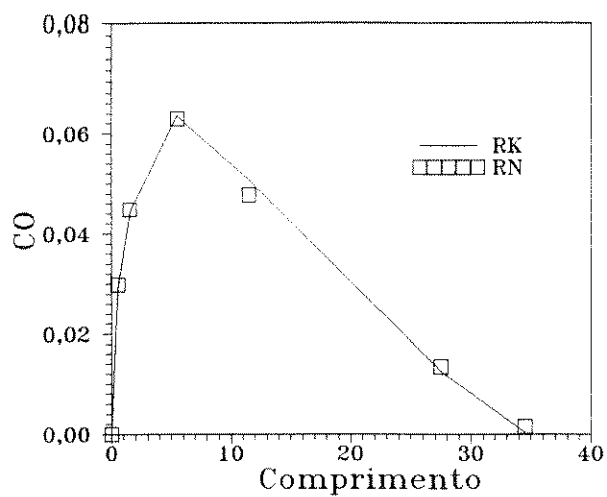


Figura 6.77: Perfil de monóxido de carbono

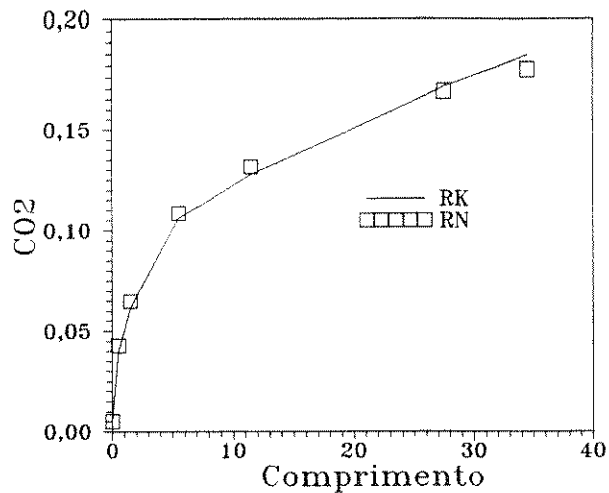


Figura 6.78: Perfil de dióxido de carbono

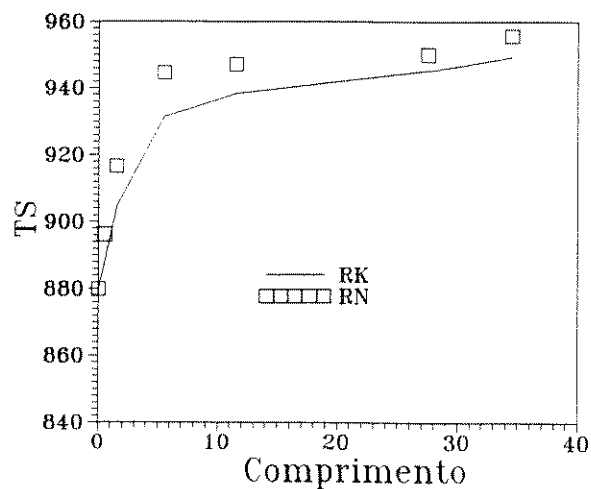


Figura 6.79: Perfil de temperatura do sólido

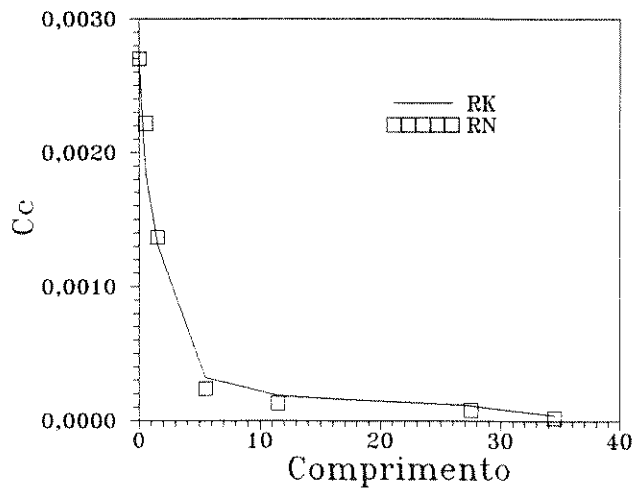


Figura 6.80: Perfil de carbono para condição 1

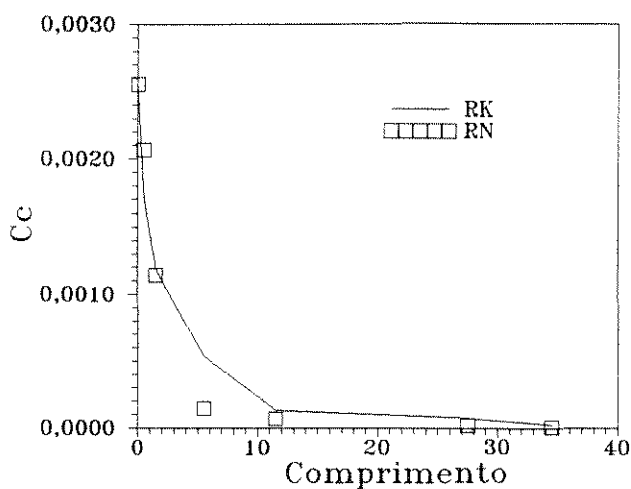


Figura 6.81: Perfil de carbono para condição 2

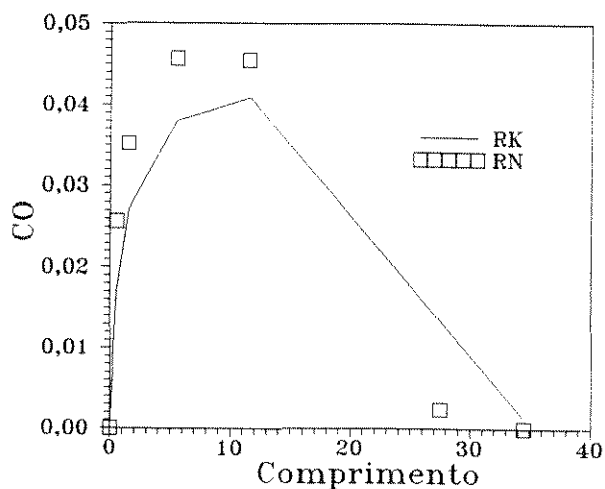


Figura 6.82: Perfil de CO para condição 2

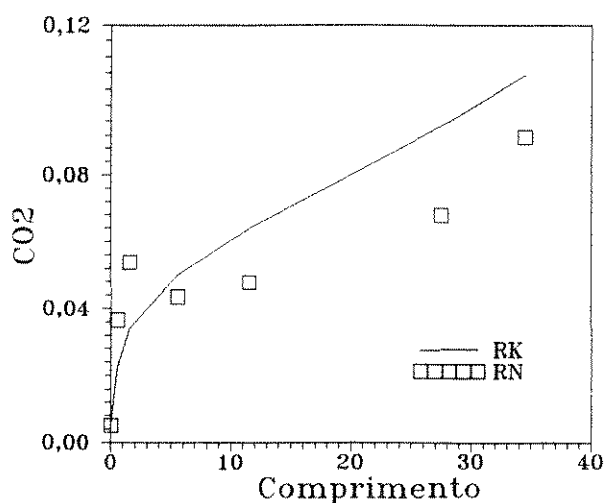
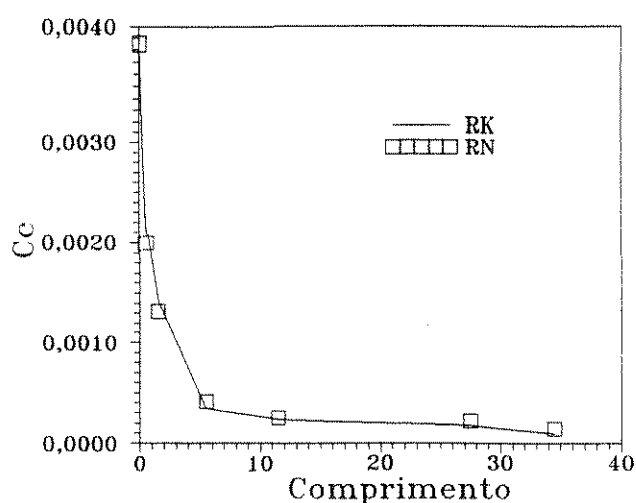
Figura 6.83: Perfil de CO₂ para condição 2

Figura 6.84: Perfil de carbono para condição 3

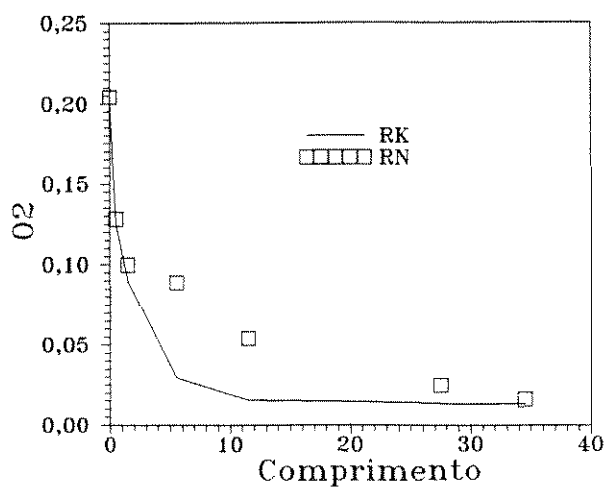


Figura 6.85: Perfil de oxigênio para condição 3

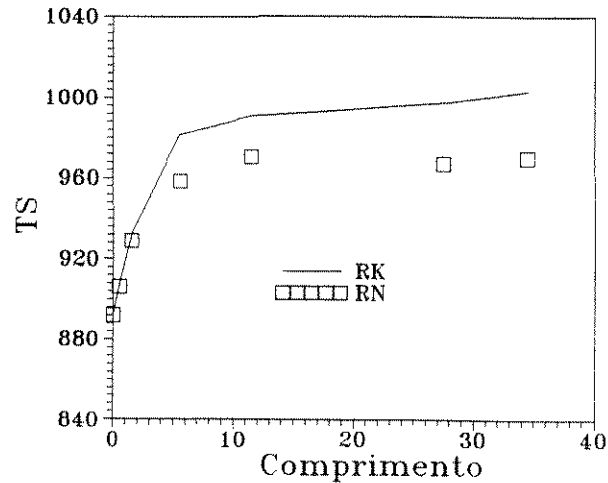


Figura 6.86: Perfil de temperatura para condição 3

Pode ser observado, que os valores preditos por esta rede neural de processo não representam bem as condições teste, e que as predições obtidas através da rede neural de projeto são superiores. Foi feito um teste a fim de verificar se a redução do número de neurônios da camada *hidden* era a responsável pela piora nos resultados. Para a posição $x = 5.5$ m uma rede foi treinada assumindo 10 neurônios no *hidden*. Através de gráficos de dispersão para os dois casos de número de neurônios considerados, observa-se que não existe melhora nos resultados, quando um maior número de neurônios na camada intermediária é assumido.

A simplificação na estrutura da rede deveria trazer melhoras nos resultados. A imprecisão na predição pode estar sendo gerada pela inadequação do conjunto de dados de treinamento. Talvez a quantidade de dados entrada-saída não seja suficiente (somente 13 conjuntos são usados na rede de processo, contra 25 na rede de projeto). Na próxima secção, e o efeito do conjunto de treinamento apresentado à rede, na precisão das predições, será avaliado.

6.4.2.1 - Efeito do Conjunto de Dados de Treinamento

O treinamento de redes neurais de projeto, foi realizado utilizando-se dois tipos de conjuntos de treinamento. Inicialmente considerou-se as duas condições padrão e assumiu-se para os demais dados entrada-saída alterações em apenas um parâmetros de cada vez. Em seguida, o treinamento foi feito considerando alterações simultâneas em todos os dados entrada-saída.

Foi observado, na maior parte das vezes, que as predições são mais eficientes quando o primeiro tipo de conjunto de treinamento era adotado. Entretanto, o segundo tipo de dados entrada-saída mostrou-se mais eficientes em algumas condições teste, onde muitos parâmetros eram alterados em relação à condição padrão. Concluiu-se portanto, que uma situação intermediária, que levasse em consideração os dois tipos de conjuntos de treinamento, talvez fosse a condição mais adequada a ser empregada.

No treinamento da rede neural de processo, desenvolvido na secção anterior, observou-se que os resultados preditos não eram precisos. Concluiu-se que isto pode ser devido ao fato do número de conjuntos de dados entrada-saída ser muito pequeno, não sendo este suficiente para um treinamento eficiente da rede.

Nesta secção, uma rede neural de processo será desenvolvida. Assume-se que o conjunto de treinamento seja composto pelas condições padrão de oxidação total e parcial, e por uma série de conjunto de dados com alterações isoladas e simultâneas dos parâmetros em relação às condições padrão. O número de dados entrada-saída também será maior, sendo considerado 23 conjuntos de treinamento.

Como na rede neural de processo assume-se que o sistema de regeneração já existe, será considerado neste processo de treinamento, que as características do catalisador são sempre as mesmas. Desta forma, assume-se que os valores de massa específica do catalisador e de seu calor específico não variam. Estes dois parâmetros não serão mais usados como neurônios da camada *input*. Com isto, simplifica-se ainda mais a estrutura da rede

neural, que é composta agora por 7 neurônios na camada *input*, 5 no *hidden*, e 6 na camada *output*. A estrutura desta rede neural pode ser vista na Figura 6.87.

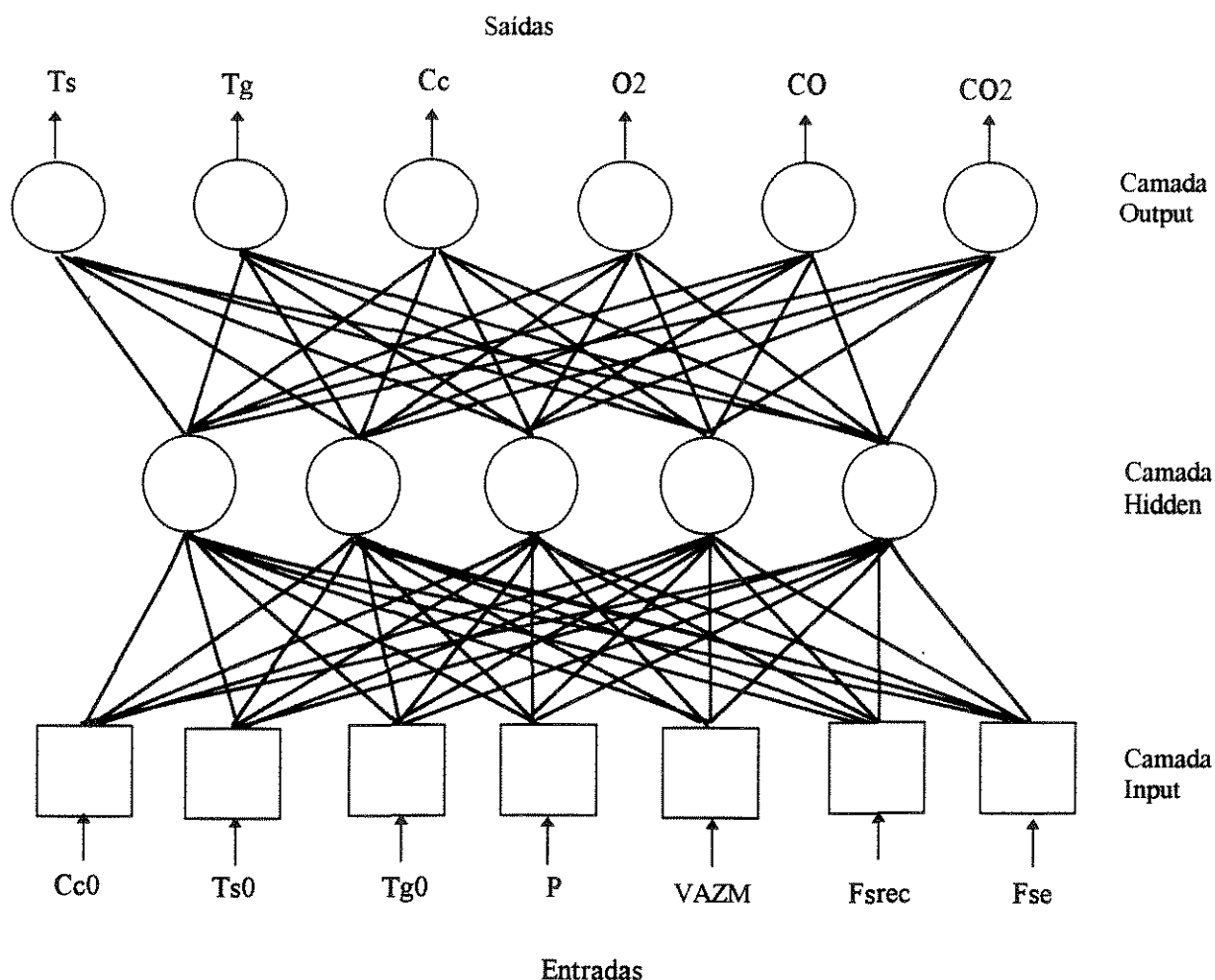


Figura 6.87: Estrutura da rede neural de processo.

Nos dois tipos de conjuntos de treinamento considerados anteriormente, mas principalmente no segundo tipo, assume-se que os valores de cada uma das entradas possam variar numa faixa muito grande. Por exemplo, assume-se que a fração molar de oxigênio de alimentação possa variar entre 0.15 à 0.25, quando na verdade, ela deve valer sempre 0.2 aproximadamente. Este fato ocorre para todas as variáveis da camada *input*.

Quando trabalha-se com faixa de operação muito grande, exige-se muito da rede neural. Muitas das condições propostas como dados de treinamento não são factíveis, devido as próprias limitações das condições de operação da unidade industrial. Para um treinamento eficiente de uma rede neural, é interessante conhecer os extremos das faixas de validade para cada uma das entradas do conjunto de treinamento. O conjunto de dados entrada-

saída é então construído, considerando variações nas condições de operação dentro da faixa de validade estabelecida.

Uma estratégia foi usada para construir o conjunto de dados de treinamento, que pode ser visto na Tabela 6.12.

Tabela 6.12: Conjunto de dados de treinamento usados para a rede neural de processo.

	Cc0	Ts0	Tg0	P	VAZM	Fsrec	Fse
ox. parcial	0.0060	833	475	3.59	25.3	225	307
ox. total	0.0078	807	490	3.82	28.08	107.8	326.5
condição 1	0.0070	820	483	3.71	26.69	166.4	317
condição 2	0.0074	813.5	486.3	3.76	27.385	137.1	321.6
condição 3	0.0065	826.5	478.8	3.65	26.00	195.7	311.86
condição 4	0.0072	833	475	3.59	25.3	225	307
condição 5	0.0060	833	475	2.872	25.3	225	307
condição 6	0.0060	900	475	3.59	25.3	225	307
condição 7	0.0060	833	530	3.59	25.3	225	307
condição 8	0.0060	833	475	3.59	25.3	280	307
condição 9	0.0060	833	475	3.59	31.3	225	307
condição 10	0.0078	807	490	3.82	33.7	107.8	326.5
condição 11	0.0078	807	490	3.82	28.08	129.4	326.5
condição 12	0.0078	807	490	3.82	28.08	107.8	380.5
condição 13	0.0078	807	490	3.60	28.08	107.8	326.5
condição 14	0.0078	820	490	3.82	28.08	107.8	326.5
condição 15	0.0063	807	490	3.82	28.08	107.8	326.5
condição 16	0.0073	820	483	3.74	26.69	166.4	323.0
condição 17	0.0070	810	483	3.78	26.69	166.4	312
condição 18	0.0074	817	486.3	3.76	28.0	200.0	321.6
condição 19	0.0076	813.5	480	3.76	27.385	167	321.6
condição 20	0.0063	826.5	476	3.65	25.5	195.7	311.86
condição 21	0.0061	826.5	488	3.65	26.00	195.7	311.86

Na Tabela 6.12, observa-se que as duas primeiras linhas representam as condições padrão de oxidação total e parcial. A condição 1 representa uma média entre as duas condições padrão, enquanto as condições 2 e 3 representam uma média ponderada. Na condição 2, assume-se 25% dos valores de oxidação parcial, enquanto na condição 3, considera-se 75%. Este procedimento garante que as condições de oxidação total e parcial representem os extremos permitidos para as variações nos conjuntos de dados de treinamento.

Nas condições 1, 2 e 3, tem-se variações simultâneas em todos os parâmetros, em relação às condições padrão. As condições de 4 à 9 representam a condição padrão de oxidação parcial com alteração em um parâmetro de cada vez. Altera-se respectivamente os valores de Cc, P, Ts, Tg, Fsrec, VAZM.

As condições de 10 à 15 representam condições de oxidação total com alteração em um parâmetro de cada vez. Altera-se respectivamente os valores de VAZM, Fsre, Fse, P,

Ts e Cc. As condições 16 e 17 ; 18 e 19; 20 e 21 representam respectivamente as condições 1, 2 e 3 com alterações em 3 parâmetros. (Em 16 altera-se Cc, P e Fse; em 17 altera-se P, Fse, Ts; em 18 altera-se Ts, VAZM e Fsrec; em 19 altera-se Tg, Fsrec e Cc; em 20 altera-se Tg, Cc e VAZM; e finalmente em 21 altera-se Tg e Cc).

Utilizando a estrutura de rede mostrada na Figura 6.87 e o conjunto de dados entrada-saída da Tabela 6.12, treinou-se a rede para algumas posições ao longo leito ($x = 0.5\text{m}$, $x = 1.5\text{m}$, $x = 11.5\text{m}$ e $x = 27.5\text{m}$). Os perfis de concentração e temperatura preditos para a condição de treinamento de oxidação parcial podem ser vistos nas Figura 6.88 à 6.92. Observa-se que os resultados preditos concordam bastante com os perfis desejados.

Perfis de temperatura e concentração também foram obtidos para mais quatro condições teste. As Figuras 6.93 e 6.94 mostram perfis de concentração de carbono para as condições cond1 e cond2 da Tabela 6.8.

Mais duas condições teste foram usadas, e podem ser vistas na Tabela 6.13.

Tabela 6.13: Condições de não treinamento.

	Cc0	Ts0	Tg0	P	VAZM	Fsrec	Fse
condição 22	0.0070	820	483	3.70	27.0	180	313
condição 23	0.0065	815	478	3.65	26.0	200	320

As Figuras 6.95 à 6.99 mostram predições para concentrações de todos os componentes e temperatura do sólido para a condição teste 22, enquanto as Figura 6.100 à 6.104 apresentam perfis para a condição 23 da Tabela 6.13. Observa-se uma boa concordância nos resultados, indicando alta precisão na simulação via rede neural, tanto para condições de treinamento como para condições teste.

Observa-se também que, diferentemente do que ocorria nas redes neurais treinadas anteriormente, a qualidade de predição para dados de treinamento é igual a qualidade de predição para condições teste. Pode-se concluir que, o conjunto de dados de treinamento adotado é adequado, assim como a estrutura proposta para a rede neural.

A rede neural de projeto, desenvolvida anteriormente, é mais genérica e consegue prever bem as condições de treinamento, mas pode trazer predições imprecisas para condições teste, e por isso, para esta situação, deve ser utilizada com cautela.

A rede neural de processo, desenvolvida nesta secção, é mais restrita, supondo que as dimensões dos equipamentos, propriedades do catalisador sólido, assim como a composição do ar de combustão não mudem. Entretanto, ela consegue prever com segurança condições de treinamento e condições teste, sendo portanto mais confiável.

