

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA
REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA
DE CICLOEXANO**

Tiago Roberto Pretto

Porto Alegre, 2017

Estimação dos parâmetros cinéticos da reação de desidrogenação catalítica de cicloexano

Tiago Roberto Pretto

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção de título de Engenheiro Químico da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Schwaab

Porto Alegre, 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais e minha irmã pelo constante apoio, as palavras de incentivo, as eventuais colocações duras (mas necessárias) e, acima de tudo, pelo amor.

Agradeço ao meu orientador Márcio pela ajuda e orientação e também a Elisa cuja orientação nesses dois anos de IC me levou a este tema (ainda, obrigado pelos ensinamentos sobre excel e word que foram de grande ajuda neste trabalho).

Por fim, agradeço àqueles que deram vida a estes anos de UFRGS: Débora, Deise, Gabriela e Karina. Ainda, Cláudia, Camila e Luisa, Rodrigo e demais pessoas da Reatividade e Catálise. Com especial carinho, ao “óleo” da Engenharia Química: Cassandra, Paola, Fernanda, Gio, Arieli, Luiza: vocês deixaram o curso muito mil vezes melhor. E Henrique, obrigado por fazer minha vida mais feliz.

“O que conquistamos internamente modificará a realidade externa”.

(Plutarco)

RESUMO

Neste trabalho, a melhor abordagem para a estimação dos parâmetros cinéticos da reação catalítica de desidrogenação de cicloexano foi estudada. As medições experimentais foram ajustadas às cinéticas de primeira ordem reversível e irreversível, o uso de mínimos quadrados (MQ) e mínimos quadrados ponderados (MQP) foi avaliado, e os parâmetros da equação de Arrhenius estimados usando a forma tradicional e reparametrizada. Otimização por enxame de partículas, aliado a Newton-Gauss, foi utilizado como método de minimização da função objetivo. Concluiu-se que o uso de cinética de primeira ordem reversível, MQP e equação de Arrhenius reparametrizada levaram ao melhor ajuste do modelo. O uso da equação de Arrhenius tradicional deu origem à alta correlação entre os parâmetros e seu uso pode levar a valores errôneos de k_0 e E . Ainda, ponderações foram feitas sobre o efeito de compensação entalpia-entropia e sua distinção de correlações de origem puramente estatísticas.

Palavras-chave: estimação de parâmetros; reação modelo; efeito de compensação; reparametrização

ABSTRACT

This work seeks the best approach to estimate the kinetic parameters of the catalytic dehydration reaction of cyclohexene into benzene. The experimental measurements were adjusted into first order reversible and irreversible kinetics. The use of least squares (LS) and weighted least squares (WLS) methods was evaluated. Arrhenius law's parameters were estimated using the traditional and reparameterized form. Particle swarm optimization allied with Newton-Gauss optimization was used to minimize the objective function. First order reversible kinetics, WLS and the reparameterized form of Arrhenius law presented the best fit. Arrhenius equation in its traditional form led to highly correlated parameters, which might lead to a false estimative of parameters k_0 and E . Furthermore, considerations were made about the entropy-enthalpy compensation effect and how it is often mistaken with correlations of statistical origin.

Key words: parameter estimation, model reaction, compensation effect, reparameterization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da unidade reacional.	13
Figura 2 – Valores observados <i>versus</i> preditos pelo modelo (cinética de primeira ordem irreversível com estimador de MQ).	18
Figura 3 – Resíduos relativos em relação aos valores preditos pelo modelo (cinética de primeira ordem irreversível e estimador de MQ).	18
Figura 4 – Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o caso 1 e equação de Arrhenius <i>não reparametrizada</i>	19
Figura 5 – Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o caso 1 e equação de Arrhenius <i>reparametrizada</i>	20
Figura 6 – Valores observados <i>vs.</i> preditos pelo modelo para o segundo caso.	21
Figura 7 – Resíduos relativos em relação aos valores preditos para o modelo para o segundo caso.	21
Figura 8 – Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o segundo caso e equação de Arrhenius <i>não reparametrizada</i>	22
Figura 9 – Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o segundo caso e equação de Arrhenius <i>reparametrizada</i>	22
Figura 10 - Valores observados <i>vs.</i> preditos pelo modelo para o terceiro caso.	23
Figura 11 – Resíduos relativos em relação aos valores preditos pelo modelo para o terceiro caso.	23
Figura 12 – Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o terceiro caso e equação de Arrhenius <i>não reparametrizada</i>	24
Figura 13 - Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o terceiro caso e equação de Arrhenius <i>reparametrizada</i>	25