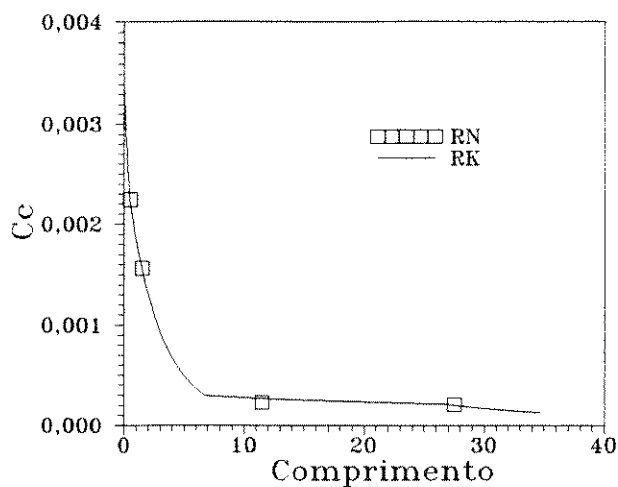


Figura 6.88: Perfil de carbono

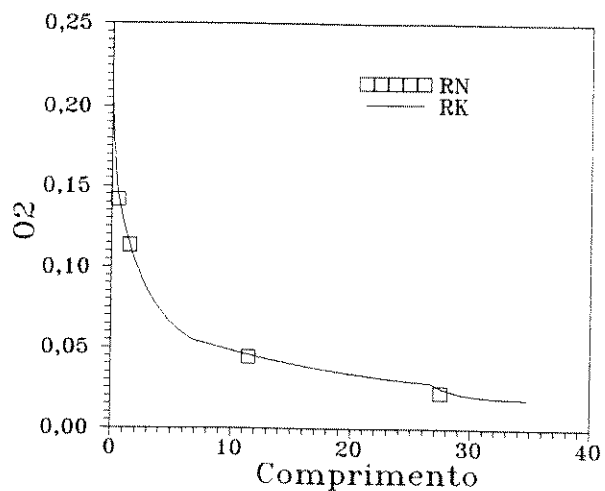


Figura 6.89: Perfil de oxigênio

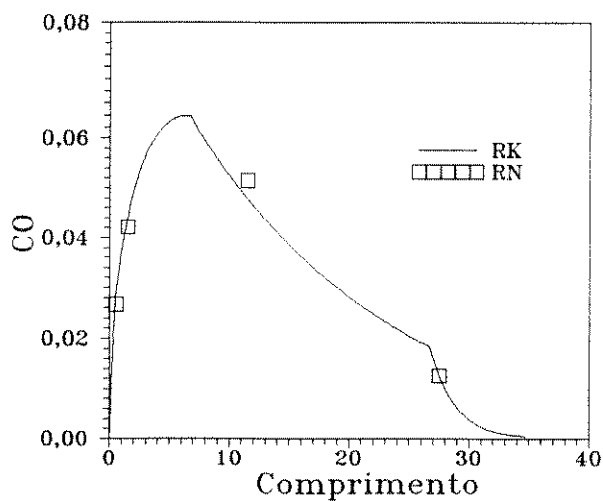


Figura 6.90: Perfil de monóxido de carbono

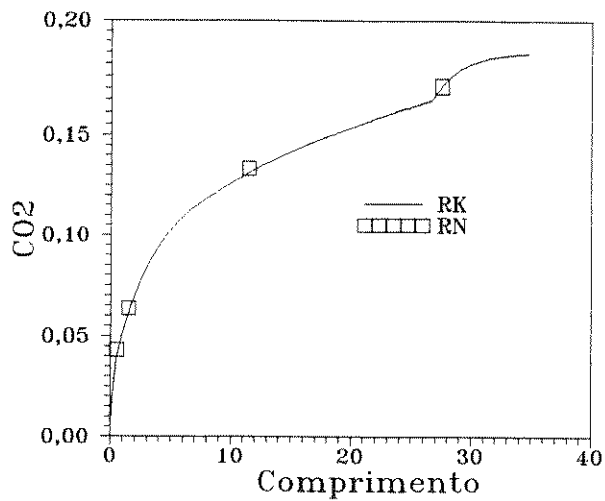


Figura 6.91: Perfil de dióxido de carbono

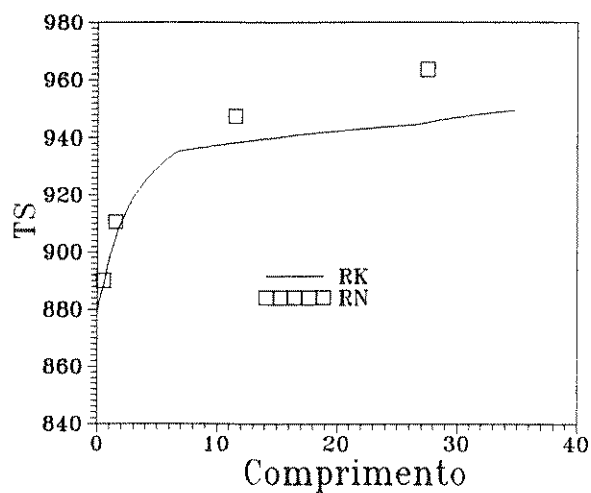


Figura 6.92: Perfil de temperatura

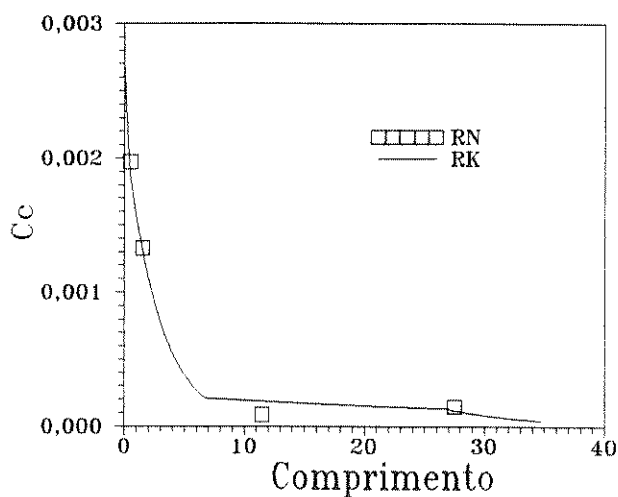


Figura 6.93: Perfil de carbono para condição I

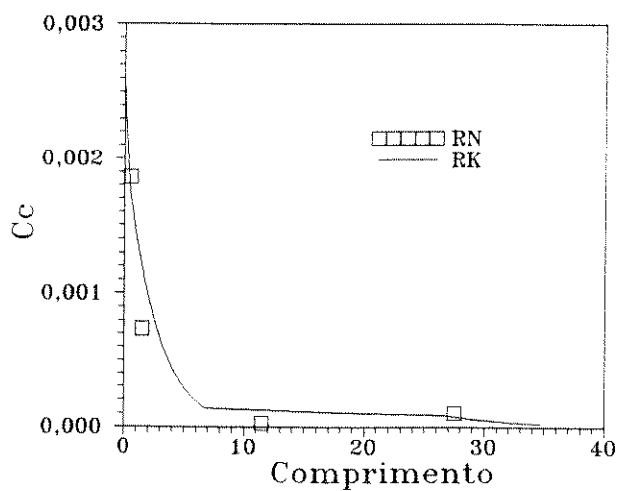


Figura 6.94: Perfil de carbono para condição 2

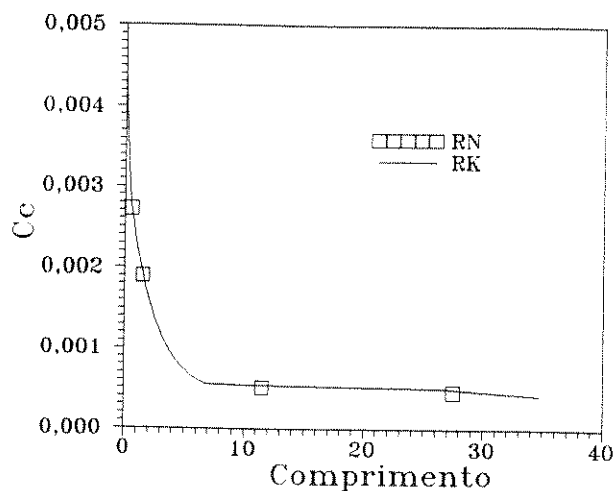


Figura 6.95: Perfil de carbono para condição 22

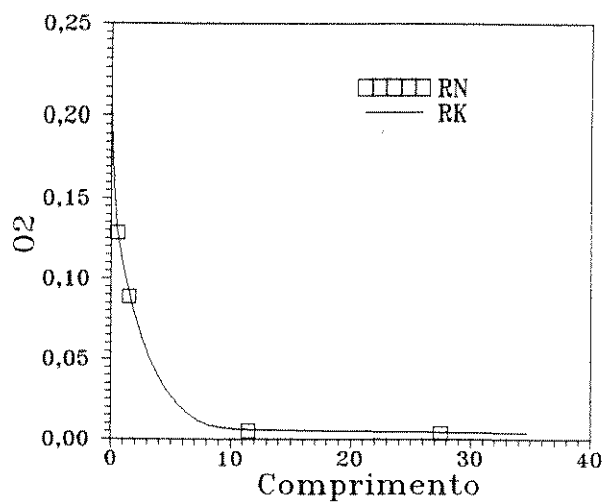


Figura 6.96: Perfil de oxigênio para condição 22

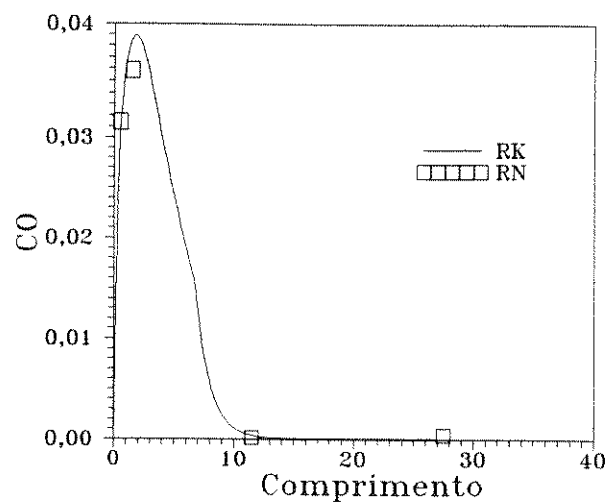


Figura 6.97: Perfil de CO para condição 22

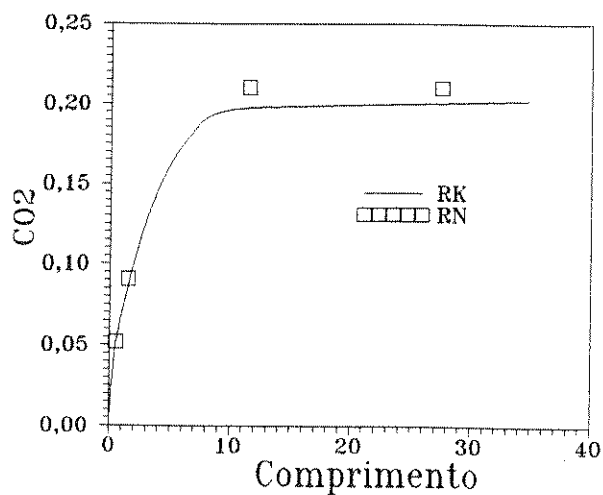
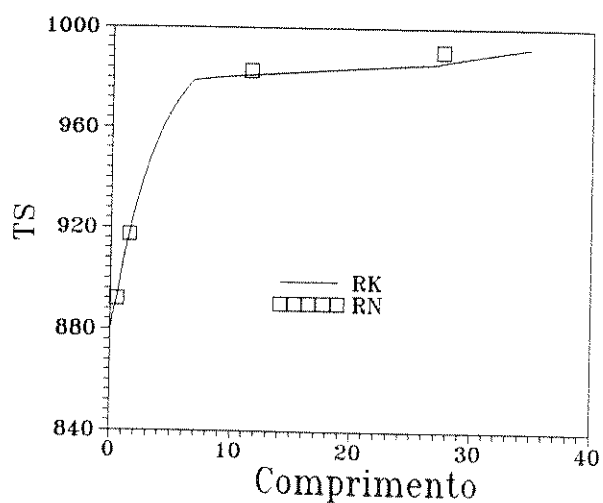
Figura 6.98: Perfil de CO₂ para condição 22

Figura 6.99: Perfil de temperatura para condição 22

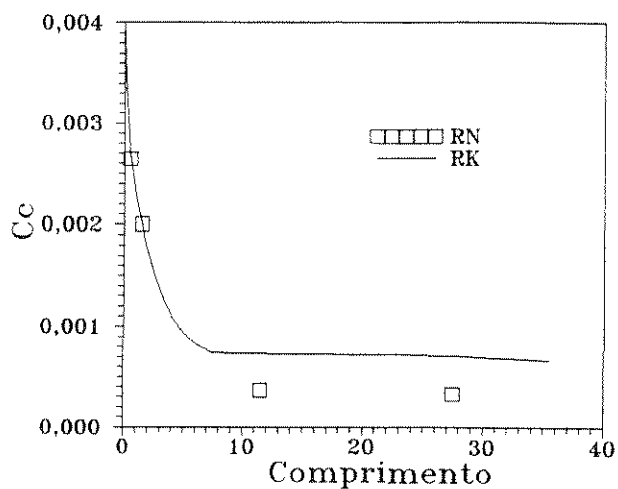


Figura 6.100: Perfil de carbono para condição 23

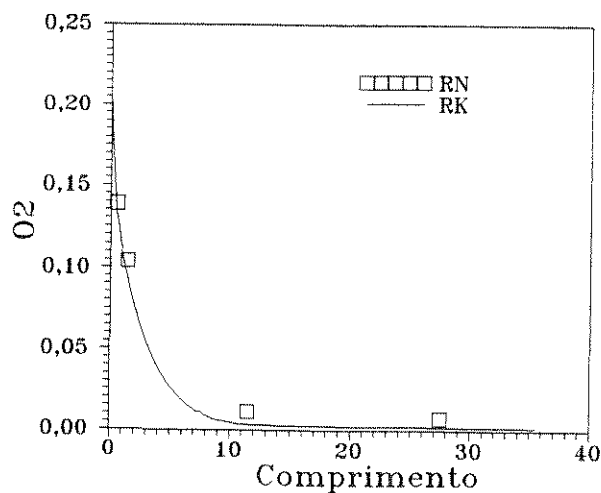


Figura 6.101: Perfil de oxigênio para condição 23

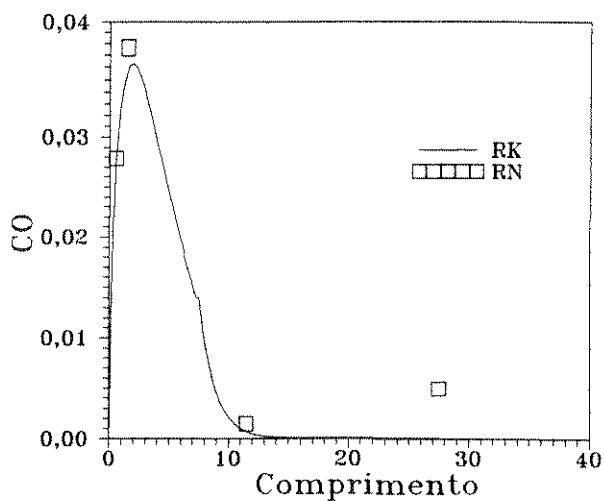


Figura 6.102: Perfil de CO para condição 23

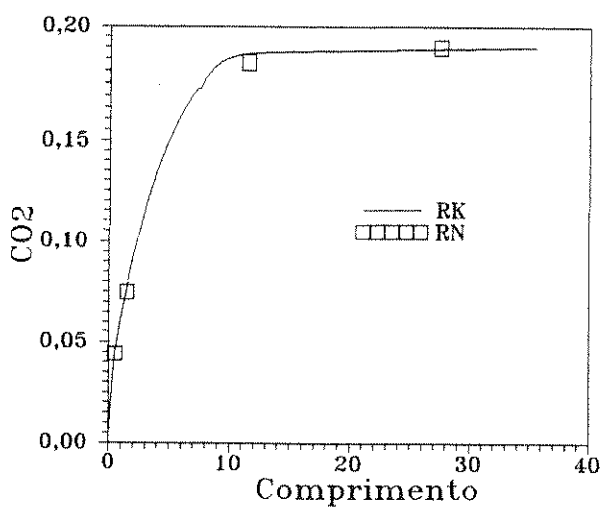
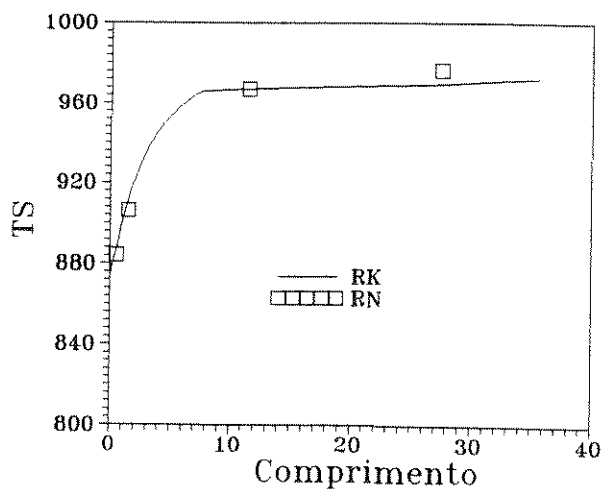
Figura 6.103: Perfil de CO_2 para condição 23

Figura 6.104: Perfil de temperatura para condição 23

Observou-se dos treinamentos de redes neurais desenvolvidos neste trabalho, que a necessidade de treinar a rede em diversas posições ao longo dos reatores, a fim de obter perfis de concentração e temperatura, é um fator que consome um tempo de processamento computacional muito grande, pois o treinamento em cada uma das coordenadas axiais consideradas pode demorar várias horas em PC 586, 100MHz.

Além disto, após o treinamento da rede, necessita-se guardar vários conjuntos de pesos e *bias* (um conjunto para cada posição do leito treinada), a fim de simular o comportamento dos regeneradores. Baseado nisto, foi proposta uma rede neural que considera a posição axial de treinamento como um neurônio da camada *input*. Isto faria com que somente um conjunto de pesos e *bias* fosse necessário para a simulação do sistema de regeneração. O estudo sobre a viabilidade desta proposta é assunto da próxima secção.

6.4.3 - Redes Neurais considerando a posição axial como neurônio *input*

A obtenção de um único conjunto de pesos e *bias* para predizer o comportamento do sistema de regeneração seria um fator que simplificaria o processo de simulação. Entretanto, questiona-se se apenas um neurônio a mais na camada *input* seria capaz de predizer perfis de concentração e temperaturas ao longo do leito.

Várias tentativas foram feitas, a fim de se conseguir este conjunto único de pesos e *bias*. Inicialmente, foi utilizada a rede neural de projeto. Quando esta rede era treinada, eram utilizados 25 conjuntos de dados entrada-saída (Tabela 6.2), e o treinamento era efetuado em 10 posições diferentes ao longo dos leitos.

O procedimento adotado foi considerar como conjunto de dados de treinamento os 25 conjuntos entrada-saída para todas as posições de treinamento. Desta forma, o conjunto de dados de treinamento para esta rede genérica era constituído por 250 conjuntos de dados. Apesar do número de dados ser bastante elevado, este procedimento foi considerado pois desejava-se comparar os resultados desta rede genérica com aqueles obtidos da rede neural de projeto desenvolvido na secção 6.4.1, e nenhuma informação em relação às condições de treinamento apresentadas à rede deveriam ser perdidas. Em relação à estrutura da rede, um neurônio a mais foi considerado na camada *input*. Isto permitiu que a coordenada axial fosse considerada como *input*.

Quando esta rede neural de projeto genérica começou a ser treinada, a velocidade em cada uma das iterações ficou extremamente lenta, em função da grande quantidade de conjuntos de treinamento. Além disto, o número de iterações necessárias para o treinamento da rede é muito elevado. Após mais de 200.000 iterações, chega-se a um erro de 0.17, consumindo um tempo de processamento de mais de 90 horas, em PC 586, 100MHz. Como o erro diminui exponencialmente com o número de iterações, o tempo de processamento que seria gasto até se atingir o erro permitido seria inconveniente para aplicações práticas. Portanto, concluiu-se que o treinamento para este tipo de rede era inviável.

Uma outra tentativa foi feita, utilizando desta vez, uma rede neural de processo. Foi adotada inicialmente a estrutura de rede que considera as propriedades do catalisador (ρ_s e Cps) como neurônios da camada *input*. Como pode ser visto anteriormente, este tipo de rede foi treinada para 6 pontos ao longo do comprimento, usando 13 conjuntos de dados de treinamento. Na rede neural de processo genérica foram considerados todos estes conjuntos de dados entrada-saída para cada uma das posições axiais, o que totalizou 78 conjuntos de dados de treinamento. Novamente, observou-se que o tempo de processamento gasto seria muito alto, e o treinamento inviável. Alguns dados do conjunto de treinamento foram desconsiderados a fim de tentar agilizar a convergência, entretanto esta tentativa também não viabilizou o treinamento da rede neural.

Um último teste foi realizado, considerando a rede neural de processo da secção anterior, onde assume-se que as características do catalisador (ρ_s e Cps) se mantêm constantes. O conjunto de dados de treinamento foi simplificado, de forma a só considerar 27 conjuntos de dados entrada-saída. Apenas alguns conjuntos de treinamento, apresentados na Tabela 6.12, são considerados, e para cada um deles, assume-se somente três posições axiais. As posições da coordenada axial e as condições de treinamento consideradas podem ser vistas na Tabela 6.14.

Tabela 6.14: Condições de treinamento para a rede neural de processo genérica.

Condição	Posição (m)		
	0.5	5.5	11.5
oxidação parcial	0.5	5.5	11.5
oxidação total	27.5	0.5	5.5
condição 4	11.5	27.5	0.5
condição 5	5.5	11.5	27.5
condição 10	0.5	5.5	11.5
condição 11	27.5	0.5	5.5
condição 12	11.5	27.5	0.5
condição 6	5.5	11.5	27.5
condição 7	0.5	5.5	11.5

O treinamento foi realizado, e a convergência foi obtida após 151119 iterações, o que correspondeu a aproximadamente 6 horas de processamento na mesma máquina referenciada anteriormente. As predições obtidas da rede neural de processo genérica, para a condição de treinamento de oxidação parcial, podem ser vistas nas Figuras 6.105 à 6.109. O mesmo comportamento foi observado para condições teste ou de não treinamento.

Observa-se que os resultados se comportam como se a rede ainda não estivesse treinada. Um comportamento semelhante foi observado na secção 6.3, para o treinamento de uma rede de caso estudo. Após a etapa de treinamento, o conjunto de pesos e bias gerado é tal, que independente do conjunto de condições fornecido à rede (com diferenças nas posições axiais), os resultados são sempre os mesmos.

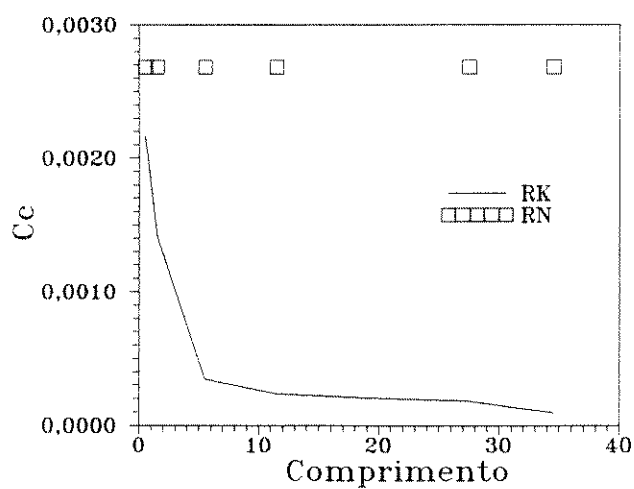


Figura 6.105: Perfil de carbono

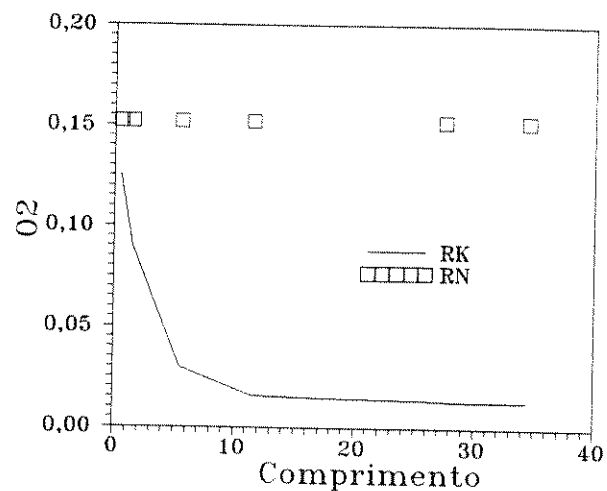


Figura 6.106: Perfil de oxigênio

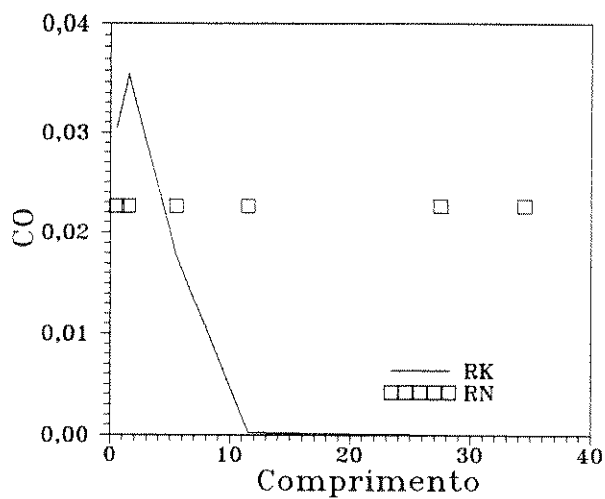


Figura 6.107: Perfil de monóxido de carbono

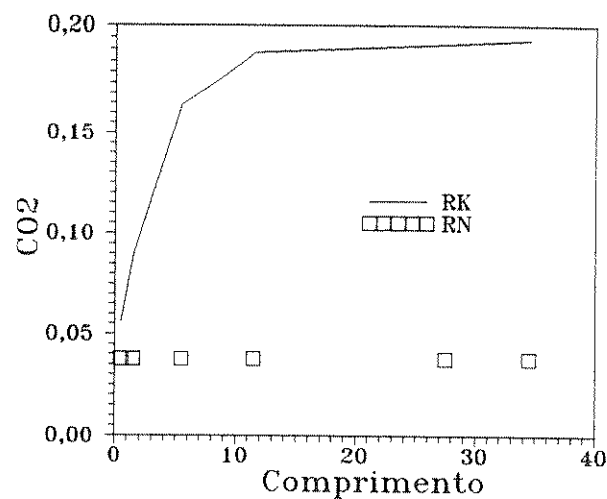


Figura 6.108: Perfil de dióxido de carbono

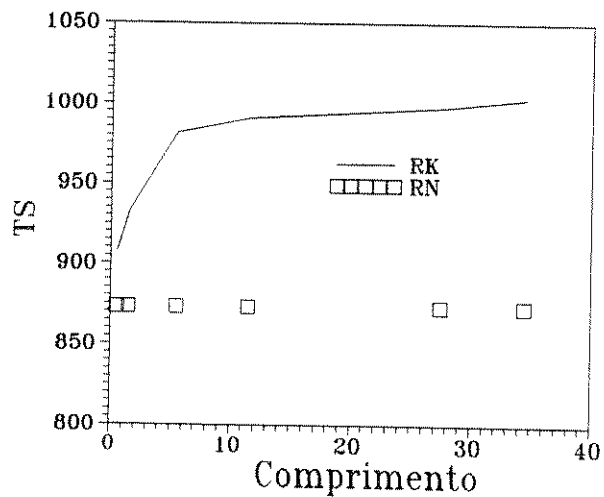


Figura 6.109: Perfil de temperatura do sólido

O erro permitido no critério de convergência é o mesmo considerado em todos os treinamentos efetuados neste capítulo. A utilização de um erro permitido menor inviabilizaria o processo de treinamento deste tipo de rede, pois o tempo de processamento despendido seria muito grande. Além do mais, a diminuição no erro permitido não garante que se tenha bons resultados, pois a má qualidade nas predições pode ser devido a outros fatores.

Um dos fatores, que pode ser responsável por esta insensibilidade a variações nos dados de entrada, pode ser a inadequação do conjunto de dados de treinamento. Observou-se que quando uma rede neural de processo era treinada para uma dada posição específica do leito, resultados inexatos eram conseguidos se um conjunto com 13 dados de treinamento era apresentado à rede. Para esta rede neural de processo genérica, foram fornecidos 27 dados entrada-saída. Como deseja-se que a rede seja capaz de fornecer valores de 6 propriedades do leito, para várias posições axiais dos reatores, conclui-se que 27 conjuntos de dados de treinamento é uma quantidade insuficiente de dados, o que torna a rede incapaz de simular resultados coerentes.

Neste sentido, existe um problema difícil de solucionar, pois se muitos dados de treinamento forem fornecidos, aumenta a possibilidade de se obter uma rede com melhor grau de predição, mais em contrapartida, o tempo de processamento para a fase de treinamento se torna absurdo, o que torna o processo inviável. Por outro lado, se poucos dados de treinamento forem fornecidos, o treinamento é possível, porém a qualidade de predição da rede neural é baixa.

A utilização de uma rede neural, capaz de gerar perfis de propriedades utilizando apenas um único conjunto de dados de pesos e bias, pode ser eficiente em casos onde se tenha uma estrutura simplificada na rede, com poucos neurônios na camada *input*, *hidden* e principalmente na camada *output*.

Para o sistema de regeneração de partículas que está sendo simulado, a melhor forma de se obter predições de perfis de concentração e temperatura é através do treinamento da rede nas diversas posições do leito. A boa qualidade nas predições obtidas compensam a inconveniência de se ter vários conjuntos de pesos e bias.

Em todos os treinamentos efetuados até agora neste capítulo, foram adotadas redes neurais de retropropagação, onde todas as variáveis do sistema (temperatura do gás, sólido, e concentrações do carbono, oxigênio, CO e CO₂) eram determinadas via redes neurais. Na próxima secção, será utilizado um modelo híbrido com redes neurais para a simulação da unidade de regeneração, onde apenas as temperaturas serão obtidas através do treinamento de redes.

6.5 - Modelo Híbrido com Redes Neurais para simulação do sistema de regeneração

Um modelo híbrido com redes neurais combina modelos determinísticos com redes neurais, que são usadas para estimar parâmetros do processo que são difíceis de se obter

através da modelagem. Uma representação esquemática de um modelo híbrido com redes neurais é mostrado na Figura 6.110.

A rede neural recebe como entrada as variáveis do processo e provê uma estimativa de valores de parâmetros atuais. A saída da rede serve como entrada para o modelo determinístico, que gera como saída, valores de variáveis do processo que serão usados novamente como entrada da rede neural, na próxima sequência de cálculos.

Foi observado nos Capítulos 3 e 4, que quando a modelagem heterogênea era usada, as equações de balanço de energia geradas apresentavam dois parâmetros de difícil quantificação, sendo necessário ajustá-los. Nesta secção, a modelagem do sistema de regeneração é feita usando modelos determinísticos para representar as equações de balanço de massa.

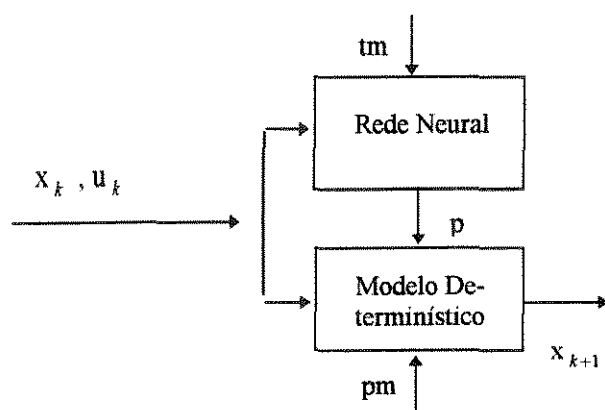


Figura 6.110: Estrutura de um modelo híbrido com rede neural.

Utiliza-se as equações do modelo *grid* heterogêneo, para representar o reator de leito fluidizado, e as equações do modelo PFR heterogêneo, para representar o *riser* e *free-board*. As equações de balanço de energia destes modelos não serão usadas. Em vez disso, utiliza-se redes neurais para a determinação dos perfis de temperatura do gás e sólido. Este procedimento elimina o problema de ajustes de parâmetros do modelo.

O modelo genérico híbrido com redes neurais apresentado na Figura 6.110 pode ser definido especificamente para a modelagem do sistema de regeneração. A variável x representa as concentrações de alimentação dos componentes e a variável u representa as temperaturas de entrada. O termo tm representa parâmetros que não serão usados no balanço de massa, mas sim, somente no balanço de energia.

A rede neural recebe como entrada os valores de x , u e tm e gera como saída as temperaturas do sólido e gás a uma determinada posição do leito, onde foi feito o treinamento. Se o treinamento fosse feito nas mesmas posições em que foi feito o treinamento da rede de retropropagação (secção 6.4), esta posição seria em $x=0.5m$. Estas temperaturas são representadas pelo parâmetro p na Figura 6.110.

As equações de balanço de massa são então resolvidas através de algum método numérico, no caso, o método de colocação ortogonal. Os valores de concentração e temperaturas iniciais são lidos, assim como parâmetros usados no balanço de massa, este último representado pela variável pm na Figura 6.110. São lidos também os valores de temperatura gerados pela rede (variável p). As concentrações dos componentes à altura da primeira posição de treinamento são calculadas.

As concentrações e temperaturas desta posição axial servem agora como entrada para a rede neural e para o modelo determinístico, que geram respectivamente as temperaturas e concentrações para a segunda posição de treinamento, e assim sucessivamente até atingir o final do sistema de regeneração.

Um método numérico adequado deve ser adotado para a resolução das equações de balanço de massa. Na rede neural de retropropagação, o método de Runge-Kutta foi adotado para gerar os perfis de temperatura e concentração que são usados no conjunto entrada-saída de treinamento. O método de Colocação também poderia ser usado, sendo igualmente eficientes em relação ao treinamento da rede.

Para o caso da rede neural híbrida, a situação é diferente. No método de Runge-Kutta as equações de balanço de massa devem ser resolvidas a cada passo de integração, e portanto a rede neural também deve ser treinada a cada incremento. No caso do método de Colocação Ortogonal, as equações de balanço são resolvidas apenas nos pontos de colocação, e a rede neural precisa ser treinada poucas vezes. Isto representa uma grande economia no esforço computacional. Neste trabalho, utiliza-se o método de Colocação Ortogonal para a resolução das equações de balanço de massa do modelo determinístico.

Para o caso da rede neural de retropropagação apresentada na seção 6.4, as concentrações e temperaturas desejadas (de saída) dos exemplos de treinamentos eram obtidas via simulação de um modelo determinístico. No treinamento da rede para o modelo híbrido, só necessito conhecer os perfis de temperatura ao longo do leito, e se estes forem determinados através de dados experimentais, a simulação via modelos determinísticos não seria necessária para a geração dos conjuntos de dados de treinamento.

Como visto no Capítulo 4, as temperaturas no sistema de regeneração estão sendo medidas em três posições ao longo dos reatores. A Figura 6.111 mostra um perfil de temperatura obtido da simulação de modelos determinísticos, onde os símbolos representam as posições onde existem termopares. Um ajuste inicial das temperaturas nestas três posições mostra uma pequena divergência nos resultados, na região do leito fluidizado. Se fosse disponível mais um ponto de leitura, o que é viável do ponto de vista industrial, seria possível ajustar uma curva que praticamente coincide com o perfil de simulação.

A Figura 6.112 ajusta a curva usando uma equação para os dois primeiros valores de leitura e temperatura de entrada, e outra curva para as duas últimas temperaturas. Observa-se que os resultados ficam bastante próximos. Portanto, a utilização de modelos híbridos associando modelos determinísticos com redes neurais, apresenta uma solução bastante pragmática para a simulação do sistema de regeneração.

Na próxima secção, a estrutura da rede neural usada para predizer perfis de temperatura será definida, e na secção 6.5.2, será desenvolvida uma metodologia para a obtenção simultânea dos perfis de concentração, via modelos determinísticos e perfis de temperatura, via redes neurais.

6.5.1 - Estrutura da Rede Neural

Deve-se determinar a estrutura da rede neural, com a definição dos neurônios da camada *input*, *output* e *hidden*. Foi considerada, no modelo híbrido com redes neurais, uma rede neural de projeto. Esta rede será mais simplificada que a rede neural de retropropagação de projeto (desenvolvida na secção 6.4) pois parâmetros, como condições de operações e geometria do sistema, usados no balanço de massa, não são usados como entrada para o treinamento da rede. Esta hipótese é feita, pois assume-se que o efeito destes parâmetros já estejam sendo levados em consideração, uma vez que são utilizados nas equações de balanço dos modelos determinísticos. Os neurônios da camada *input* são:

- 1) Concentração de Carbono
- 2) Concentração de Hidrogênio
- 3) Concentração de Oxigênio
- 4) Concentração de Monóxido de Carbono
- 5) Concentração de Dióxido de Carbono
- 6) Concentração de Água
- 7) Temperatura do sólido
- 8) Temperatura do gás
- 9) Calor específico do sólido
- 10) Vazão mássica do gás
- 11) Altura do reator de leito fluidizado
- 12) Altura do *riser*
- 13) Altura do *freeboard*
- 14) Diâmetro do reator de leito fluidizado
- 15) Diâmetro do *riser*
- 16) Diâmetro do *freeboard*

Existem 16 neurônios na camada *input*. As concentrações dos componentes e temperaturas correspondem a condições de entrada da secção onde o treinamento está sendo feito. Quando o reator de leito fluidizado está sendo considerado, a concentração dos gases representa uma média entre as concentrações na fase bolha e emulsão. Em relação a camada *hidden*, considera-se que existam 10 neurônios.

Os *outputs* da rede são as temperaturas da fase sólida e gasosa nos pontos de colocação. Para exemplificar, considere que o treinamento de uma rede neural, para simular o comportamento do *riser*, esteja sendo feito. Se forem considerados 3 pontos de colocação internos, então existirão 8 neurônios na camada *output*. Três deles representam as temperaturas do sólido nos pontos de colocação interno, outros 3, representam as temperaturas da

fase gasosa, também nos pontos de colocação interno. O sétimo e oitavo neurônio representarão as temperaturas da partícula e da fase gasosa respectivamente à saída do *riser*.

Observa-se que para 20 metros de reator, somente um treinamento na rede deve ser feito, mostrando a superioridade do método de Colocação Ortogonal frente ao método de Runge-Kutta na simulação via modelos híbridos com rede neural.

Esta idéia, de calcular as temperaturas ao longo de 4 posições axiais do leito, pode ser estendida para um modelo híbrido com redes neurais, que usa Runge-Kutta para resolução dos balanços de massa. Se forem considerados as saídas da rede como sendo as temperaturas do gás e sólido nas posições h , $2h$, $3h$, ..., nh , onde h é o tamanho do passo de integração, o número de vezes que a rede deve ser treinada diminui em n vezes.

Entretanto, n não deve ser muito grande, pois como visto anteriormente, uma grande quantidade de neurônios torna a fase de treinamento muito lenta. Se fosse considerado passo de integração (h) igual a 0.1, seriam necessários 400 neurônios na camada *output* ($n=200$) para poder fazer um único treinamento no *riser*. Se uma quantidade menor de neurônios for considerada, então deve-se dividir o *riser* em secções e treinar separadamente cada uma delas.

Mesmo usando este procedimento, o número de treinamentos necessários quando o método de Colocação Ortogonal é considerado é menor.

No treinamento de redes neurais de retropropagação de projeto, foi observado que era necessário fazer uma aproximação para fixar as condições à $x=34.5\text{m}$ (utilizadas como saídas do conjunto de dados de treinamento), se o somatório das 3 alturas dos reatores de uma determinada condição de treinamento era inferior a este valor. Neste caso, assumia-se que as condições à saída do sistema de regeneração eram iguais às condições em $x=34.5\text{m}$. Uma outra vantagem do método do Colocação Ortogonal, é que não é necessário fazer nenhuma aproximação para fixar as temperatura em $x = 34.5\text{m}$. As temperaturas são determinadas sempre nos pontos de colocação, independentes de onde estes pontos estejam em relação à coordenada axial.

Na próxima secção, aplica-se o modelo híbrido com redes neurais para a simulação do sistema de regeneração.

6.5.2 - Aplicação do Modelo Híbrido com Redes Neurais na simulação do sistema de regeneração.

O treinamento da rede neural será feito em 9 secções do sistema de regeneração, gerando 9 conjuntos de pesos e bias. É feito um treinamento no *riser*, um no *freeboard*, um na zona de mistura perfeita e 6 na região de bolhas do leito fluidizado (treinamento a cada metro da região de bolhas).

Os conjuntos entrada-saída de treinamentos são gerados de forma análoga ao que foi feito para a rede neural de retropropagação de projeto. Considera-se as duas condições de

operação fornecidas pela Petrobrás, e faz-se alterações em cada uma das entradas separadamente.

As condições de operação padrão são apresentadas na Tabela 6.3. A Tabela 6.15 mostra os demais conjuntos de treinamento, com as alterações feitas nos parâmetros em relação à condição padrão.

Na fase de aprendizado, fez-se o escalonamento dos valores do conjunto de treinamento entrada-saída entre 0 e 1. Os valores considerados máximos e mínimos para cada parâmetro muda conforme a região do reator considerada.

O treinamento da rede é feito, gerando as temperaturas do gás e sólido nos pontos de colocação, para diversas condições de operação desejadas. Utilizando estes valores, o sistema de equações de balanço de massa é resolvido, pelo método de Colocação Ortogonal. Este procedimento gera perfis de temperatura e concentração ao longo dos reatores. Os resultados obtidos do modelo híbrido com redes neurais são comparados com os perfis de temperatura e concentração obtidos do modelo determinístico desenvolvido no Capítulo 5.

Tabela 6.15 - Conjunto de dados entrada-saída de treinamento

Conjunto entrada/saída	condição	alteração
3	oxidação parcial	$C_c = 0.0072$
4	oxidação parcial	$O_2 = 0.0210036$
5	oxidação parcial	$CO = 0.0000457$
6	oxidação parcial	$CO_2 = 0.0005484$
7	oxidação parcial	$H_2O = 0.0028308$
8	oxidação parcial	$T_s = 900$
9	oxidação parcial	$P = 2.872$
10	oxidação parcial	$F_{srec} = 280$
11	oxidação parcial	$VAZM = 31.3$
12	oxidação parcial	$F_{se} = 250$
13	oxidação parcial	$T_g = 525$
14	oxidação total	$VAZM = 32.08$
15	oxidação total	$F_{srec} = 125.8$
16	oxidação total	$F_{se} = 380.5$
17	oxidação total	$Dr_{lf} = 4.88$
18	oxidação total	$\rho_s = 1232$
19	oxidação total	$C_{ps} = 0.804$
20	oxidação total	$Dr = 3.0$
21	oxidação total	$D_d = 6$
22	oxidação total	$Hr_{lf} = 7.5$
23	oxidação total	$Hr = 24$
24	oxidação total	$Hr_{lf} = 5.5$
25	oxidação total	$H_d = 5.4$