LISTA DE SIGLAS

MQ - Mínimos quadrados

MQP - Mínimos quadrados ponderados

NUCAT/UFRJ - Núcleo de Catálise da Universidade Federal do Rio de Janeiro

OCDE - Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico

OEP - Otimização por enxame de partículas

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Parâmetro verdadeiro
$\hat{\theta}$	Parâmetro estimado
Y	Variável resposta observada experimentalmente
\hat{Y}	Variável resposta predita pelo modelo
σ_i^2	Variância experimental do i-ésimo experimento
k	Taxa específica de reação
k_0	Fator pré-exponencial
$k_{T_{ref}}$	Fator pré-exponencial para T de referência
E	Energia de ativação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ideais ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔS_0^\ddagger	Entropia padrão de ativação no estado de transição ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH_0^\ddagger	Entalpia padrão de ativação no estado de transição ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
r_i	Taxa de reação do componente i ($\text{mol}\cdot\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
X_i	Conversão do componente i
F_i	Vazão molar do componente i ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
v	Vazão volumétrica ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)
P_{i_0}	Pressão parcial inicial do componente i (bar)
P_i	Pressão parcial do componente i (bar)
m_{cat}	Massa total de catalisador da condição experimental (g)
NE	Número de experimentos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Catálise e reações modelo	3
2.2. Modelagem e estimação de parâmetros.....	4
2.3. Estimadores	5
2.4. Precisão na estimação de parâmetros.....	7
2.5. Efeito de compensação <i>vs.</i> correlação estatística	8
2.6. Modelo reparametrizado	10
2.7. Métodos numéricos para mínimos quadrados não linear.....	11
3. MÉTODOS	12
3.1. Desidrogenação do cicloexano	12
3.2. Modelagem do reator	13
3.3. Modelo Cinético	15
3.4. Estimador e método numérico	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1. Primeiro caso: cinética de primeira ordem irreversível e estimador de MQ ...	17
4.2. Segundo caso: modelo de primeira ordem <i>reversível</i> e estimador de MQ	20
4.3. Terceiro caso: estimador de MQP e cinética de primeira ordem reversível ...	23
5. CONCLUSÃO	26
REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

Catálise é essencial à indústria química e, portanto, extensa pesquisa e tecnologia têm sido dedicada ao estudo e caracterização de novos catalisadores. Reações modelo foram por muitos anos usadas para caracterizar a dispersão de catalisadores suportados e ainda hoje têm uso em casos onde quimissorção é difícil ou inviável. A desidrogenação catalítica do cicloexano, que ocorre sobre catalisadores de platina dispersa em alumina, é um exemplo de reação modelo. A taxa específica da reação é proporcional à área dos átomos de platina expostos à superfície. Caracterização da dispersão da platina em alumina se torna, então, um problema de estimação dos parâmetros cinéticos da reação.

Estimação de parâmetros é uma área da inferência estatística que busca valores numéricos para fatores que descrevem a configuração física a qual estão sujeitas as variáveis dependentes e independentes de um sistema. O estimador é a fórmula ou método matemático que busca aproximações dos parâmetros desconhecidos a partir de medições experimentais.

Como medições experimentais estão sujeitas a erros, a estimação de parâmetros faz uso de conceitos de probabilidade e estatística para achar os melhores valores possíveis para os parâmetros que se deseja estimar e possibilitar suas interpretações.

Um dos desafios de se estimar parâmetros cinéticos de uma reação está na forma da equação de Arrhenius, que não é linear em relação aos parâmetros. Isso gera uma alta correlação paramétrica que impede que os verdadeiros valores do fator pré-exponencial k_0 e da energia de ativação E sejam estimados. Uma alternativa é escrever a equação de Arrhenius na forma reparametrizada.

Muitas vezes, é atribuído sentido físico à correlação descrita acima - fenômeno conhecido como efeito de compensação. Embora a existência do efeito de compensação tenha sido relatada diversas vezes na literatura, é preciso tomar cuidado para distinguir

os efeitos termodinâmicos da correlação de origem estatística, que não tem significado físico.