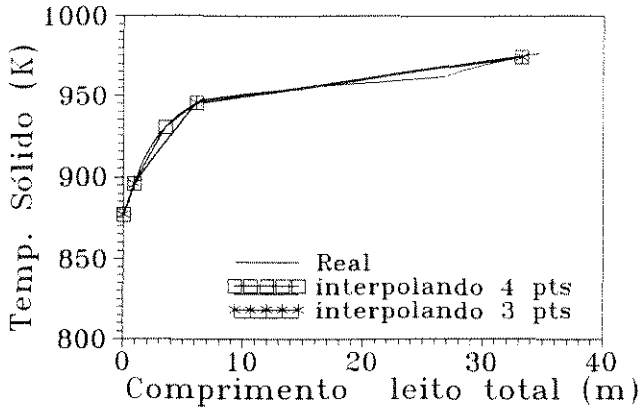


Figura 6.111: Ajuste de dados industriais

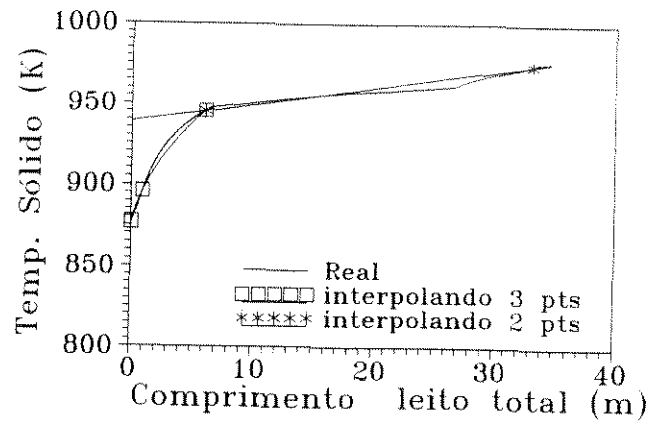


Figura 6.112: Ajuste de dados industriais

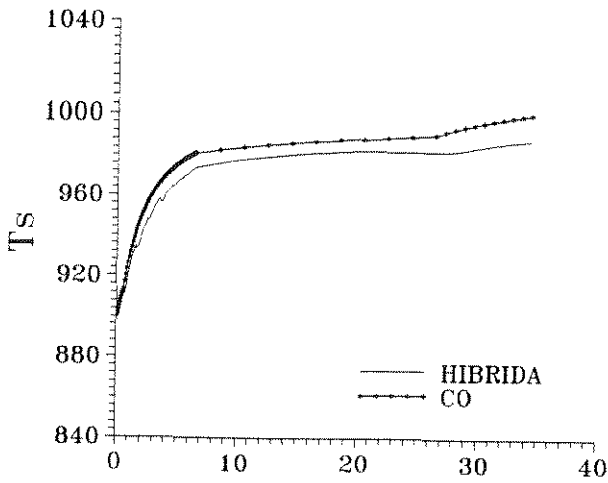


Figura 6.113: Perfil de temperatura do sólido

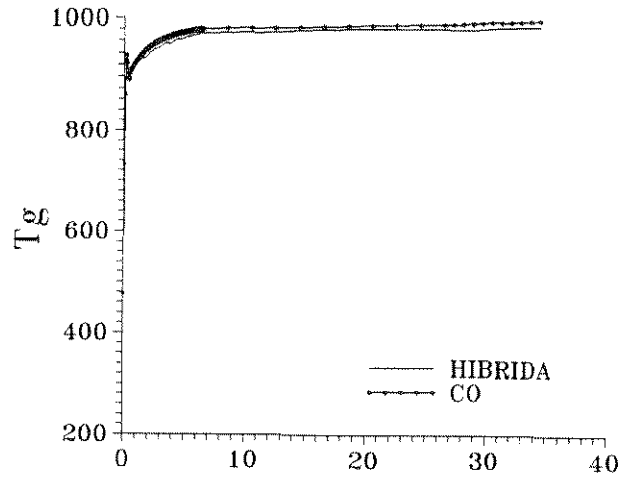


Figura 6.114: Perfil de temperatura do gás

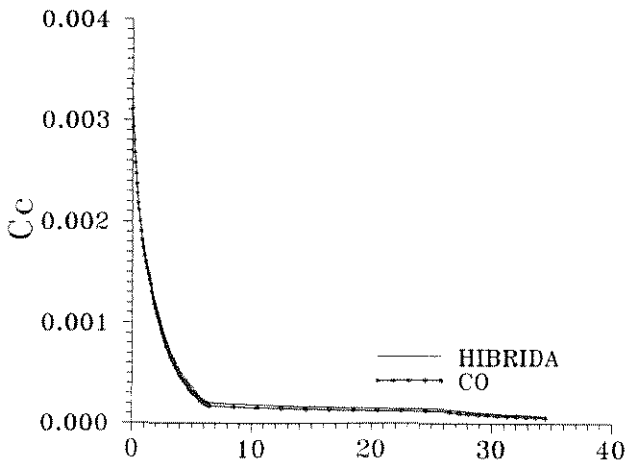


Figura 6.115: Perfil de carbono

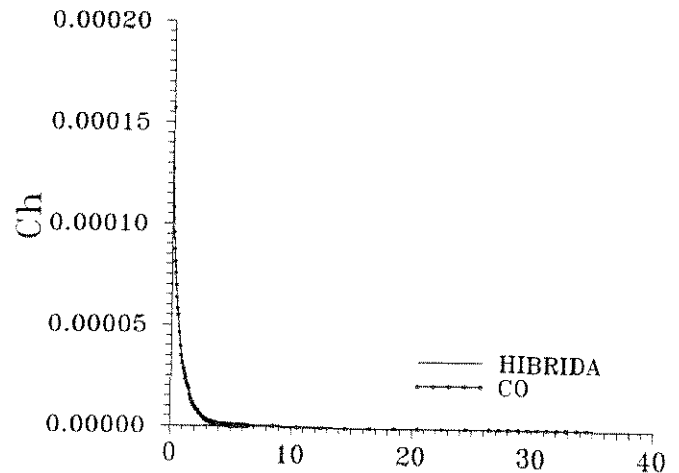


Figura 6.116: Perfil de hidrogênio

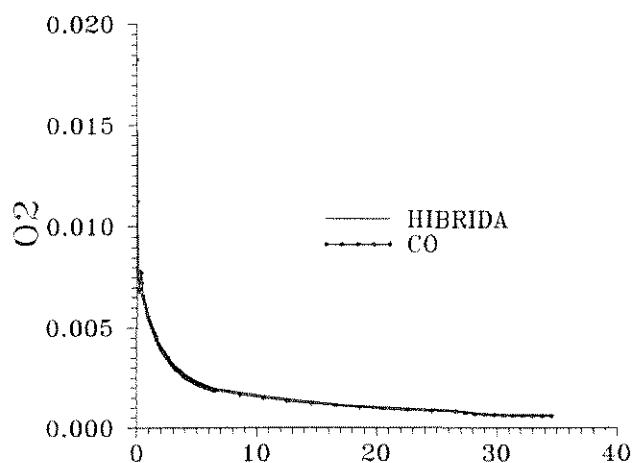


Figura 6.117: Perfil de oxigênio

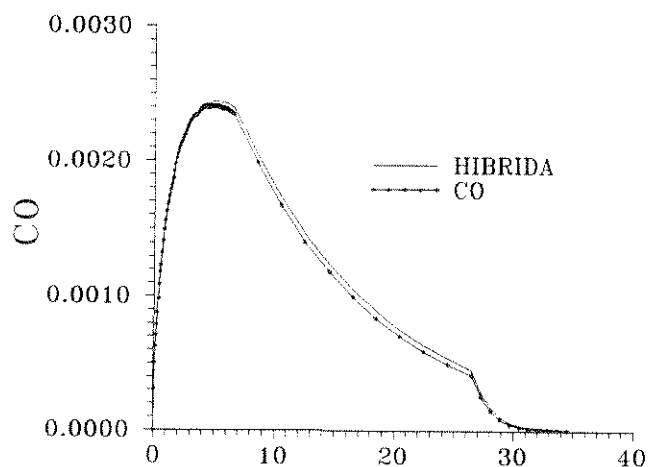


Figura 6.118: Perfil de monóxido de carbono

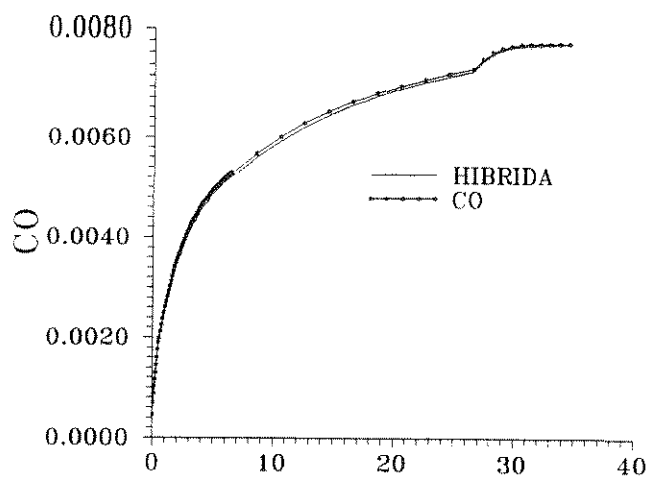


Figura 6.119: Perfil de dióxido de carbono

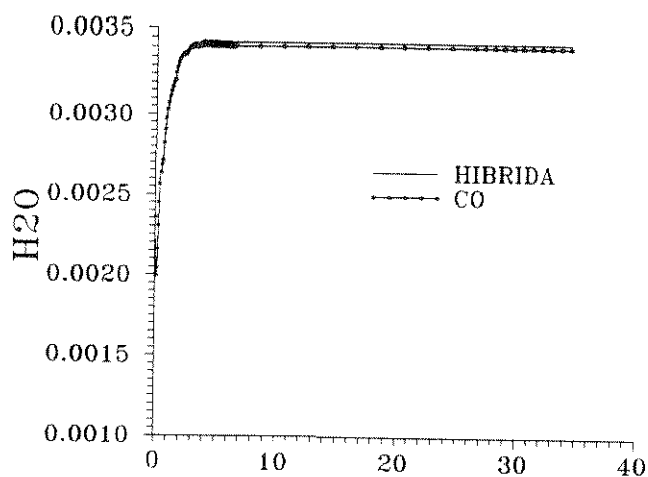


Figura 6.120: Perfil de água

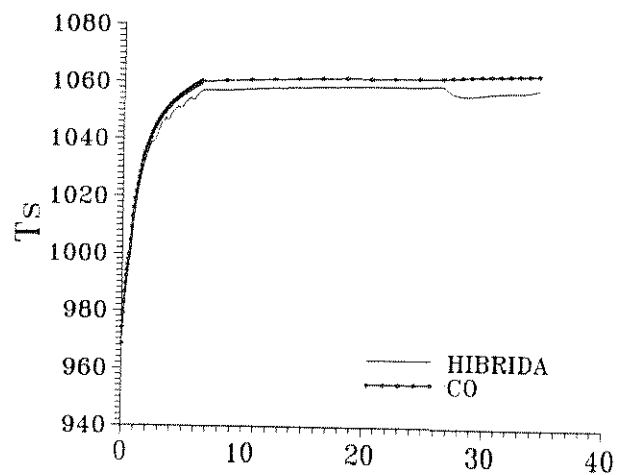


Figura 6.121: Perfil de temperatura do sólido

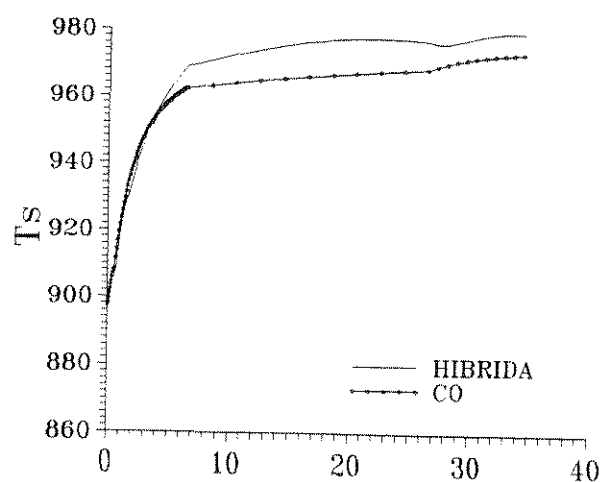


Figura 6.122: Perfil de temperatura do sólido

As Figuras 6.113 à 6.120 mostram perfis de temperatura e concentração obtidos para o caso da condição de operação padrão de oxidação parcial. Observa-se que os perfis de concentração são praticamente coincidentes, estando as maiores divergências nas curvas de temperatura. À entrada do reator, as reações químicas ocorrem mais rapidamente. Como no início do leito, as temperaturas não divergem muito, os perfis de concentração não são muito afetados.

As diferenças entre os perfis de temperatura são devidas ao acúmulo de erros. Durante a simulação, a partir da segunda secção do reator, as entradas da rede neural não correspondem mais aos valores reais. Este erro vai aumentando conforme as outras secções vão sendo simuladas.

No processo de acúmulo dos erros, foi observado que os maiores desvios nas temperaturas determinadas por redes neurais, são devido aos desvios das entradas de temperatura e não de concentração, provando mais uma vez que o sistema físico é mais sensível a temperatura que a concentração.

Uma vez que as maiores divergências acontecem nos perfis de temperatura, as Figuras 6.121 e 6.122 mostram apenas as curvas de temperatura do sólido para duas condições de operação diferentes. Os demais perfis de concentração ficam praticamente coincidentes.

6.6 Conclusões

Neste capítulo, foram aplicadas redes neurais de retropropagação e modelos híbridos com redes neurais, a fim de simular o sistema de regeneração. As variáveis preditas são as concentrações de carbono, oxigênio, CO e CO₂, e as temperaturas do gás e sólido para diversas posições axiais ao longo dos três vasos de reação.

Durante a simulação via redes neurais de retropropagação, foram feitos estudos a fim de verificar o efeito da estrutura da rede e do método de otimização, na velocidade de treinamento e na precisão das predições.

Observou-se que o método Gradiente Conjugado, que leva em conta o termo do momento, é superior ao método Gradiente. Quando se utiliza o primeiro método, a convergência durante a fase de treinamento é muito mais rápida, e a precisão nos resultados, para as duas situações consideradas, é semelhante.

Foi feito também um estudo para verificar o efeito da taxa de aprendizagem e do termo do momento. Observou-se que quanto maior η e α , mais rapidamente atinge-se o mínimo erro permitido. No caso do treinamento da rede de projeto de retropropagação à posição $x = 0.5$ m, observou-se que era possível a utilização de valores elevados de η e α , sem que houvesse problemas de oscilações ou menos precisão nos resultados. Em alguns outros treinamentos efetuados durante o decorrer deste capítulo, foi observado que o uso de

valores elevados de η e α , fazia com que oscilações ocorressem. Este fato foi especialmente observado para as redes neurais que consideravam as posições axiais como neurônios da camada *input*.

Estudou-se também o efeito do número de neurônios da camada *hidden* na eficiência das redes neurais. Observou-se que não existe uma relação direta entre a quantidade de neurônios e velocidade de convergência. Em relação à qualidade de predição, notou-se que para todos os casos estudados, a qualidade era semelhante. Uma rede neural complexa, com grande quantidade de neurônios pode gerar *overfitting* nos dados. Por outro lado, um número muito pequeno de neurônios pode fazer com que a rede seja pouco flexível. Desta forma, concluiu-se que para a rede neural de projeto, 10 neurônios na camada intermediária parece ser uma quantidade adequada, enquanto são adotados 5 neurônios para a rede neural de processo. O número de neurônios no *hidden* é diminuído no caso da rede de processo, pois a quantidade de neurônios na camada *input* é menor neste tipo de rede. Foi observado, que para redes de processo, os resultados mantêm o mesmo grau de precisão se 10 neurônios forem considerados.

Mesmo que um parâmetro afete grandemente os perfis de concentração e temperatura, como é o caso da porosidade do leito; se este parâmetro não é medido diretamente, e pode ser obtido através de correlações, então é conveniente não o considerar como um neurônio da camada *input*. Geralmente, a correlação utiliza variáveis que já estão sendo consideradas como neurônios da camada *input*. Além disto tem-se mais dois inconvenientes; O primeiro é que a estrutura da rede neural acaba ficando muito mais complexa, devido a maior quantidade de unidades consideradas, e em segundo lugar, pode-se ter o problema de imprecisão nas predições, devido às margens de erro que existem nos cálculos por correlações.

Observou-se que o tipo de conjunto de treinamento apresentado à rede neural tem grande influência na qualidade das predições. Durante o treinamento da rede neural de retropropagação de projeto, dois tipos de conjuntos de treinamento foram considerados. Inicialmente, considera-se que os dados entrada-saída correspondam as condições padrão de oxidação parcial e total, e as condições geradas via variações isoladas em cada um dos parâmetros da entrada. Num segundo procedimento, as duas condições padrão foram novamente consideradas, porém desta vez, os demais conjuntos de treinamento foram obtidos assumindo variações simultâneas em todos os parâmetros em relação à condição padrão. Foi observado, que para a maior parte dos casos, predições melhores são obtidas quando o primeiro procedimento é adotado. Nota-se entretanto que, para algumas condições teste, onde altera-se todos os parâmetros em relação à condição padrão, predições mais precisas são obtidas quando o segundo tipo de conjunto de treinamento é adotado. Observou-se também que, nos dois casos considerados, resultados mais próximos dos valores desejados são conseguidos quando condições de treinamento são usadas. Concluiu-se que, um conjunto de treinamento ideal talvez fosse aquele que levasse em consideração os dois tipos de dados entrada-saída testados. Este novo tipo de conjunto de treinamento idealizado foi adotado no treinamento de uma rede neural de processo.

Duas redes neurais de processo foram consideradas. Inicialmente considerou-se que as dimensões dos equipamentos e frações molares dos gases de combustão se mantinham

invariáveis, e em seguida, assumiu-se que também as propriedades dos catalisadores (massa específica e calor específico) eram fixas. As redes de processo são mais restritas, uma vez que assume-se que vários parâmetros de projeto se mantêm constante, entretanto, elas tem a vantagem de gerar uma estrutura de rede muito mais simplificada, com um número muito menor de pesos e bias, o que agiliza a fase de treinamento.

No primeiro tipo de rede de processo considerado, assumiu-se um número pequeno de conjunto de dados de treinamento (13 dados entrada-saída). Os resultados preditos não apresentaram uma boa qualidade, mostrando que o treinamento não é eficiente se poucos exemplos são apresentados à rede. Na segunda rede de processo considerada, assumiu-se um conjunto de treinamento com 27 conjuntos de dados. Além disto, os dados entrada-saída levavam em consideração alteração isoladas e simultâneas nos parâmetros, em relação à condição padrão. Observou-se, que para este caso, obteve-se os melhores resultados de predição, principalmente em relação às condições teste, mostrando a importância de se escolher um conjunto de treinamento adequado.

No processo de simulação via rede neural, os perfis de concentração e temperatura eram obtidos através de treinamentos ao longo de diversas posições ao longo do leito. Isto faz com que sejam gerados vários conjuntos de pesos e bias. Tentou-se obter um único conjunto de pesos e bias, capaz de simular as condições ao longo de todo o sistema de regeneração, através da utilização da variável coordenada axial como um neurônio da camada *input*. Quando este procedimento é adotado nas redes neurais de projeto, ou quando utiliza-se um grande conjunto de dados de treinamento, observa-se que o tempo de processamento gasto na fase de treinamento é muito alto, inviabilizando a utilização deste tipo de rede. O treinamento só foi possível, quando a rede neural de processo mais simplificada foi considerada e o número de conjuntos de treinamento foi reduzido (27 dados). Entretanto, os resultados preditos por esta rede eram ruins, sendo insensíveis às variações nas entradas. Concluiu-se que redes neurais, considerando a posição axial como um neurônio da camada *input*, não são eficientes para predizer o comportamento de sistemas complexos, como é o caso do sistema de regeneração de partículas.

Um modelo híbrido com redes neurais foi também proposto na simulação do sistema de regeneração. Os perfis de temperatura são preditos via rede neural, enquanto as concentrações são obtidas pelas equações de modelos determinísticos. É mostrado que a utilização do método de Colocação Ortogonal é superior, em relação ao método de Runge-Kutta na resolução das equações de balanço de massa. Quando o primeiro método é adotado, o número de treinamentos necessários é bastante reduzido.

Perfis de temperatura e concentração ao longo dos três vasos de regeneração, obtidos de modelos determinísticos e a partir da simulação por modelos híbridos com redes neurais, são comparados. Conclui-se que o caso híbrido consegue predizer bem resultados, principalmente os perfis de concentração. As curvas de temperatura são um pouco mais divergentes, devido ao acúmulo de erros. As entradas para a simulação da segunda secção de treinamento correspondem a valores preditos, e não os desejados. Este erro vai aumentando a medida que se avança axialmente ao longo dos leitos.

Comparando a rede neural de retropropagação e o modelo híbrido com redes neurais, em relação a concentração de alimentação (considerada como neurônio da camada *input*), observa-se que no primeiro caso, o *input* de concentração é sempre considerado a entrada do sistema de regeneração (em $x=0$). No modelo híbrido, assume-se que a concentração inicial seja igual a concentração de saída da secção treinada anteriormente.

Se na rede neural de retropropagação não fossem consideradas as condições em $x=0$, haveria acúmulos de erros. Durante a fase de treinamento não existiria problema, pois teoricamente conhece-se as concentrações e temperaturas em várias alturas do leito. Após o treinamento, assume-se que não se conhece perfis de temperatura e concentração para aquela dada condição de operação, então a entrada da segunda secção deveria ser a saída da primeira, e assim por diante, gerando o acúmulo de erros. Quando a concentração da entrada é considerada em $x=0$, não existe este tipo de problema, e a simulação é feita como se fossem calculadas as condições de saída de reatores com altura cada vez maior.

Capítulo 7

Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste capítulo, são citadas as conclusões principais deste trabalho, e são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

7.1 - Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvido um *software* para a simulação de sistemas de regeneração usados em indústrias petroquímicas. O sistema de regeneração em questão é composto de três reatores em série: um reator de leito fluidizado, um reator de leito arrastado ascendente e um reator em fase diluída. Considera-se inicialmente que não exista recirculação interna de partículas de catalisador, e em seguida esta recirculação é levada em conta. Foram desenvolvidos modelos determinísticos e também foram utilizadas redes neurais de retropropagação e modelos híbridos com redes neurais.

O capítulo 3 apresenta os modelos determinísticos propostos, e desconsidera-se a recirculação interna de partículas de catalisador. Para o reator de leito fluidizado foram desenvolvidos modelos de duas regiões e modelos *grid*, que distinguem a região dos jatos próxima à grade distribuidora de ar. No modelo *grid* desenvolvido, a região dos jatos é modelada de acordo com observações experimentais em relação ao comportamento dos jatos. É levado em conta fenômenos como o ângulo de expansão dos jatos, a coalescência entre jatos vizinhos, a existência da zona morta, e a entrada de gás e partículas no interior dos jatos. Modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos são desenvolvidos. Este último leva em conta as diferenças de temperatura entre as fases gasosa e particulada.

Para o *riser* e *freeboard*, desenvolve-se modelos PFR pseudo-homogêneos e heterogêneos. Em seguida, um modelo centro-anel é também desenvolvido para simular o *riser*, a fim de levar em conta a distribuição radial não homogênea dos sólidos.

Resultados de simulação mostram que as maiores taxas de conversão ocorrem no início do leito, e apenas traços de monóxido de carbono estão presentes ao longo dos regeneradores. Um estudo cinético mostrou que os perfis de concentração e temperatura mantêm-se inalterados se a reação entre carbono e dióxido de carbono para a formação do CO for também considerada.

Foi observado também que, à saída do *riser*, o coque não está totalmente consumido. Concluiu-se que a conversão não pode ser melhorada com a utilização de leitos maiores, pois a reação é limitada pela ausência de oxigênio. Foram feitas simulações,

considerando a injeção de ar e oxigênio à entrada do *riser* e também em vários pontos ao longo deste reator. Observou-se que este procedimento aumentaria muito a qualidade do catalisador recuperado.

Quando a recirculação interna de partículas é considerada, métodos iterativos são propostos a fim de quebrar o ciclo de informações. A simulação é feita utilizando modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos, e os resultados obtidos são comparados com dados industriais.

Observou-se que, na modelagem heterogênea, a predição é mais próxima dos dados experimentais. O modelo heterogêneo mostrou-se robusto, apesar de ser necessário fixar vários parâmetros de ajuste. Os perfis de concentração obtidos da simulação concordam bastante com dados industriais nas duas condições de operação disponíveis. As temperaturas preditas são um pouco menores que as medidas experimentalmente.

Para a modelagem determinística, resolve-se inicialmente as equações de balanço de massa e energia através do método da Runge-Kutta e Regra dos Trapézios, em seguida, utiliza-se o método de Colocação Ortogonal. As equações diferenciais são discretizadas e as integrais são resolvidas por quadratura, gerando um conjunto de equações algébricas não lineares.

Utiliza-se o método de Newton, e em seguida o método de Broyden para resolver o sistema de equações algébricas. Observa-se que os dois métodos são igualmente precisos, entretanto o de Broyden apresenta convergência mais rápida.

Observou-se que, para o *riser* e *freeboard* (cuja modelagem gera sistemas de equações diferenciais), os resultados obtidos da simulação via Runge-Kutta são iguais aos obtidos do método de colocação ortogonal. Os resultados são divergentes no caso da simulação do reator de leito fluidizado, que apresenta também equações algébricas. No método de RK, as equações algébricas são resolvidas a cada passo de integração, e o gradiente de concentração considerado nas equações de balanço levam em conta a posição atual e a posição do incremento anterior. Quando o método de colocação ortogonal é usado, considera-se o gradiente entre a posição atual e o início do leito. Quando estas metodologias de cálculos são aplicadas, assume-se que as equações algébricas, no método de colocação, representa um comportamento de mistura perfeita; enquanto as equações algébricas, no método RK, represente o comportamento de uma sequência de células de mistura perfeita.

Quando o reator de leito fluidizado é dividido em seções com comprimento igual ao passo de integração da RK, perfis idênticos são encontrados, independente do método numérico adotado.

O sistema de equações para a região de bolhas do reator de leito fluidizado apresenta termos integrais. Quando a integração está sendo feita nos pontos de colocação internos (r), para aplicar a quadratura, é necessário conhecer valores de concentração

internos à região entre 0 e r . Como estes valores são desconhecidos, foi proposta uma maneira aproximada para calcular esta integral. Assume-se que o valor da integral entre 0 e r é igual ao produto entre a integral e 0 a 1, e a raiz do polinômio de Jacobi. Esta aproximação é tanto mais verdadeira quanto menor for o comprimento do reator de leito fluidizado. A simulação foi feita dividindo-se o leito em várias secções de um metro cada. Observou-se que a aproximação proposta para o cálculo da integral é bastante adequada para a simulação do reator nesta situação.

Quando a recirculação interna de sólidos é considerada, um procedimento iterativo de cálculo é necessário. Nesta situação, observou-se que o método de colocação ortogonal é muito mais sensível ao critério de convergência considerado, se comparado com o método de RK.

Quando o método de colocação ortogonal é utilizado, observa-se que os perfis de concentração e temperatura obtidos se aproximam mais dos dados industriais, se comparados com aqueles obtidos do método de RK.

Foram aplicadas redes neurais de retropropagação e modelos híbridos com redes neurais, a fim de simular o sistema de regeneração. Para o primeiro caso, redes neurais são treinadas para diversas posições ao longo do comprimento dos regeneradores. As saídas calculados pela rede são: concentração de carbono e hidrogênio, concentração de oxigênio, CO e CO₂, temperatura do sólido e gás. São consideradas redes neurais de processo e de projeto. Esta última leva em consideração a possibilidade de alterações nas dimensões dos equipamentos.

Durante o treinamento da rede de retropropagação na posição $x = 0.5\text{m}$, alguns testes foram efetuados. Em relação ao método de otimização, observou-se que o método gradiente conjugado é mais eficiente que o método gradiente. Observou-se que quanto maior a taxa de aprendizagem e o termo do momento, mais rapidamente atinge-se o mínimo erro permitido.

Em relação ao número de neurônios da camada *hidden*, observou-se que não existe uma relação direta entre a quantidade de neurônios e a velocidade de convergência. Em relação à qualidade de predição, notou-se que para todos os casos estudados, a qualidade era semelhante. Uma rede neural complexa, com grande quantidade de neurônios pode gerar *overffiting* nos dados. Por outro lado, um número muito pequeno de neurônios pode fazer com que a rede seja pouco flexível. Desta forma, concluiu-se que para a rede neural de projeto, 10 neurônios na camada intermediária parece ser uma quantidade adequada, enquanto são adotados 5 neurônios para a rede neural de processo. O número de neurônios no *hidden* é diminuído no caso da rede de processo, pois a quantidade de neurônios na camada *input* é menor neste tipo de rede. Foi observado, que para redes de processo, os resultados mantêm o mesmo grau de precisão se 10 neurônios forem considerados.

Observou-se que o tipo de conjunto de treinamento apresentado à rede tem grande influência na qualidade das predições.

No processo de simulação via rede neural, os perfis de concentração e temperatura eram obtidos através de treinamentos ao longo de diversas posições axiais do leito. Isto faz com que sejam gerados vários conjuntos de pesos e *bias*. Tentou-se obter um único conjunto de pesos e *bias*, capaz de simular as condições ao longo de todo o sistema de regeneração, através da utilização da variável coordenada axial como um neurônio da camada *input*.

Observou-se que o tempo de processamento gasto para treinar uma rede deste tipo é muito grande. Nota-se também que o treinamento só é possível, se um número muito pequeno de conjunto de dados de treinamento é considerado. Quando este é o caso, foi observado que os resultados gerados pelas redes neurais eram de baixa qualidade.

Concluiu-se que redes neurais, considerando a posição axial como um neurônio da camada *input*, não são eficientes para predizer o comportamento de sistemas complexos, como é o caso do sistema de regeneração de partículas.

Um modelo híbrido com redes neurais foi também usado na simulação do sistema de regeneração. Os perfis de temperatura são preditos via rede neural, enquanto as concentrações são obtidas pelas equações de modelos determinísticos. É mostrado que a utilização do método de Colocação Ortogonal é superior, em relação ao método de Runge-Kutta na resolução das equações de balanço de massa. Quando o primeiro método é adotado, o número de treinamentos necessários é bastante reduzido.

Perfis de temperatura e concentração ao longo dos três vasos de regeneração, obtidos de modelos determinísticos e a partir da simulação por modelos híbridos com redes neurais, são comparados. Conclui-se que o caso híbrido consegue predizer bem os resultados, principalmente os perfis de concentração. As curvas de temperatura são um pouco mais divergentes, devido ao acúmulo de erros.

7.2 Trabalhos Futuros

O *software* desenvolvido neste trabalho poderia ser evoluído para se tornar um simulador específico de plantas petroquímicas. Como visto anteriormente, o fluxograma da planta global contempla os seguintes equipamentos:

- Sistema de regeneração, composto por três reatores:
 - leito fluidizado
 - leito arrastado ascendente
 - leito diluído

- Reator de craqueamento catalítico em fluxo arrastado ascendente (*riser*)
- Coluna de destilação fracionadora
- Precipitador eletrostático
- Forno
- Caldeira

Para o desenvolvimento de um simulador de uma planta de craqueamento, é necessário a modelagem de cada um dos equipamentos listados acima.

A modelagem do reator de craqueamento catalítico pode ser feita considerando modelo de fluxo empistonado e sistema adiabático, gerando as seguintes equações do modelo:

Equação da continuidade para os componentes da fase gasosa:

$$u_{s,g} \frac{dC_i}{dz} = \sum_j \frac{k_{i,j} C_j}{1 + K_{Ar_h} C_{Ar_h}} \rho_s [1 - E] \phi$$

Equação da continuidade para o coque no catalisador

$$m_s \frac{dCc}{dz} = \left(\sum_j \frac{k_{10,j} C_j}{1 + K_{Ar_h} C_{Ar_h}} \right) \rho_s M_c [1 - E] \beta \phi \Omega$$

Equação de Energia

$$(m_{GO} C_{p_g} + m_s C_{p_s}) \frac{dT}{dz} = \sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{k_{i,j} C_j}{1 + K_{Ar_h} C_{Ar_h}} \rho_s (-\Delta H_{i,j}) [1 - E] \beta \phi \Omega$$

onde:

C = concentração molar

E = porosidade

β = fração de coque no gás [kmol coque/kmol gás]

Ω = área da secção transversal do reator

m_s = fluxo mássico total de sólido

$u_{s,g}$ = velocidade superficial do gás

$k_{i,j}$ = coeficiente da taxa de reação para formação de j a partir de i

ϕ = função de desativação com respeito ao coque

$$\phi(Cc) = \frac{1}{1 + 69.47(100Cc)^{3.8}}$$

A forte adsorção dos aromáticos pesados (Ar_h) é considerada pela multiplicação da taxa da reação pela função:

$$g(Ar_h) = \frac{1}{1 + K_{Ar_h} C_{Ar_h}}$$

Para este caso foi considerado o esquema de reação apresentado a seguir:

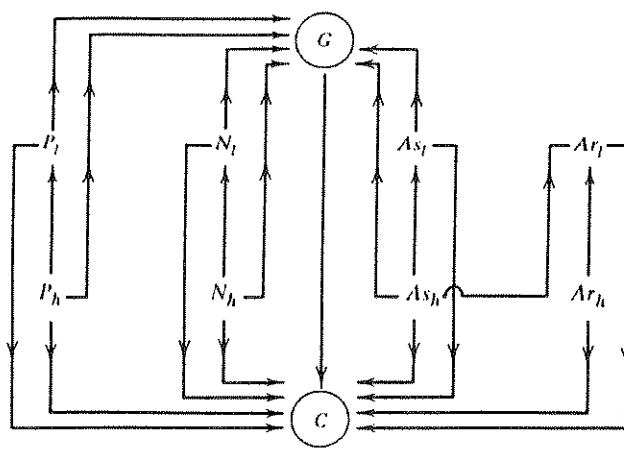


Figura 7.1: Esquema de reação considerado

onde:

C = coque

G = gasolina

P, N = moléculas de parafinas e naftaleno respectivamente

Ar, As = átomos de carbono entre anéis aromáticos, e grupos aromáticos substituintes
índice *l* e *h* refere-se às frações leves e pesadas respectivamente.

Utilizando este modelo, alguns perfis de concentração e temperatura podem ser obtidos, como pode ser visto a seguir. As Figuras 7.2 e 7.3 apresentam perfis axiais de concentração de componentes da fração pesada e leve respectivamente, provenientes do craqueamento catalítico. A Figura 7.4 mostra a formação do coque ao longo do reator, ao passo que nas Figuras 7.5 e 7.6, observa-se a formação da gasolina e a variação de temperatura devido às reações endotérmicas de craqueamento.

Os simuladores industriais apresentam modelos para reatores mais genéricos, então a implantação destes modelos para reatores (regeneração e craqueamento) poderia gerar um simulador bastante efetivo para indústrias petroquímicas. Isto poderia ser uma sugestão para um trabalho futuro.

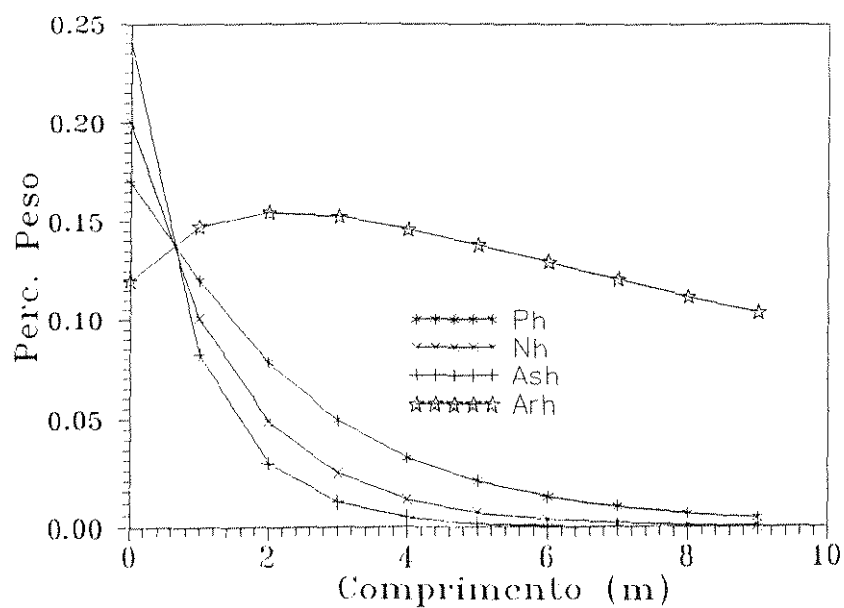
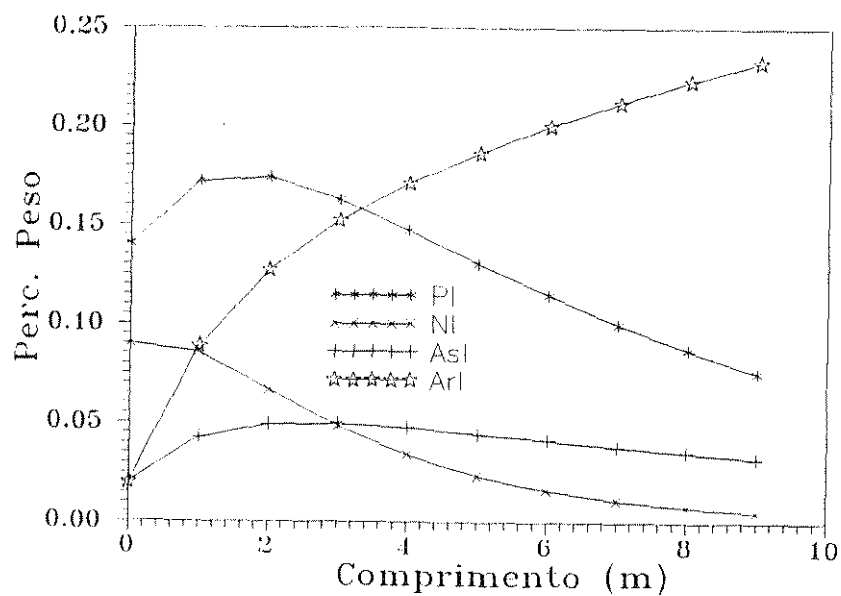


Figura 7.2: Percentagem em peso da fração pesada



Percentagem em peso da fração leve

Figura 7.3: Percentagem em peso da fração leve

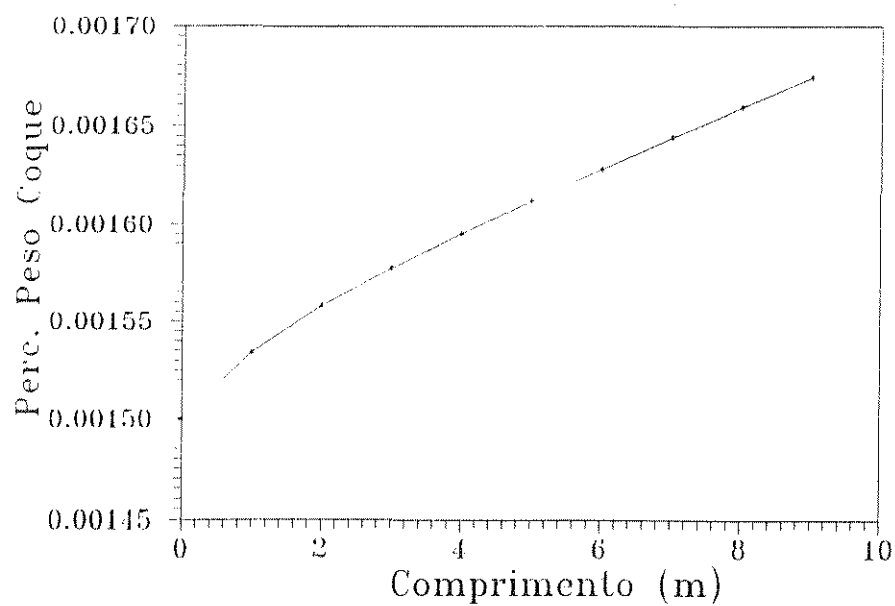


Figura 7.4: Perfil de percentagem em peso do coque

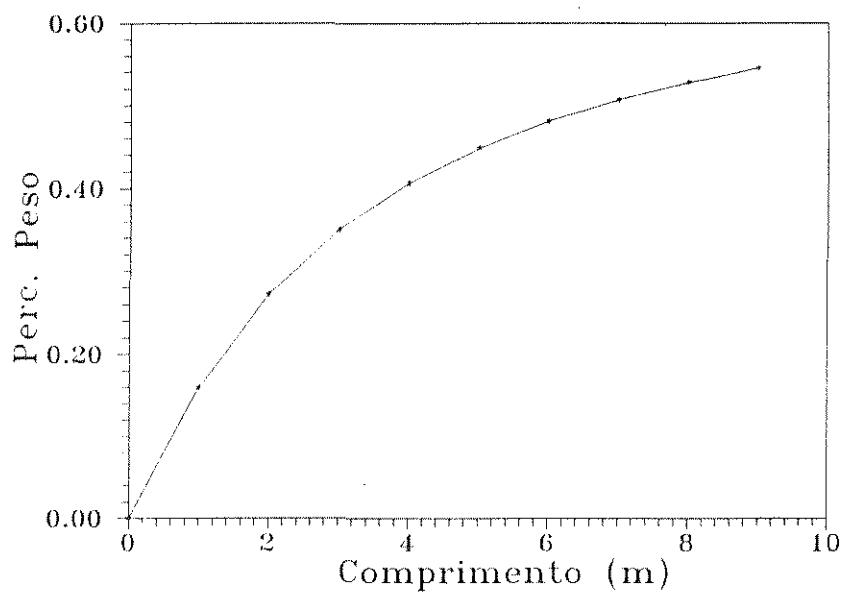


Figura 7.5: Percentagem em peso da gasolina

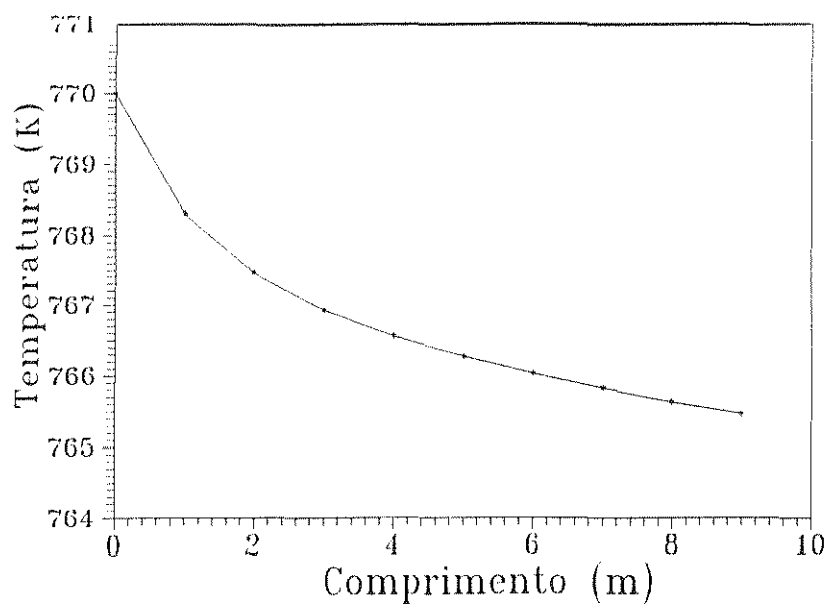


Figura 7.6: Perfil de temperatura ao longo do reator de craqueamento catalítico.

APÊNDICE 3.1

Calor de reação e calor específico do gás e sólido

3.1.1 - Cálculo de calor específico

Para representar o calor específico do gás utilizou-se a expressão apresentada por Errazu *et al.*, (1979).

$$Cp_g = 0.965 + 11.97 \times 10^{-5} - \frac{5291.7}{T^2} \quad (A3.1)$$

onde:

T = temperatura do gás [K]

Cp_g = calor específico do gás [kJ/kg K]

Para a partícula de catalisador, utilizou-se também um valor fixo apresentado por Errazu *et al.* (1979):

$$Cp_s = 1.005 \text{ kJ/kg K} \quad (A3.2)$$

3.1.2 - Calores de reação

1) Calor de transformação do monóxido de carbono à dióxido de carbono:

Utilizou-se a expressão apresentada por Errazu *et al.* (1979), ou seja:

$$\Delta H_4 = -284375 - 1.653 \times T + 29.51 \times 10^{-4} \times T^2 + \frac{425588.2}{T} \quad (A3.3)$$

onde:

ΔH_4 = calor de reação em kJ/ kmol

T = temperatura [K]

2) Calor de transformação do carbono à dióxido de carbono (Errazu *et al.*, 1979)

$$\Delta H_2 = \frac{S}{S+1} \times \Delta H_4 \quad (A3.4)$$

onde:

ΔH_2 = calor de reação em kJ/kmol

S = relação molar CO_2/CO

3) Calor de transformação de carbono à monóxido de carbono:

É utilizada a expressão generalizada por Peres (1989)

$$\Delta H_1 = -199648 - 124474.8462 \times (n - 7) + (8.56 \times n - 89) \times T - \\ (3.2275 \times 10^{-3} - 1.7622 \times 10^{-5} \times n) \times T^2 + (9.3462 \times 10^{-7} \times n - 1.6523 \times 10^{-10}) \times T^3 + \\ (879815.96 + 197741.53 \times n) / T$$

onde:

ΔH_1 = calor de reação em kJ/kmol

n = razão atômica entre o hidrogênio e o carbono (CH_n)

Assume-se, neste caso, n = 0.

4) Calor de formação da água

A partir de expressões de literatura de calor específico dos componentes oxigênio, hidrogênio e água em fase gasosa, obtém-se:

$$\Delta H_5 = -240966.5 - 35.77 \times T + 0.0004685 \times T^2 + 1.354 \times 10^{-6} \times T^3 - 0.6275 \times 10^{-9} T^4$$

onde:

ΔH_5 = calor de formação da água em kJ/kmol

T = temperatura em C

5) Calor de formação do CO a partir da reação entre carbono e CO_2

A partir de expressões de literatura de calor específico dos componentes carbono, monóxido de carbono e dióxido de carbono, obtém-se:

$$\Delta H_6 = 172470 + 21.79 \times (T_c - 25) - 0.017055 \times (T_c - 25)^2 - 11.18 \times (T - 298) - \\ 0.5475 \times 10^{-2} \times (T - 298)^2$$

onde:

ΔH_6 = calor de reação em kJ/kmol

T = temperatura [K]

Tc = temperatura [C]

APÊNDICE 3.2

Correlação usadas nos modelos desenvolvidos

1) Coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e emulsão

A troca global de gás entre bolha e fase densa é representada por:

$$K_{be} = \frac{1}{1/K_{ce} + 1/K_{bc}}$$

onde:

$$K_{bc} = 4.5 \times \frac{U_{mf}}{Db} + 5.85 \times \frac{Da^{0.5} \times g^{0.25}}{Db^{1.25}}$$

$$K_{ce} = 6.78 \sqrt{\frac{E_{mf} \times U_b \times Da}{Db^3}}$$

sendo:

K_{ce} = coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão [1/s]

K_{bc} = coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a nuvem que as circunda [1/s]

U_{mf} = velocidade do gás para manter o leito nas condições de mínima fluidização [m/s]

g = aceleração da gravidade [m/s^2]

Db = diâmetro da bolha gasosa [m]

Da = coeficiente de difusividade do oxigênio [m^2/s]

E_{mf} = porosidade de mínima fluidização

U_b = velocidade de ascensão das bolhas [m/s]

2) Velocidade das Bolhas

Para a velocidade das bolhas foi utilizada a expressão de Orcutt (1962), que considera a velocidade absoluta de ascensão das bolhas como sendo a soma da velocidade natural de ascensão de uma única bolha com a velocidade ascendente da fase particulada que fica entre as bolhas, ou seja:

$$U_b = U_s - U_{mf} + 0.711 \sqrt{g \times Db}$$

onde:

U_s = velocidade superficial do gás [m/s]

3) Porosidade de Mínima Fluidização

Para o cálculo de porosidade de mínima fluidização utilizou-se a expressão apresentada em Peres (1989)

$$E_{mf} = 1.467 + 0.0148\beta_I - 0.2686\ln(\alpha_I) + 0.186\ln(\beta_I) + 0.00814(\ln(\beta_I))^2$$

onde:

$$\alpha_I = \frac{Dp_I}{\left(\frac{3\mu_I^2}{4\rho_{gl}(\rho_{sl} - \rho_{gl})g_I} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

$$\beta_I = \frac{V_{mf}}{\left(\frac{4\mu_I(\rho_{sl} - \rho_{gl})g_I}{3\rho_{gl}^2} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

sendo:

V_{mf} = velocidade do gás para manter o leito nas condições de mínima fluidização [ft/s]

Dp_I = diâmetro médio das partículas [ft]

ρ_{sl} = massa específica das partículas de catalisador $\left[\frac{lb}{ft^3} \right]$

ρ_{gl} = massa específica do gás $\left[\frac{lb}{ft^3} \right]$

μ_I = viscosidade do gás $\left[\frac{lb}{ft \times s} \right]$

g_I = aceleração da gravidade $\left[\frac{ft}{s^2} \right]$

4) Velocidade de mínima fluidização

A velocidade de mínima fluidização pode ser obtida através da correlação de Leva (1960):

$$U_{mf} = 1118 \times 10^{-13} \frac{Dp^{1.82} (\rho_s - \rho)^{0.94}}{\rho^{0.06} \mu^{0.88}}$$

onde:

Dp = diâmetro da partícula [μ m]

ρ = massa específica do gás [kg/m^3]

ρ_s = massa específica do sólido [kg/m^3]

μ = viscosidade do gás [$\frac{N \times s}{m^2}$]

5) Diâmetro das bolhas

O diâmetro das bolhas de gás foi calculado através da expressão apresentada por Errazu *et al.* (1979):

$$Db = 0.667 \times Qo^{0.375}$$

onde:

Qo = vazão volumétrica de ar ou agente fluidizante em cada orifício do distribuidor [m^3/s]

6) Coeficiente de Difusividade

O coeficiente de difusividade do oxigênio pode ser obtido através da expressão apresentada por Peres (1989):

$$Da = \frac{0.06769125 \times T \times \mu}{P}$$

onde:

T = temperatura do gás [K]

μ = viscosidade do gás [$\text{kg} / \text{m s}$]

P = pressão [atm]

7) Viscosidade do gás

A viscosidade do gás é função da temperatura, e pode ser expressa por:

$$\mu = (4.509668 \times 10^{-12} \times T + 4.41 \times 10^{-8})T + 5.181 \times 10^{-6}$$

8) Massa de catalisador

A massa de partículas de catalisador no leito é expressa como:

$$W = \rho_s(1 - E_{mf})Ve$$

onde:

Ve = volume ocupado pela emulsão [m^3]

9) Volume da emulsão

O volume ocupado pela emulsão pode ser representado como:

$$Ve = V(1 - Eb)$$

onde:

V = volume total do leito [m^3]

Eb = porosidade do leito em função das bolhas

sendo:

$$Eb = \frac{U_s - U_{mf}}{U_b}$$

10) Fluxo de gases

O fluxo molar de gás nas regiões bolha e emulsão é respectivamente:

$$F_B = F_t \times Eb$$

$$F_E = F_t - F_B$$

onde:

F_t = fluxo molar de gás total [kmol/s]

APÊNDICE 3.3

Modelo de Retração do Catalisador

É feito um estudo a fim de verificar se a diminuição do raio da partícula é um parâmetro importante a ser considerado na modelagem.

Assume-se que a reação esteja ocorrendo numa estreita camada z da partícula, que corresponde a camada de coque depositado na superfície do catalisador (Figura A3.3.1).

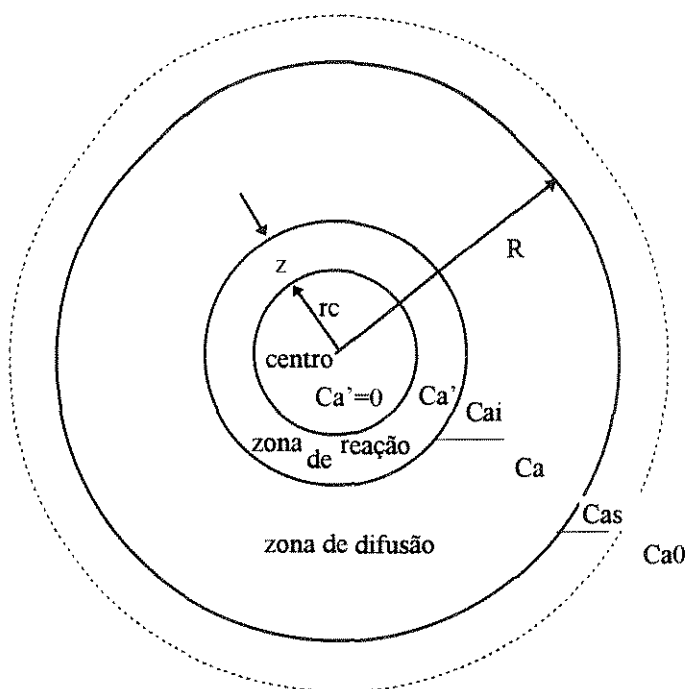


Figura A3.3.1: Partícula de catalisador

onde:

Ca = concentração do componente A

Ca_0 = concentração de A no seio da solução

Ca_s = concentração de A na superfície externa do sólido

Ca_i = concentração do componente A no gás na interface entre a zona de reação e difusão

Ca' = concentração do componente A na zona de reação

rc = raio do centro que não reage

Partindo-se do modelo de Shettigar e Hughes, 1971 para representar o balanço de energia na partícula e a taxa de diminuição do sólido, e transformando a variável independente tempo em coordenada axial, tem-se:

Equação da taxa de diminuição do raio da partícula

$$-v_{sol} \frac{d\delta}{dx} = \frac{nD_{eA}C_{A0}}{C_{s0}R_p^2} \left\{ 1 / \left[\frac{1}{\phi} + \delta + \delta^2 \left(\frac{1}{Sh^*} - 1 \right) \right] \right\} \quad (A3.3.1)$$

onde:

C_{s0} = concentração inicial do sólido [gmol / cm³]

D_{eA} = difusividade mássica efetiva [cm² / s]

n = razão estequiométrica (mol sólido / mol gás)

Sh^* = número de Sherwood modificado

v_{sol} = velocidade do sólido

δ = raio adimensional da região central (r_c / R)

ϕ = módulo de Thiele

Equação de balanço de energia na partícula

$$v_{sol} \frac{4\pi R_p^3}{3} \rho_s C_p \frac{dT_s}{dx} + 4\pi R_p^2 h T = Q \quad (A3.3.2)$$

onde:

$$Q = (-\Delta H) 4\pi C_{s0} R_p^3 \delta^2 \left(-\frac{d\delta}{dt} \right) \quad (A3.3.3)$$

sendo:

h = coeficiente de transferência de calor gás-filme [cal / (cm² C seg)]

C_p = calor específico do sólido [cal / (g C)]

No modelo de Shettigar e Hughes, 1971 assume-se a temperatura do gás constante. Devido à alta capacidade calorífica do catalisador e alta exotermicidade da reação de oxidação do coque, considerou-se também neste trabalho, um balanço de energia para o fluido, representando portanto uma contribuição ao modelo heterogêneo.

Equação de balanço de energia no fluido

$$\frac{Q_g C_{pg}}{A} \frac{dT_g}{dx} = h(T_s - T_g) \alpha_v \quad (A3.3.4)$$

onde:

Q_g = vazão mássica de gás [kg / s]

α_v = área interfacial entre as fases gasosa e particulada, por meio da qual ocorre a troca de calor [m_p^2 / m_r^3]

A = área da secção transversal do reator

Desta forma, as equações (A3.3.2), (A3.3.3), (A3.3.4) e as equações de balanço de massa devem ser resolvidas simultaneamente. Uma vez que o objetivo deste estudo é somente de verificar a importância de se considerar ou não a diminuição do diâmetro do catalisador, algumas simplificações serão adicionadas. A simulação é feita desconsiderando a oxidação homogênea do CO. Como pode ser observado na equação (A3.3.2), parâmetros como D_{eA} e Sh^* devem ser calculados de maneira precisa, a fim de se obter uma representação real da variação do diâmetro da partícula ao longo do reator.

Froment e Bischoff (1990) representam a difusividade efetiva em função do raio dos poros das partículas de catalisador. Quando o poro do sólido é muito pequeno, ou seja, da mesma ordem de grandeza das moléculas, tem-se a difusão configuracional. Esta situação é característica das zeólitas. Neste caso, a difusividade efetiva pode variar de 10^{-14} até $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$. O procedimento adotado foi verificar o efeito da D_{eA} na equação (A3.3.2). No trabalho de Shettigar e Hughes (1971) assume-se $Sh^* = 80.0$.

Uma análise paramétrica, mantendo-se fixo o valor de D_{eA} e alterando-se Sh^* , mostrou que este último não afeta de forma significativa o perfil de δ , como pode ser visto na Figura A3.3.2. Neste gráfico foi utilizado $D_{eA} = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$. Através da Figura A3.3.2, pode-se notar também que a redução no diâmetro do catalisador ocorre de maneira muito lenta, apesar de se usar um valor de difusividade que corresponde ao limite superior de D_{eA} para zeólitas.

Através da equação (A3.3.2) nota-se que a variação em δ é diretamente proporcional à difusividade efetiva. Desta forma, a medida que se diminui os valores de D_{eA} até chegar ao limite inferior para zeólita ($D_{eA} = 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{s}$), a redução no diâmetro do catalisador vai se tornando cada vez menos significativo, mesmo quando se adota altos valores de Sherwood. Este efeito pode ser observado na Figura A3.3.3, onde foi usado $Sh^* = 80$.

Através das Figuras A3.3.2 e A3.3.3, pode-se concluir que, mesmo para as condições mais favoráveis à redução de δ , a variação do diâmetro do catalisador a medida que a reação se processa não é um parâmetro importante do modelo, pelo menos para as condições de operação do regenerador que se deseja simular. Este fato, aliado aos problemas encontrados em relação à determinação de parâmetros necessários na solução do sistema de equações fazem com que um modelo que não considera a variação do diâmetro da partícula, como o primeiro apresentado, seja preferível em relação ao modelo de centro retrátil na simulação de um regenerador de partículas de catalisador.

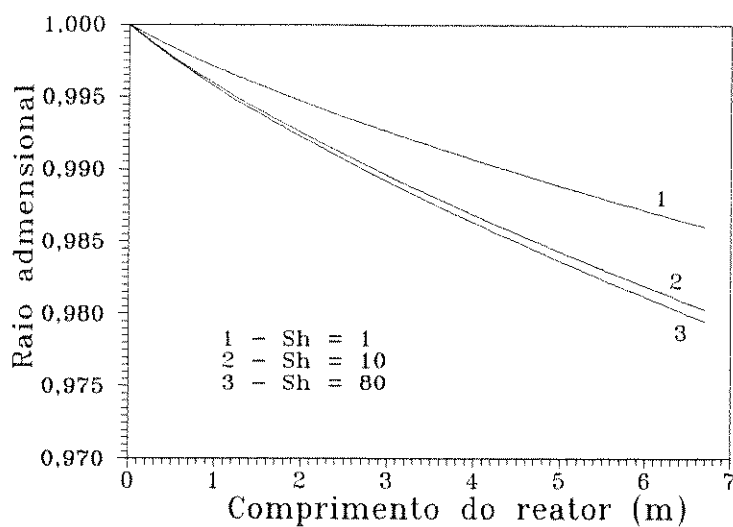


Figura A3.3.2: Perfil do raio adimensional do catalisador tendo Sh^* como parâmetro.

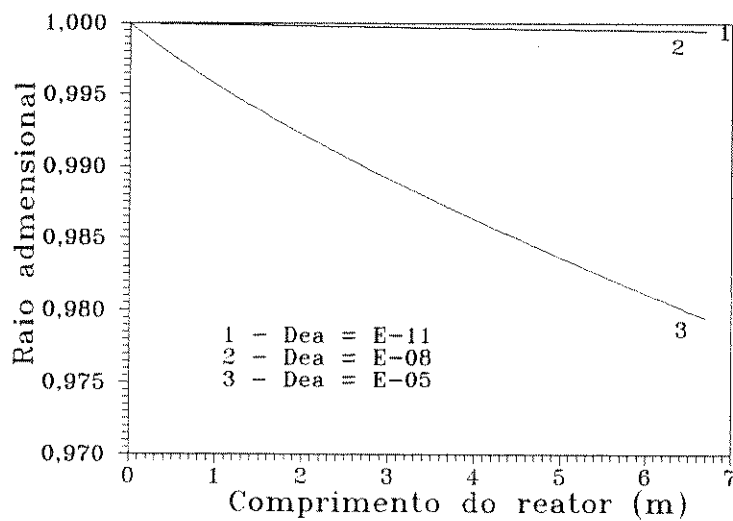


Figura A3.3.3: Perfil do raio adimensional do catalisador tendo D_{eA} como parâmetro.

A aplicação deste modelo de retração do catalisador para o reator de leito fluidizado que está sendo simulado mostrou que a diminuição do diâmetro das partículas de catalisador não é um fenômeno importante a ser considerado na simulação de regeneradores industriais.

APÊNDICE 3.4

Estudo dos modelos *grid* convencionais

De maneira geral, as equações de balanço de massa para um modelo *grid* convencional são definidas como segue:

- Fase Jato ($0 \leq x \leq h_j$) :

$$Q \frac{dC_j}{dx} + k_j a_j (C_j - C_d) = 0 \quad (\text{A3.4.1})$$

- Fase Bolhas ($h_j < x \leq H$) :

$$\beta Q \frac{dC_b}{dx} + k_b a_b (C_b - C_d) = 0 \quad (\text{A3.4.2})$$

- Fase Emulsão ($0 \leq x \leq H$) :

$$Q(1 - \beta)(C_d - C_{jh}) + \int_0^{h_j} k_j a_j (C_d - C_j) dx + \int_{h_j}^H k_b a_b (C_d - C_b) dx + k_r C_d H_{mf} = 0 \quad (\text{A3.4.3})$$

onde:

a_j, a_b = área específica dos jatos e das bolhas respectivamente ($1/m$)

C_b, C_d, C_j, C_{jh} = concentrações de reagentes nas fases bolha, emulsão, jato e no final da altura de penetração dos jatos respectivamente ($kmol/m^3$)

k_j, k_b = coeficiente de transferência de massa entre a fase emulsão e as fases jato e bolha respectivamente ($kg / m^2 s$)

k_r = constante cinética da taxa de primeira ordem ($kg m^{-3} s^{-1}$)

β = fração de gás que flui na fase bolha

Na literatura, pode ser observado que alguns trabalhos expressam o fluxo mássico através do reator (Q) como a razão entre o fluxo de gás alimentado e a área de secção transversal dos jatos (Errazu *et al.*, 1979), enquanto outros definem Q como a razão entre o fluxo de gás alimentado e a área do reator (Behie e Kehoe, 1973).

Quando as equações deste modelo são resolvidas analiticamente, uma expressão para o perfil de concentração é obtida, e pode ser vista na equação (A3.4.4).

$$\frac{C_{Ae}}{C_{A0}} = \frac{1 + \beta (K - 1) e^{-(m_j + m_b)}}{1 + K - \beta e^{-(m_j + m_b)}} \quad (\text{A3.4.5})$$

onde:

$$K = \frac{k_r H_{mf}}{Q}$$

$$m_j = \frac{k_j a_j h_j}{Q}$$

$$m_b = \frac{k_b a_b (H - h_j)}{\beta Q}$$

sendo:

K = constante da taxa adimensional

m_j, m_b = parâmetros de transferência de massa para as regiões jato e bolha respectivamente.

No entanto, o primeiro valor de concentração que se pode obter através da equação (A3.4.5) corresponde à coordenada axial $x = h_j$ (altura de penetração dos jatos). A fim de se obter um perfil de concentração na região dos jatos, a equação (A3.4.1) e (A3.4.3) (omitindo o primeiro e terceiro termos e substituindo H_{mf} por h_j) devem ser resolvidas simultaneamente. Quando a solução analítica é usada, obtém-se uma expressão para concentração em função de x da forma:

$$\frac{C_{Ae}}{C_{A0}} = \frac{1 + e^{-m_j} (\beta K - 1)}{1 + K - e^{-m_j}}$$

onde:

$$K = \frac{k_r h_j}{Q}$$

C_{Ae}, C_{A0} = concentração do reagente na saída e na entrada dos jatos, respectivamente.

Nota-se que o perfil de concentração na fase *grid* é incoerente quando o fluxo de gás é baseado na área dos jatos, sendo insensível às variações da altura do leito, como pode ser visto na Tabela A3.4.1

Tabela A3.4.1: Concentração na fase *grid* (kg m^{-3})

x (m)	0.001	0.01	0.1	0.2	0.305
C	0.004393	0.004391	0.004374	0.004355	0.004335

APÊNDICE 3.5

Determinação da porosidade nas regiões centro e anel

Partindo-se de equações de balanço de massa para a partícula, chega-se à:

$$E_c = 1 - \frac{G + [1 - (\frac{r_c}{Rt})^2] \times \rho_s \times (1 - E_{mf}) \times V_t}{\rho_s \times (\frac{r_c}{Rt})^2 \times [U_g \times (\frac{Rt}{r_c})^2 - V_t]} \quad (A3.5.1)$$

onde:

E_c, E_{mf} = porosidade na região central e de mínima fluidização respectivamente

r_c, Rt = raio da região central e raio do reator respectivamente

U_g, V_t = velocidade superficial do gás e velocidade terminal respectivamente

G = fluxo mássico de sólidos ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

ρ_s = massa específica dos sólidos

A porosidade média do *riser* (E_{avg}) pode ser correlacionada com as porosidades das regiões central e anular da seguinte fórmula:

$$(\frac{r_c}{Rt})^2 = \frac{E_{avg} - E_{mf}}{E_c - E_{mf}} \quad (A3.5.2)$$

Resolvendo-se as equações (A3.5.1) e (A3.5.2) simultaneamente, encontra-se E_c e r_c a cada posição axial do leito.

Neste trabalho, sugere-se adotar um perfil radial de porosidade para se obter a porosidade da região anular. A equação de Zhang *et al.* (1991) foi utilizada. Neste caso o perfil de porosidade radial depende somente da porosidade média na secção transversal, não sendo função das condições de operação, propriedades do sólido ou diâmetro do leito, podendo ser correlacionado pela expressão:

$$E(r) = E_{avg}^{[0.191 + (\frac{r}{Rt})^{2.5} + 3(\frac{r}{Rt})^{11}]} \quad (A3.5.3)$$

No modelo centro-anel desenvolvido neste trabalho, considera-se que a porosidade na região anular não varie radialmente. Desta forma, assumiu-se que a porosidade na

região anular corresponda a uma média entre as porosidades na parede ($r = R_t$) e na posição radial igual ao raio da região central ($r = r_c$).

Quando utiliza-se o perfil de porosidade radial para o cálculo da porosidade na região anular, as equações (A3.5.1), (A3.5.2) e (A3.5.3) devem ser resolvidas simultaneamente, pois a porosidade da região anular é função do raio da região central. Nas equações (A3.5.1) e (A3.5.2), a variável E_{mf} é substituída pela porosidade anular.

APÊNDICE 3.6

Cálculo de perfis axiais de porosidade

A porosidade do *riser* pode ser expressa como:

$$E_R = 1 - \frac{\rho_r}{\rho_s} \quad (\text{A3.6.1})$$

sendo a densidade do leito (ρ_r) definida como:

$$\rho_r = \frac{G}{U_s} \quad (\text{A3.6.2})$$

onde:

E_R = porosidade do *riser*

G = fluxo mássico de sólidos ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

A velocidade superficial da partícula (U_s) pode ser expressa como função da velocidade *slip* (U_{slip}) ou fato *slip* (ϕ).

Caso 1 - Utilização da velocidade *slip* para se determinar a porosidade do leito:

A velocidade *slip* representa a diferença entre as velocidades intersticiais do gás e sólido. Por definição tem-se:

$$U_{slip} = u_g - u_s = \frac{U_g}{E} - \frac{U_s}{1-E} \quad (\text{A3.6.3})$$

A velocidade superficial do gás (U_g), utilizada na equação (A3.6.3) é facilmente determinada a partir do fluxo de gás e área da secção transversal do reator. Então se a velocidade *slip* é conhecida, é possível se determinar a porosidade do leito através da resolução simultânea das equações (A3.6.1), (A3.6.2) e (A3.6.3), que gera uma equação de terceiro grau, a qual é facilmente resolvida por métodos numéricos como Newton-Rhapson.

Alguns trabalhos de literatura assumem que a velocidade *slip* é igual a velocidade terminal da partícula. Neste trabalho, quando utilizou-se esta consideração, os resultados obtidos foram bastante ruins, sendo que em alguns pontos do reator, o valor da porosidade do leito foi maior que um. Isto sugere que a hipótese de ser a velocidade *slip* igual a

velocidade terminal da partícula não é adequada, sendo que um melhor critério é necessário para definir seu valor.

A velocidade *slip* pode ser calculada utilizando-se a seguinte equação empírica apresentada por Faltsi-Saravelou (1991):

$$U_{slip} = 2.35 \times V_t \times \exp[0.35 \times (U_g - V_t)] \quad (A3.6.4)$$

Caso 2 - Utilização do fator *slip* para se determinar a porosidade do leito:

O fator *slip* é definido como a razão entre as velocidades intersticiais do gás e sólido:

$$\phi = \frac{U_g \times (1 - E)}{U_s \times E} \quad (A3.6.5)$$

Novamente, se ϕ é conhecido, pode-se determinar a porosidade do leito pela resolução simultânea das equações (A3.6.1), (A3.6.2) e (A3.6.5).

O fator *slip* pode ser calculado de duas maneiras diferentes. Como reportado na literatura, em *risers* FCC em escala industrial, ϕ é aproximadamente igual a 2. Estudos experimentais mostram que este valor corresponde à região de fluxo totalmente desenvolvido. Para as fases de aceleração e desaceleração das partículas, ϕ é maior que 2.

Patience *et al.* (1992) mostram que o fator *slip* aumenta com a diminuição da velocidade do gás. Para levar em conta este tipo de efeito, a seguinte expressão é sugerida:

$$\phi = 1 + \frac{5.6}{Fr} + 0.47 \times Fr_t^{0.41}$$

onde:

$$Fr = \text{número de Froude} = \frac{U_g}{(g \times D)^{0.5}}$$

$$Fr_t = \text{número de Froude} = \frac{V_t}{(g \times D)^{0.5}}$$

APÊNDICE 4.1

Teste para validar o método de solução proposto

Suponha o seguinte sistema de equações integro-diferenciais:

$$\frac{dy}{dx} = Cc \quad (\text{A4.1.1})$$

$$Cc = \int 5dx \quad (\text{A4.1.2})$$

com as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} x = 0, y &= 0 \\ x = 0, Cc &= 0 \end{aligned}$$

O sistema de equação acima pode ser facilmente resolvido analiticamente. Integrando a equação (A4.1.2) e substituindo em (A4.1.1) chega-se a:

$$\frac{dy}{dx} = 5x \quad (\text{A4.1.3})$$

Integrando a equação (A4.1.3) chega-se a:

$$y = \frac{5}{2}x^2 \quad (\text{A4.1.4})$$

Substituindo valores de x em (A4.1.4), obtém-se os seguintes valores de y:

$$\begin{aligned} x = 0.0 &\Rightarrow y = 0 \\ x = 0.5 &\Rightarrow y = 0.625 \\ x = 1.0 &\Rightarrow y = 2.5 \end{aligned}$$

O sistema de equação (A4.1.1) e (A4.1.2) pode também ser resolvido usando o método de colocação ortogonal. Para isto, considere, por efeito de simplificação, apenas um ponto de colocação interno. Desta forma, os resultados devem ser avaliados em $x = 0, 0.5$ e 1.0 . Usando a matriz dos coeficientes A, a equação (A4.1.1) pode ser discretizada, a fim de se obter o seguinte conjunto de equações algébricas:

$$\begin{aligned} \text{para } i = 1: \\ -3y_1 + 4y_2 - y_3 &= Cc_1 \end{aligned}$$

$$\text{para } i = 2$$

$$-y_1 + 0y_2 + y_3 = Cc_2$$

para $i = 3$

$$y_1 - 4y_2 + 3y_3 = Cc_3$$

Utilizando as condições iniciais, o sistema de equações acima pode ser reescrito para gerar:

$$4y_2 - y_3 = 0 \quad (\text{A4.1.5})$$

$$y_3 = Cc_2 \quad (\text{A4.1.6})$$

$$-4y_2 + 3y_3 = Cc_3 \quad (\text{A4.1.7})$$

O sistema acima é composto por 3 equações e 4 incógnitas: Cc_2, Cc_3, y_2, y_3 . Cc_2 representa a integral (A4.1.2) calculada entre os extremos 0 e 0.5, enquanto Cc_3 é a integral entre 0 e 1. Cc_2 e Cc_3 podem ser avaliados analiticamente ou através da fórmula da quadratura. Analiticamente, chega-se que $Cc_3 = 5$. Substituindo este valor no sistema de equações (A4.1.5) - (A4.1.7) chega-se a:

$$x = 0.0 \Rightarrow y_1 = 0, Cc_1 = 0$$

$$x = 0.5 \Rightarrow y_2 = 0,625, Cc_2 = 2,5$$

$$x = 1.0 \Rightarrow y_3 = 2,5, Cc_3 = 5$$

Observa-se que Cc_2 representa Cc_3 multiplicado por 0.5. Neste caso, tem-se que a integral da função entre os limites de 0 à 0.5 representa a metade do valor da integral da mesma função entre os limites de 0 à 1. Esta relação é sempre verdadeira se a função for uma constante.

Pode-se fazer uma aproximação, estendendo esta idéia para outros tipos de função. Quando esta suposição é considerada, o cálculo da integral para qualquer ponto de colocação interno pode ser representado por:

$$\int_0^r f(x)dx = r \times \int_0^1 f(x)dx$$

onde:

$f(x)$ = função considerada

r = raiz do polinômio de Jacobi, ou posição do ponto de colocação interno.

APÊNDICE 4.2

Mudança nos limites de integração para a aplicação da fórmula de quadratura

Se a fórmula de quadratura para representar uma integral com limites entre -1 à 1 é conhecida, pode-se calcular a integral de uma função no intervalo de a até b , se forem feitas mudanças nos limites das integrais. Então:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^1 f\left(\frac{(b-a)t + b + a}{2}\right)dt \quad (\text{A4.2.1})$$

onde:

$$x = \frac{(b-a)t + b + a}{2}$$

$$dx = \left(\frac{b-a}{2}\right)dt$$

De maneira análoga, pode-se calcular a integral de uma função entre os extremos de a até b a partir do conhecimento da fórmula de quadratura que representa a integral entre 0 à 1. Então, tem-se:

$$\int_a^b f(x)dx = (b-a) \int_0^1 f[(b-a)t]dt \quad (\text{A4.2.2})$$

onde:

$$x = b - a$$

$$dx = (b-a)dt$$

Para exemplificar, suponha que deseja-se calcular a integral abaixo utilizando a fórmula de quadratura:

$$\int_0^{0.1} e^x dx \quad (\text{A4.2.3})$$

Neste caso, $a = 0$ e $b = 0.1$. Aplicando a relação (A4.2.2) em (A4.2.3), vem:

$$\int_0^{0.1} e^x dx = 0.1 \int_0^1 e^{0.1t} dt \quad (\text{A4.2.4})$$

A integral entre 0 a 1 da equação (A.4.2.4) é calculada através de quadratura utilizando-se 5 pontos de colocação. O vetor peso para e as 5 raízes do polinômio de Jacobi são mostrados a seguir:

$$\mathbf{W} = [0.107143, 0.297619, 0.190476, 0.297619, 0.107143]$$

$$\mathbf{r} = [0.0, 0.1127016, 0.5, 0.8872983, 1]$$

Aplicando a quadratura na equação (A4.2.4) vem:

$$0.1 \int_0^1 e^{0.1t} dt = 0.1 \times [0.107143e^0 + 0.297619e^{0.1 \times 0.1127016} + 0.190476e^{0.1 \times 0.5} + 0.297619e^{0.1 \times 0.8872983} + 0.107143e^{0.1 \times 1}]$$

ou

$$0.1 \int_0^1 e^{0.1t} dt = 0.1052 \quad (\text{A4.2.5}),$$

que é exatamente o valor obtido do cálculo analítico da integral (A4.2.3).

APÊNDICE 4.3

Aproximação do cálculo de uma integral através de quadratura quando o limite superior da integral corresponde a um ponto de colocação interno

Neste apêndice, a integral de uma função, entre os limites de 0 até as raízes que correspondem a pontos de colocação internos, são calculados através de uma aproximação da fórmula de quadratura. Assume-se que:

$$\int_0^{r_p} y(x)dx = \sum_{i=1}^p y_i w_i \quad (\text{A4.3.1})$$

onde:

p = ponto de colocação

r_p = raiz referente ao ponto p .

Suponha 5 pontos de colocação, de forma que o vetor peso e o vetor raízes do polinômio possam ser representados por:

$$\mathbf{W} = [0.107143, 0.297619, 0.190476, 0.297619, 0.107143]$$

$$\mathbf{r} = [0.0, 0.1127016, 0.5, 0.8872983, 1]$$

Suponha a função:

$$f(x) = 5x,$$

então, o cálculo da integral, para os diversos pontos de colocação pode ser calculado como segue:

$$\bullet \quad r_p = r_1 = 0$$

$$\int_0^{r_1} f(x) = 5 \times 0 \times 0.107143 = 0$$

Resultado analítico = 0

$$\bullet \quad r_p = r_2 = 0.1127$$

$$\int_0^{r_2} f(x) = 5 \times 0 \times 0.10714 + 5 \times 0.1127 \times 0.297619 = 0.1677$$

Resultado analítico = 0.03175

- $r_p = r_3 = 0.5$

$$\int_0^{r_3} f(x) = 5 \times 0 \times 0.10714 + 5 \times 0.1127 \times 0.297619 + 5 \times 0.5 \times 0.190476 = 0.6438$$

Resultado analítico = 0.625

- $r_p = r_4 = 0.8873$

$$\int_0^{r_3} f(x) = 5 \times 0 \times 0.10714 + 5 \times 0.1127 \times 0.297619 + 5 \times 0.5 \times 0.190476 + 5 \times 0.8873 \times 0.297619 = 1.964$$

Resultado analítico = 1.968

- $r_p = r_5 = 1.0$

$$\int_0^{r_5} f(x) = 5 \times 0 \times 0.10714 + 5 \times 0.1127 \times 0.297619 + 5 \times 0.5 \times 0.190476 + 5 \times 0.8873 \times 0.297619 + 5 \times 1 \times 0.10714 = 2.5$$

Resultado analítico = 2.5

APÊNDICE 5.1

Definições do Método Gradiente

O procedimento de aprendizado envolve a apresentação de um conjunto de modelos de pares entrada-saída. Primeiramente, o sistema usa o vetor entrada para produzir seu próprio vetor saída, e então o compara com o vetor saída desejado. Se não existir diferença, o aprendizado não é necessário, caso contrário, os pesos são alterados para reduzir esta diferença. No caso de não existir a camada *hidden*, a regra para a mudança de pesos é a Regra Delta Padrão, dada por:

$$\Delta_p w_{ji} = \eta(t_{pj} - o_{pj})i_{pi} = \eta\delta_{pj}i_{pi} \quad (\text{A5.1.1})$$

onde:

t_{pj} = saída desejada do componente j do modelo p

o_{pj} = saída atual calculada do componente j do modelo p

i_{pi} = elemento i da entrada

sendo:

$$\delta_{pj} = t_{pj} - o_{pj}$$

$\Delta_p w_{ij}$ = mudança a ser feita no peso do i th para a j th neurônio no modelo de treinamento p .

Na determinação dos pesos, deve-se minimizar o quadrado das diferenças entre as saídas desejadas e calculadas somadas para todas as saídas e todos os vetores entrada-saída do conjunto de treinamento. Uma maneira de mostrar isto é mostrar que a derivada do erro medida com respeito a cada peso é proporcional a mudança de peso ditada pela regra Delta, com uma constante negativa de proporcionalidade. Isto corresponde ao método gradiente (*steepest descent*).

Considere que a medida do erro em um modelo entrada-saída p seja dado por:

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_j (t_{pj} - o_{pj})^2 \quad (\text{A5.1.2})$$

O erro para todos os modelos do conjunto de treinamento é dado pela soma dos erros de cada modelo entrada-saída p , ou seja:

$$E = \sum E_p$$

Deseja-se mostrar que a igualdade proposta pelo método *steepest descent* é válida, ou seja:

$$-\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}} = \delta_{pj} i_{pi},$$

que deve ser proporcional a $\Delta_p w_{ji}$, como descrito pela regra Delta.

Usando a regra da cadeia pode-se escrever a derivada como o produto de duas partes: a derivada do erro com respeito à saída (*output*) e a derivada da saída (*output*) com respeito ao peso, ou seja:

$$\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}} = \frac{\partial E_p}{\partial o_{pj}} \frac{\partial o_{pj}}{\partial w_{ji}} \quad (\text{A5.1.3})$$

A primeira parte representa o quanto o erro muda com a saída do neurônio j , e a segunda parte representa o quanto alterações em w_{ji} conseguem mudar aquela saída. As derivadas são facilmente calculadas. A partir da Equação (A5.1.2) tem-se:

$$\frac{\partial E_p}{\partial o_{pj}} = -(t_{pj} - o_{pj}) = -\delta_{pj} \quad (\text{A5.1.4})$$

Entretanto tem-se que:

$$o_{pj} = \sum_i w_{ji} i_{pi}$$

onde se conclui que:

$$\frac{\partial o_{pj}}{\partial w_{ji}} = i_{pi} \quad (\text{A5.1.5})$$

Substituindo (A5.1.4) e (A5.1.5) na Equação (A5.1.3) chega-se a:

$$-\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}} = \delta_{pj} i_{pi} \quad (\text{A5.1.6})$$

que é exatamente a expressão que se queria demonstrar. Agora combinando isto com a observação de que

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ji}} = \sum_p \frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}}$$

pode-se concluir que, a mudança líquida em w_{ji} após um ciclo completo de apresentação de modelos de treinamento é proporcional a derivada do erro, ou seja:

$$\Delta w_{ij} = -\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \eta$$

Estes resultados podem ser estendidos para o caso de existir a camada *hidden*. Suponha uma função genérica semilinear diferenciável e não decrescente (não ainda uma função sigmoideal) que correlacione as camadas de neurônios, então:

$$net_{pj} = \sum_i w_{ji} o_{pi} \quad (A5.1.7)$$

onde $o_i = i_i$ se a unidade i é uma unidade *input*. Então uma função semilinear é tal que:

$$o_{pj} = f_j(net_{pj}) \quad (A5.1.8)$$

e f é diferenciável e não decrescente.

Para uma generalização correta da Regra Delta deve-se ter que:

$$\Delta_p w_{ji} \propto -\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}}$$

onde E é o somatório dos quadrados dos erro, como definido anteriormente. Da mesma forma que foi feito na Regra Delta Padrão, é novamente conveniente dividir esta derivada como o produto de duas partes: uma parte refletindo as mudanças no erro como uma função de mudanças no input net , e uma parte representando os efeitos da mudança de um peso particular no input net . Então pode-se escrever:

$$\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}} = \frac{\partial E_p}{\partial net_{pj}} \frac{\partial net_{pj}}{\partial w_{ji}} \quad (A5.1.9)$$

Pela Equação (A5.1.7) observa-se que o segundo fator é:

$$\frac{\partial net_{pj}}{\partial w_{ji}} = \frac{\partial}{\partial w_{ji}} \sum_k w_{jk} o_{pk} = o_{pi} \quad (A5.1.10)$$

Agora define-se

$$\delta_{pj} = -\frac{\partial E_p}{\partial net_{pj}}$$

Por comparação com a Equação (A5.1.4), nota-se que esta definição é consistente com a definição de δ_{pj} usada anteriormente. A Equação (A5.1.9) é então equivalente a:

$$-\frac{\partial E_p}{\partial w_{ji}} = \delta_{pj} o_{pi}$$

Isto significa que deve-se fazer alterações nos pesos de acordo com:

$$\Delta_p w_{ji} = \eta \delta_{pj} o_{pi} \quad (A5.1.11)$$

com δ_{pj} para cada neurônio u_j da rede. Existe um cálculo recursivo simples destes δ 's.

Para calcular $\delta_{pj} = -\frac{\partial E_p}{\partial net_{pj}}$, aplica-se a regra da cadeia para escrever esta derivada

parcial como o produto de dois fatores, um fator refletindo as mudanças no erro como uma função do output do neurônio e um refletindo as mudanças no *output* como função das alterações nos *inputs*. Então tem-se:

$$\delta_{pj} = -\frac{\partial E_p}{\partial net_{pj}} = -\frac{\partial E_p}{\partial o_{pj}} \frac{\partial o_{pj}}{\partial net_{pj}} \quad (A5.1.12)$$

Inicia-se calculando o segundo fator. Pela Equação (A5.1.8) tem-se que:

$$\frac{\partial o_{pj}}{\partial net_{pj}} = f_j'(net_{pj}) \quad (A5.1.13),$$

que é simplesmente a derivada da função f_j para o neurônio j th.

Para calcular o primeiro fator, considera-se dois casos. Primeiramente assume-se que a unidade u_j é uma unidade de *output* da rede. Neste caso, da definição de E_p que:

$$\frac{\partial E_p}{\partial o_{pj}} = -(t_{pj} - o_{pj}), \quad (A5.1.14)$$

que é o mesmo resultado obtido anteriormente da regra Delta padrão (Equação A5.1.4). Substituindo estas duas derivadas parciais na Equação (A5.1.12), tem-se:

$$\delta_{pj} = (t_{pj} - o_{pj}) f_j'(net_{pj}), \quad (A5.1.15)$$

para qualquer unidade *output* u_j .

Se u_j não é um neurônio da camada *output*, usa-se a regra da cadeia para escrever:

$$\sum_k \frac{\partial E_p}{\partial net_{pk}} \frac{\partial net_{pk}}{\partial o_{pj}} = \sum_k \frac{\partial E_p}{\partial net_{pk}} \frac{\partial}{\partial o_{pj}} \sum_i w_{ki} o_{pi} = \sum_k \frac{\partial E_p}{\partial net_{pk}} w_{kj} = - \sum_k \delta_{pk} w_{kj} \quad (A5.1.16)$$

Substituindo (A5.1.13) e (A5.1.16) na Equação (A5.1.12) tem-se:

$$\delta_{pj} = f_j'(net_{pj}) \sum_k \delta_{pk} w_{kj} \quad (A5.1.17)$$

para qualquer unidade u_j que não seja um output da rede

As Equações (A5.1.15) e (A5.1.17) fornecem um procedimento recursivo para calcular os δ 's para todas as unidades da rede, os quais são então usados para calcular as mudanças nos pesos na rede, de acordo com a equação (A5.1.11).

Estes resultados podem ser resumidos em três equações:

$$\Delta_p w_{ji} = \eta \delta_{pj} o_{pi}$$

$\delta_{pj} = (t_{pj} - o_{pj})f_j'(net_{pj})$, se o neurônio j th está na camada *output*

$\delta_{pj} = f_j'(net_{pj}) \sum_k \delta_{pk} w_{kj}$, se o neurônio j th está na camada *hidden*

Numa primeira fase, as entradas são apresentadas e propagadas através da rede para computar o valor da saída o_{pj} para cada neurônio. Esta saída é então comparada com o vetor saída desejado, resultando num erro δ_{pj} para cada neurônio do *output*. Pode-se então calcular a mudança nos pesos para todas as conexões no última camada. A segunda fase envolve uma passagem *backward* através da rede, a qual permite o cálculo recursivo de δ como indicado anteriormente, para todas as unidades da penúltima camada. As mudanças nos pesos para todas as conexões na penúltima camada são efetivadas.

Deve-se ainda especificar uma função de ativação adequada. No desenvolvimento apresentados anteriormente, utiliza-se a derivada da função ativação $f_j'(net_j)$. Isto implica em dizer que necessita-se de uma função de ativação cuja derivada exista. A função deve ser portanto não linear e contínua. Uma função de ativação útil pode ser:

$$o_{pj} = f_j(net_j) = \frac{1}{1 + e^{-\left(\sum_i w_{ji} o_{pi} + \theta_j\right)}} \quad (A5.1.18)$$

onde θ_j é um bias. Para aplicar a regra de aprendizado, necessita-se conhecer a derivada desta função com respeito ao seu input, net_{pj} , onde $net_{pj} = \sum_i w_{ji} o_{pi} + \theta_j$. Esta derivada é dada por:

$$\frac{\partial o_{pj}}{\partial net_{pj}} = o_{pj} (1 - o_{pj})$$

Então, para a função de ativação sigmoidal da Equação (A5.1.18), δ_{pj} para uma unidade da camada *output* é dada por:

$$\delta_{pj} = (t_{pj} - o_{pj}) o_{pj} (1 - o_{pj})$$

e, δ_{pj} para uma unidade do *hidden* arbitrária, é dada por:

$$\delta_{pj} = o_{pj}(1 - o_{pj}) \sum_k \delta_{pk} w_{kj}$$

O procedimento de aprendizado apresentado anteriormente, requer somente que as mudanças nos pesos seja proporcional a $\partial E_p / \partial w$. O método gradiente requer que passos infinitesimais sejam tomados. A constante de proporcionalidade é a taxa de aprendizado neste procedimento. Quanto maior esta constante, maiores as mudanças nos pesos. Na prática, deve-se escolher uma taxa de aprendizagem tão grande quanto possível sem levar à oscilações. Isto oferece um aprendizado mais rápido.

Uma maneira de aumentar a taxa de aprendizado sem levar à oscilações, é incluir o termo do momento. Então, pode-se escrever:

$$\Delta w_{ji}(n+1) = \eta(\delta_{pj} o_{pi}) + \alpha \Delta w_{ji}(n)$$

onde:

n = representa o número da apresentação do conjunto de treinamento à rede

η = taxa de aprendizagem

α = termo do momento, que é uma constante que determina o efeito das mudanças nos pesos passados na atual direção de procura.

NOMENCLATURA

A = área da secção transversal do reator [m^2]

A_R = área da secção transversal do *riser* [m^2]

a_v = área interfacial entre as fases gasosa e particulada, por meio da qual ocorre a troca de calor [m_p^2 / m_r^3]

A_{ra} = área de secção transversal da região anular do *riser* [m^2]

A_{rc} = área de secção transversal da região central do *riser* [m^2]

C = concentração molar do gás [$kmol/m^3$]

C_b, C_d, C_j, C_{jh} = concentrações de reagentes nas fases bolha, emulsão, jato e no final da altura de penetração dos jatos respectivamente [$kmol / m^3$]

$C_{R,i}$ = concentração do componente i no reator de leito arrastado ascendente [$kmol/m^3$]

C_s = concentração do sólido [$gmol/cm^3$]

C_{s0} = concentração inicial do sólido [$gmol/cm^3$]

C_a = concentração do componente A [$gmol / cm^3$]

C_a' = concentração do componente A na zona de reação [$gmol / cm^3$]

C_{a0} = concentração de A no seio da solução [$gmol / cm^3$]

C_{ai} = concentração do componente A no gás na interface entre a zona de reação e difusão [$gmol / cm^3$]

C_{as} = concentração de A na superfície externa do sólido [$gmol / cm^3$]

C_c = concentração mássica do carbono [$kg\ carb. / kg\ catalisador$]

C_{c_0} = concentração de coque na partícula à entrada do reator de leito fluidizado, que corresponde a uma média ponderada entre as concentrações de recirculação e à saída do reator de craqueamento catalítico ($kg\ coque/kg\ catalisador$)

$C_{c_{cra}}$ = concentração de coque do sólido que vem da unidade de craqueamento catalítico ($kg\ coque/kg\ catalisador$)

$C_{c_{di}}$ = concentração mássica de coque à saída do reator de fase diluída ($kg\ coque/kg\ catalisador$)

C_{c_R} = concentração mássica de coque à saída do *riser* ($kg\ coque/kg\ catalisador$)

$C_{c_{rec}}$ = concentração de coque do catalisador que está sendo recirculado ($kg\ coque/kg\ catalisador$)

$C_{cant_{rec}}$ = concentração de carbono que recircula internamente no sistema de regeneração, calculada na iteração anterior à atual, no processo iterativo de solução do sistema de equações

C_{car} = fração mássica de carbono [$kg\ carbono / kg\ catalisador$]

C_h = concentração mássica do hidrogênio [$kg\ hidrog. / kg\ catalisador$]

C_{hid} = concentração mássica de hidrogênio [$kg\ hidrog. / kg\ catalisador$]

CO = fração molar de monóxido de carbono de alimentação

CO₂ = fração molar de dióxido de carbono de alimentação

C_p = calor específico [kJ/ kg K]

C_p = calor específico do sólido [cal / (g C)]

C_{ps} = calor específico do sólido (kJ/kg K)

D₀ = diâmetro do orifício da grade distribuidora de gás[m]

D_a = coeficiente de difusividade do oxigênio [m² / s]

D_B = diâmetro da bolha de gás [m]

D_c = diâmetro da região central do *riser* [m]

D_d = diâmetro da fase diluída (m)

D_{ea} = difusividade mássica efetiva [cm² / s]

DELCC = diferença em módulo entre as concentrações de carbono de recirculação entre duas iterações consecutivas

DELTS = diferença em módulo entre as temperaturas do sólido de recirculação entre duas iterações consecutivas

d_p = diâmetro da partícula [microns]

D_p = diâmetro da partícula [μ m]

D_{p_f} = diâmetro médio das partículas [ft]

D_{pm} = diâmetro médio das partículas [microns]

D_r = diâmetro do *riser* (m)

D_{rif} = diâmetro do reator de leito fluidizado (m)

E = porosidade do leito

E = erro quadrado médio

E = energia de ativação

E_b = porosidade do leito em função das bolhas

E_d = porosidade no leito do *freeboard*

E_{mf} = porosidade de mínima fluidização

E_r = porosidade no leito do *riser*

f = conversão devido a pirólise

F_{AB} = vazão molar na fase bolha [kmol/s]

F_{AE} = vazão molar na fase emulsão [kmol/s]

F_{AG} = vazão molar na fase *grid* [kmol/s]

F_{AJ} = vazão molar nos jatos [kmol/s]

F_{AT} = vazão molar de ar total [kmol/s]

F_g = vazão mássica de gás de combustão

f_s = fração volumétrica do sólido no reator

f_s = 1 - E_R, no leito de fluidização rápida

F_s = vazão de sólidos que vem da unidade de craqueamento catalítico (kg/s)

F_{s_{rec}} = vazão mássica de sólidos regenerados vindas do reservatório A, que é recirculada e retorna para o regenerador de leito fluidizado (kg/s).

F_{se} = Fluxo mássico de sólidos alimentado no reator de leito fluidizado (kg/s)

F_{sec} = Fluxo mássico de sólidos recirculados (kg/s)

F_t = vazão molar total de ar [kmol/s]

g = aceleração da gravidade [m/s²]

g_l = aceleração da gravidade [$\frac{ft}{s^2}$]

h = coeficiente de transferência de calor gás-filme $[\text{cal} / (\text{cm}^2 \text{ C seg})]$

h = coeficiente de transferência de calor $[\text{kJ} / \text{m}^2 \text{ s K}]$

H = altura do reator de leito fluidizado

h_{zm} = altura da zona morta

hav = termo de transferência de calor gás-partícula

Hd = altura do reator de fase diluída (m)

hj = altura de penetração dos jatos (m)

Hmf = altura de mínima fluidização [m]

Hr = altura do *riser* (m)

$Hrlf$ = altura do reator de leito fluidizado (m)

i_{pi} = elemento i do vetor entrada

K = grupo que representa a variação total do componente considerado devido a reações químicas $[\text{kmol/s}]$. Análogo ao parâmetro r_T apresentado no Capítulo 2.

K' = grupo que representa a variação total do componente considerado devido a reações químicas $[\text{kmol m}^3/\text{s}]$

K " = grupo da taxa de reação $[\text{kmol} / \text{m}_p^3 \text{s}]$

K_1 = constante da taxa da reação (2.1) $[\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}]$

K_2 = constante da taxa da reação (2.2) $[\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}]$

k_3 = constante da taxa de reação $[\frac{(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}})^{n-1}}{\text{seg}}]$

k_4 = constante da taxa da reação $[1/\text{s}]$

k_5 = constante da taxa de oxidação do hidrogênio $[\frac{\text{m}^3}{\text{kmol} \times \text{seg}} \times (\frac{\text{kgcat}}{\text{kgcoque}})^{N-1}]$

K_B = termo que representa a taxa de reação na fase bolha $[\text{kmol}/\text{m}^3]$

K_{bc} = coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a nuvem que as circunda $[1/\text{s}]$

K_{be} = coeficiente de transferência de massa entre as fases bolhas e emulsão $[1/\text{s}]$

k_c = constante da taxa de oxidação total de carbono $[\frac{\text{m}^3}{\text{kmolO}_2 \times \text{seg}} \times (\frac{\text{kgcat}}{\text{kgcarb}})^{N-1}]$

Kc = constante da taxa global de reação no Capítulo 2 $[1/(\text{atm s})]$

K_{ce} = coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão $[1/\text{s}]$

K_E = termo que representa a taxa de reação na fase emulsão $[\text{kmol}/\text{m}^3]$

K_{het} = grupo que representa as taxas de reação heterogêneas $[\text{kmol}/\text{m}^3]$

K_{hom} = grupo que representa as taxas de reação homogêneas $[\text{kmol}/\text{m}^3]$

$k_{i,j}$ = coeficiente da taxa de reação para formação de j a partir de i

KI = constante da taxa de reação de consumo de oxigênio no Capítulo 2 $[1 / \text{atm s}]$

KII = constante da taxa de reação da formação de água no Capítulo 2 $[1 / \text{atm s}]$

Mc = peso molecular médio do coque $[\text{kg}/\text{kmol}]$

$Mcar$ = peso molecular de carbono $[\text{kg carbono}/ \text{kmol carbono}]$

$Mhid$ = peso molecular do hidrogênio $[\text{kg hidrogênio} / \text{kmol hidrogênio}]$

n = razão estequiométrica (mol sólido / mol gás)

n = razão atômica entre o hidrogênio e o carbono (CH_n)

O = valor predito pela rede

O_2 = fração molar de oxigênio de alimentação

$[O_2]$ = concentração molar de oxigênio [$\text{kmol } O_2 / \text{m}^3$]

O_j = saída da camada *hidden* calculada.

O_k = saída da camada *output* calculada.

o_{pj} = saída atual calculada do componente j do modelo p

ORIF = número de orifícios da grade distribuidora de ar

P = pressão do sistema [atm]

PERC = percentagem arrastada para o combustor, neste caso, PERC = 0.5

PM = peso molecular [kg/kmol]

PM_{air} = peso molecular do ar [kg/kmol]

PM_{wat} = peso molecular da água [kg/kmol]

Q_o = vazão volumétrica de ar ou agente fluidizante em cada orifício do distribuidor [m^3 / s]

Q_g = vazão mássica de gás [kg / s]

Q_s = fluxo mássico do sólido [kg/s]

R = constante dos gases

R_1 = taxa da reação (2.1) [kmol s^{-1}]

R_2 = taxa da reação (2.2) [kmol s^{-1}]

r_c = taxa do oxidação do coque [$\text{kmol coque/kg cat s}$]

r_c^I = taxa do oxidação do coque [kg coque/kg cat s]

r_{carb} = taxa do oxidação do carbono [$\text{kmol carb./kg cat s}$]

r_{carb}^I = taxa de reação de oxidação do carbono [$\frac{\text{kmolcarb.}}{\text{kgcat} \times \text{seg}}$]

R_{CO} = taxa de formação de CO na oxidação do coque [kmol/s]

R_{CO_2} = taxa de formação de CO_2 na oxidação do coque [kmol/s]

R_{H_2O} = Taxa de formação de água [kmol/s]

R_{O_2} = taxa de consumo de oxigênio pela queima do coque [kmol/s]

r_3 = taxa de reação de oxidação homogênea de CO [$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \times \text{s}}$]

r_4 = taxa da reação de oxidação catalítica de CO [$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \times \text{s}}$]

r_5 = taxa de reação de oxidação do hidrogênio [kmol hidrog./kg cat x seg]

r_{Ti} = termo que representa a diferença total de concentração de cada um dos componentes em fase gasosa devido à taxa de reação [kmol/seg]

$r_{T_{CO}}$ = termo que representa a variação total do monóxido de carbono [kmol/s]

$r_{T_{CO_2}}$ = termo que representa a variação total do CO_2 devido à reação química [kmol/s]

$r_{T_{H_2O}}$ = termo que representa a variação total da água devido a reação química de oxidação do hidrogênio [kmol/s]

$r_{T_{O_2}}$ = termo que representa a variação total de oxigênio devido a todas as reações químicas consideradas [kmol/s]

r_c = raio do centro que não reage

R_c = taxa de reação do coque [kmol/s]

S = relação molar CO_2 / CO

S_j = o somatório das entradas da camada *hidden*

S_k = o somatório das entradas da camada *output*

Sh^* = número de Sherwood modificado

T = temperatura [K]

T_g = Temperatura atual do gás, considerando o arraste de vapor

T_{g_0} = Temperatura do ar atmosférico

t_{pj} = saída desejada do componente j do modelo p

T_{s_0} = Temperatura do sólido, ou do vapor arrastado do retificador

T_g = temperatura do gás de alimentação

TRE = tempo de residência na região de bolhas (s)

TRED = tempo de residência no *freeboard* (s)

TREJ = tempo de residência na região dos jatos (s)

TRER = tempo de residência no *riser* (s)

T_{s_0} = temperatura da partícula à entrada do reator de leito fluidizado, que corresponde a uma média ponderada entre as temperaturas de recirculação e à saída do reator de craqueamento catalítico (K)

$T_{s_{crac}}$ = temperatura do sólido que vem da unidade de craqueamento catalítico (K)

$T_{s_{dil}}$ = temperatura do sólido à saída do reator de fase diluída (K)

T_{s_R} = temperatura do sólido à saída do *riser* (K)

$T_{s_{rec}}$ = temperatura do catalisador que está sendo recirculado (K)

$T_{sant_{rec}}$ = temperatura do sólido que recircula internamente no sistema de regeneração, calculada na iteração anterior à atual, no processo iterativo de solução do sistema de equações [K]

U_B = velocidade superficial das bolhas [m/s]

U_{mf} = velocidade do gás para manter o leito nas condições de mínima fluidização [m/s]

U_s = velocidade superficial do gás [m/s]

$u_{s,g}$ = velocidade superficial do gás [m/s]

V = volume total do leito [m^3]

V_{comb} = taxa de fluxo mássico de vapor que segue para o combustor

V_{mf} = velocidade do gás para manter o leito nas condições de mínima fluidização [ft/s]

V_s = vazão mássica de catalisador [kg/s]

v_s = velocidade do sólido [m/s]

v_{sol} = velocidade do sólido [m/s]

VAPC = vazão mássica de vapor que vai para o combustor (kg/s)

VAZM = Vazão mássica de gás alimentada no regenerador (kg/s)

VAZRET = vazão mássica de vapor de água vinda do retificador (kg/ton)

VE = volume da emulsão [m^3]

V_e = volume ocupado pela emulsão [m^3]

W = massa de catalisador [kg]

w = pesos

w = peso do carbono atual

w_0 = peso inicial do carbono

w_{ash} = peso de resíduo (cinza) presente no carbono

X = porcentagem da vazão mássica de sólido que flui do *riser* para a fase diluída, e que neste caso, foi considerado 15%.

x = entradas

x = conversão devido ao primeiro estágio

x_c = conversão

y = valor real

Y = fração molar de oxigênio

$y_k^{(m)}$ = saída desejada do neurônio k para o conjunto m de dado entrada-saída

YCO = fração molar de monóxido de carbono atual, considerando o arraste de vapor

YCO_0 = fração molar de monóxido de carbono no ar atmosférico

YCO_2 = fração molar de dióxido de carbono atual, considerando o arraste de vapor

YCO_{20} = fração molar de dióxido de carbono no ar atmosférico

YH_2O = fração molar de vapor de água atual, considerando o arraste de vapor

YH_2O_0 = fração molar de vapor de água no ar atmosférico

YO_2 = fração molar de oxigênio atual, considerando o arraste de vapor

YO_{20} = fração molar de oxigênio no ar atmosférico

z = variável independente

z = estreita camada da partícula onde a reação química se processa, no modelo heterogêneo

β = fração de coque no gás [kmol coque/kmol gás]

μ = viscosidade do gás [kg / m s]

μ = viscosidade do gás [$\frac{N \times s}{m^2}$]

μ_l = viscosidade do gás [$\frac{lb}{ft \times s}$]

Ω = área da secção transversal do reator

ρ = massa específica do gás [kg/m³]

ρ_{gl} = massa específica do gás [$\frac{lb}{ft^3}$]

ρ_{sl} = massa específica das partículas de catalisador [$\frac{lb}{ft^3}$]

ρ_s = massa específica do sólido [kg/m³]

ρ_s = massa específica do sólidos (kg/m³)

δ = raio adimensional da região central (r_c / R)

ϕ = módulo de Thiele

ϕ = função de desativação com respeito ao coque

ΔH_1 = calor de reação em [kJ/kmol]
 ΔH_2 = calor de reação em [kJ/kmol]
 ΔH_4 = calor de reação em [kJ/ kmol]
 ΔH_5 = calor de formação da água em [kJ/kmol]
 ΔH_R = calor de reação [kJ/kmol]

indices:

a = região anular do *riser* (*annulus*)
 b = bolha
 B = bolhas
 c = região central do *riser* (*core*)
 car = carbono
 D = fase densa (bolhas+emulsão)
 d = densa
 E = emulsão
 FMZ = zona de mistura perfeita
 g = gás
 het = reações em fase heterogênea (fase sólida)
 hid = hidrogênio
 hom = reações em fase homogênea (fase gasosa)
 i = componente i gasoso
 i = refere-se à região de interface entre as zonas de difusão e zona de reação química no modelo de retração do catalisador
 j = fase jato
 k = reação k
 k = índice que representa o número de neurônios da camada *output*
 l = reação l
 m = reação m
 m = índice que representa o número de modelos de treinamento (conjunto entrada-saída) apresentado à rede.
 mf = mínima fluidização
 R = *riser*
 s = sólido
 S = refere-se ao componente sólido no modelo de retração do catalisador
 t = total
 ZM = zona morta
 0 = condição de entrada ou inicial
 0 = refere-se à condição da superfície externa à partícula no modelo heterogêneo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARENA, U.; MALANDRINO, A.; MASSIMILLA, A. (1991), "Modelling of Circulating Fluidized Bed Combustion of a Char", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 69, pp.860-868.

ARTHUR, J. R.; (1951) "Reactions between Carbon and Oxygen", *Trans. Faraday Soc.*, vol 47, pp 164.

BALAKRISHNAN, A. R.; PEI, D. C. T. (1975); *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 231.

BEHIE, L.A., KEHOE, P. (1973), "The Grid Region in a Fluidized Bed Reactor", *AIChE Journal*, volume 19, number 5.

BERRUTI, F.; KALOGERAKIS, N., (1989) "Modelling the Internal Flow Structure of Circulating Fluidized Beds", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, volume 67, pages 1010 - 1014.

BHAT, N.; McAVOY, T. J., (1990) "Use of Neural Nets for Dynamic Modeling and Control of Chemical Process Systems", *Computer Chem. Engng.*, vol 14, No 4/5, pp 573-583.

BONDI, A.; MILLER, R. S.; SCHLAFFER, W. G. (1962) "Rapid Deactivation of Fresh Cracking Catalyst", *I & EC Process Design and Development*, vol. 1, No. 3., pp. 196-203.

BRENT, R. P., (1973), "Some efficient algorithms for solving systems of nonlinear equations. *SIAM J Numer. Analysis*, 10, pp 327-344

BROYDEN C. G. (1965), "A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Math. Comput.*, 19, pp 577-593.

BROWN K. M., (1966), "A quadratically convergent method for solving simultaneous nonlinear equations", Ph.D. Dissertation, Purdue University.

CARPENTER, G.; GROSSBERG, S. (1987); "A Massively Parallel Architecture for a Self-Organizing Neural Pattern Recognition Machine", *Comput. Vision Graphics Image Process.*, 37, pp 54-115.

DAVIDSON, J.F., HARRISON, D. (1963), " Fluidized Particles", Cambridge University Press, Cambridge.

DIMITRIS, C. PSICHOGIOS; LYLE, H. UNGAR (1992), "A Hibrid Neural Network-First Principles Approach to Process Modeling", *AIChE Journal*, Vol. 38, No. 10, pp 1499 - 1511.

DUTTA, S.; WEN, C. Y.; BELT, R. J. (1977); "Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide atmosphere", *Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 16, pp. 20

ERRAZU, A.F., de LASA, H.I., SARTI, F. (1979); "A Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator Model: Grid Effects", *Canadian Journal Chemical Eng*, volume 57

FALTSI-SARAVELOU, O., VASALOS, I.A. (1991), "FBSim: A Model for Fluidized bed Simulation - I. Dynamic Modelling of an Adiabatic Reacting System of Small Gas Fluidized Particles", *Computers Chemical Eng.*, volume 15, number 9.

FALTSI-SARAVELOU, O.; VASALOS, I.A.; DIMOGIORGAS, G. (1991), "FBSim: A Model for Fluidized bed Simulation - II. Simulation of an Industrial Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator", *Computers Chemical Eng.*, volume 15, number 9.

FILAYSON, B. A. (1971), "Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 26, pp. 1081 - 1091.

FINLAYSON, B. A. (1972), "The Method of Weighted Residual and Variational Principles", Academic Press, New York.

FINLAYSON, B. A. (1975), "Weighted residual methods and their relation to finite element methods in flow Problemas, In Finite Elements in Fluids" (Edited by R. H. Gallagher et al.), Vol. 2, Cap. 1, Wiley, New York

FORD, W. D.; REINEMAN, R. C.; VASALOS I. A. (1977), " Operating Cat Crackers for Maximum Profit"

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B., (1990); "Chemical Reactor Analysis and Desing", segunda edição.

FUKUSHIMA, K.; MIYAKE, S. (1984); "Necognitron: A New Algorithm for Pattern Recognition Tolerant of Deformations and Shifts in Position", *Pattern Recognition*, **15**, 455-469.

GRACE, J.R. (1984), "Generalized models for isothermal fluidized bed reactors", Cap 13 in Recent Advances in Engineering Analysis of Chemically Reacting Systems, ed. L. K. Doraiswamy, Wiley Eastern, New Delhi, pages 237-255.

GRACE, J. R., de LASA H. I. (1978), "Reaction Near the Grid in Fluidized Beds", *AIChE Journal*, volume 24, No. 2, pp 364-366.

GROSBERG, S. (1987); "The Adaptative Brain", Vols 1 e 2. *Elsevier/North-Holland*, Amsterdam.

HECHT-NIELSEN R. (1987); "Counterpropagation Networks", *Proc. IEEE Int. Conf. on Neural Networks*.

HECHT-NIELSEN R. (1988); "Neurocomputer Applications", *Neural Computers* (Eckmiller *et al.*, Eds). Springer-Verlag, New York.

HO, T.C., KO, K.N., CHANG, C.C., FAN, L.T. (1984), "Dynamic Simulation of a Shallow-jetting fluidized-bed coal combustor", *Powder Technology*, vol. 53, pp. 247-256.

HOWARD, J.B.; WILLIAMS, G. C.; FINE, D. H. (1973), "Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation in Post Flame Gases", *14th Symp. Int. Combustio*, Combustion Institute, pp. 975.

HUGHES, R (1984) "The Application of Noncatalytic Reaction Theory to the Regeneration of Coked Catalysis", capítulo 12 do livro *Recent Advances in the Engineering Analysis of Chemically Reacting Systems*, Edited by L. K. Doraiswamy, Wiley Eastern.

KARIN, M. N.; RIVERA, S. L. (1992), "Comparison of Feed-Forward and Recurrent Neural Networks for Bioprocess State Estimation", *European Symposium on Computer Aided Process Engineering -1*, pp. S369-S377.

KOSKO, B. (1987); "Bidirectional Associative Memories", *BYTE Mag. Sept.*

KRISHNA, A. S.; PARKIN, E. S.; "Modelling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units", *Chem. Eng. Proc.*; pp 57-62, 1985

KUNNI, D., LEVENSPIEL, O. (1968), "Bubbling bed model" - *I. & E. C. Fundamentals*, vol. 7, No.3, pp. 446-452.

de LASA, H. GRACE, J.R. (1979), "The Influence of the Freeboard Region in a Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator", *AIChE Journal*, volume 25, number 6.

LEVA, M. (1960), "Fluidization", McGraw-Hill, New York

LIANG-SUN LEE, SHUH-WOEI YU, CHUNG-TIEN CHENG (1989), "Fluidized-bed Catalyst Cracking Regenerator Modelling and Analysis", *The Chemical Engineering Journal*, vol 40, pp. 71-82.

LONA BATISTA, L. M. F. (1994) "Modelagem e Simulação de Regeneradores Industriais", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

MACIEL FILHO, R. (1989), “

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1994, a), " Modelagem Matemática de um reator de Leito Arrastado Ascendente Usado como Regenerador de Partículas de Catalisador", Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor e Matéria - LATCYN, Venezuela-Caracas

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1994, b), "Modelagem Matemática de Regeneradores Industriais de Craqueamento Catalítico", *XXI ENEMP*, Belo Horizonte, Brasil.

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1994, c), " Modelagem Matemática de Regeneradores Industriais de Catalisadores de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado", Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor e Matéria - LATCYN, Venezuela-Caracas

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1994, d), "Mathematical Modelling of Catalytic Regenerator", ELAIQ: Encontro Latinoamericano de Engenharia Química, Chile-Antofagasta

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1994, e), "Simulação de Regeneradores de Craqueamento Catalítico Assumindo Modelo Heterogêneo", IV Congreso Argentino de Ingenieria Quimica, Santa Fe, Argentina.

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L. M. F. (1994, f), “Modelagem Heterogênea de Regeneradores Industriais”, *XXII ENEMP*, Florianópolis - Santa Catarina - Brasil.

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1994, g), "Simulação de Regeneradores Industriais do Processo de Craqueamento Catalítico" 10 Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, Brasil

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1995, a), “Modelagem Heterogênea de Regeneradores de Catalisadores de Craqueamento Catalítico”, XIII congresso Brasileiro e II Congresso Ibero Americano de Engenharia Mecânica - COBEM-CIDIM, Belo Horizonte, Brasil.

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1995, b), “Modelagem Heterogênea de Regeneradores Industriais Considerando a Recirculação de Catalisador”, XVI Congresso Ibero Latino Americano sobre Métodos Computacionais para Engenharia - XVI CILAMCE, Curitiba, Paraná, Brasil

MACIEL FILHO, R.; LONA BATISTA, L.M.F. (1995, c), “Modelagem de Sistemas de Regeneração de Catalisadores: Uma Análise Numérica de Simulação”, *XXI ENEMP*, Maringá - Paraná - Brasil

MACIEL FILHO R.; LONA BATISTA L.M.F (1996,a), "A Fast Fluidized Bed Reactor for Industrial FCC Regenerator", 14th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Brugge-Belgium - ISCRE 14 (em processo de publicação).

MACIEL FILHO R.; LONA BATISTA L.M.F (1996,b), "Reator de Leito Circulante para regeneração de Catalisadores em Unidades Industriais de FCC ", 11 Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (em processo de aceitação).

MARTIN, M. P.; DEROUIN, C.; TURLIER, P.; FORISSIER, M.; WILD, G.; BERNARD, J. R. (1992), " Catalytic Cracking in Riser Reactors: Core-Annulus and elbow effects", *Chem. Eng. Sci.*, vol.47, No. 9-11, pp. 2319-2324.

MASSOTH, F. E. (1967); *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, volume 6, pp. 200

MOLEY, K; DE LASA, H. I. (1987); "On the Determination of Kinetic Parameters for the Regeneration of Cracking Catalyst", *Can. J. Chem. Eng.*, vol 65, PP 773-777.

ORCUTT, J. C. (1962) in DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. (1971), pp. 428 (*Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, vol.38, pp1)

PALOSCHI, J. R.; PERKINS, J. D. (1988), "An implementation of quasi-Newton methods for solving sets of nonlinear equations", *Compt. Chem. Engng.*, vol 12, No. 8, pp 767-776.

PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J.; KENNEDY, G., in P. BASU, M. HORIO and M. HASATANI (1991), "Circulating Fluidized Bed Technology III", Pergamon, Oxford., pp. 599.

PERES WAGNER, (1989) "Modelagem Matemática de Regeneradores Industriais de Catalisadores de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado" Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

RUMELHART, D.; McCLELLAND, J.(1986); "*Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition*", Vol. 1, Capítulo 8, MIT, Cambridge, Mass.

SHETTIGAR, U. R.; HUGHES, R. (1971) "Prediction of Transient Temperature Distribution in Gas-Solid Reactions", *Chem. Eng. Journal*, vol. 3, pp. 93-99

STEFFANI EVANDRO (1993), "Método de Colocação Ortogonal em Elementos Finitos Aplicado à Solução de Problemas Bidimensionais de Escoamento Laminar em Dutos Cilíndricos", Tese de Mestrado, Fac. Eng. Química, Unicamp.

TONE, S. MIURA, S.-i; OTAKE, T. (1972), " Kinetics of Oxidation of Coke on Silica-Alumina Catalysts", *Bull. Jap. Petrol. Inst.*; vol. 14, pp.76.

TSUO, Y. P., GIDASPOW, D. (1990),"Computation of Flow Patterns in Circulating Fluidized Beds", *AIChE Journal*, vol. 36, No. 6, pp. 885-896.

VILLADSEN, J; SORENSEN, (1969), "Solution of Parabolic Partial Differential Equations by a Double Collocation Method", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 24, pp. 1337-1349.

VILLADSEN, J; STEWARD, W.E. (1967), "Solution of boundary value problems by orthogonal collocation", *Chem. Engng Sci.* vol 22, pp 1483.

WANG, G. -x; S. -x, LIN; W. -J. MO; C. -I. PENG; G.-h., YANG (1986) "Kinetics of combustion of carbon and hydrogen in carbonaceous deposits on zeolite - type cracking catalysts", *Ind. Engng. Chem. Process. Des. Dev.*, 25, pp 626.

WEISZ (1968), "Combustion of Carbonaceous Deposits with Porous Catalyst Particle III. The CO_2 /CO product ratio", *J. Catal.*, vol 6 pp.425.

WONG, R.; PUGSLEY, T.; BERRUTI, F. (1992) "Modelling the Axial Voidage Profile and Flow Structure in Risers of Circulating Fluidized Beds", *Chemical Engineering Science*, volume 47, number 9 - 11, pages 2301-2306.

YONG SUNG GHIM; HO NAM CHANG (1983), "Orthogonal Collocation for the Analysis of Immobilized Enzyme Systems", *Computers and Chemical Engineering*, vol. 7, No. 3, pp. 195-199.

ZHANG, W., TUNG, Y., JONHSSON, F. (1991) "Radial Voidage Profiles in Fast Fluidized Beds of Different Diameters", *Chemical Engineering Science*, volume 46, number 12, pages 3045 - 3052.

ABSTRACT

In this work, it is developed a software to simulate a regeneration system of a catalytic cracking industrial unit. Firstly, deterministic models are developed, and latter on, it is used backpropagation neural network and a hybrid model with neural network.

The regeneration system is formed by a sequence of reactors with different hydrodynamic regime. A fluidized bed reactor is followed by a riser and freeboard.

Initially, the solid recirculation inside of system is not taken into account, and latter on, this recirculation is considered. In this latter case, an iterative procedure is proposed to break the information cycle.

The material and energy balance equations form a system of nonlinear integro-differential equations. Firstly, these have been solved using Runge-Kutta method and Trapezoidal Rule. An alternative procedure is proposed, where the Orthogonal Collocation Method is used. When this is the case, differential equations are discretized and integrals are solved by Quadrature.

The regeneration system is also simulated by use of Backpropagation Neural Network. Process and Project Neural Network are developed. Parameters like compounds concentration profiles and temperature profiles are obtained.

A hybrid model with neural network is proposed, where the material balance is solved by deterministic model, whereas the temperature profiles are obtained by neural network.