Neste trabalho, os coeficientes cinéticos da reação catalítica de desidrogenação de cicloexano são estimados para uma cinética de primeira ordem irreversível e reversível. A equação de Arrhenius é utilizada no seu formato tradicional e no formato reparametrizado e comparações são feitas em relação à existência de correlação paramétrica. Ainda, é analisada a aptidão da função objetivo quanto ao uso do estimador de mínimos quadrados (MQ) e mínimos quadrados ponderados (MQP). Em todos os casos, é verificada a veracidade das hipóteses estatísticas na qual se fundamenta o problema de estimação de parâmetros assim como as regiões de confiança para os valores estimados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são introduzidos conceitos importantes para o problema de estimação de parâmetros e a motivação por trás do uso da reação de desidrogenação catalítica do cicloexano como reação modelo.

2.1. Catálise e reações modelo

Catálise é parte fundamental da indústria química. Figueiredo e Ribeiro (2007) relatam que mais de 80 % dos processos industriais são catalisados (incluindo produtos farmacêuticos). Ainda, de acordo com dados da OCDE, 30 a 40 % do PIB de países desenvolvidos depende da catálise e das tecnologias catalíticas. Dessas operações catalíticas, a catálise heterogênea é ampla maioria.

O desempenho de um catalisador sólido está associado à natureza dos sítios reacionais em sua superfície, portanto, características como área específica (expressa em m^2/g de catalisador) são rotineiramente monitoradas na indústria (Hagens, 2006).

É importante ressaltar que embora a área específica seja uma das características mais importantes na catálise heterogênea, materiais suportados não apresentam uma relação direta entre área específica e atividade catalítica. Neste caso, a propriedade de interesse é a superfície ativa (também referida como dispersão), que é a área de átomos do metal suportado exposta à superfície (Hagens, 2006).

A superfície ativa é comumente determinada por quimissorção seletiva. Para que essa técnica tenha sucesso, entretanto, é preciso saber a estequiometria de adsorção na superfície do material. A espécie adequada a ser usada em métodos de quimissorção depende das características da fase ativa e do suporte. Ela deve ser tal que seja adsorvida na superfície da fase ativa, mas não na do suporte. É importante também que a adsorção ocorra em monocamada. (Vannice, 2005).

Desidrogenação de cicloexano foi durante muito tempo usada como reação modelo para caracterizar e comparar a dispersão de sítios metálicos em diferentes catalisadores quando técnicas como quimissorção ainda eram pouco difundidas. Com a maior precisão que os métodos modernos de estimação de parâmetros trazem à modelagem matemática, o uso de reações modelo tem novamente se tornado atrativo em casos onde a quimissorção é difícil ou inviável.

Metais do grupo 8 (Ni, Pt, Pd) promovem facilmente a desidrogenação do cicloexano, levando à formação de anéis aromáticos. Esta reação é conveniente de ser usada como reação modelo por três motivos: ser, em geral, satisfatoriamente representada por uma estequiometria de primeira ordem; ocorrer apenas em centros metálicos e ser insensível à estrutura do suporte na maioria dos casos (Belskaya, 1997). Estabelece-se uma proporcionalidade entre a constante cinética da reação e a superfície ativa do catalisador. Desse modo, a caracterização da dispersão da fase ativa torna-se um problema de estimação dos parâmetros cinético da reação.

2.2. Modelagem e estimação de parâmetros

Modelos matemáticos são de grande importância para interpretar as características de um sistema e fazer previsões sobre o seu comportamento. Projeto, otimização e controle de processos industriais fazem amplo uso de modelos matemáticos (Schwaab *et al.*, 2008).

Em um modelo matemático, ao representar-se a forma como as variáveis independentes se relacionam entre si, faz-se comumente o uso de parâmetros (ou constantes). Ao contrário das variáveis independentes, parâmetros não costumam ser medidos experimentalmente. Ao invés disso, eles são inferidos a partir dos dados experimentais. Como estes valores inferidos são aproximações dos reais valores dos parâmetros, eles são ditos estimados (Beck & Arnold, 1977).

O problema de estimação de parâmetros é inverso aos problemas que se costuma resolver em engenharia química. Na equação que rege o aquecimento de uma haste cilíndrica, por exemplo, onde $q(t)$ é o calor absorvido:

$$\beta_1 \frac{dT}{dt} + \beta_0 T = q(t), \quad T(0) = B, \quad (1)$$

o objetivo é geralmente calcular o perfil de temperatura $T(t)$ conhecendo de antemão os parâmetros β_1 , β_0 e B . O problema de estimação busca inferências sobre os valores dos parâmetros baseado em dados das variáveis dependentes e independentes.

Como medições experimentais estão sujeitas a erros, a estimação de parâmetros faz uso de conceitos de probabilidade e estatística para achar os melhores valores possíveis para os parâmetros que se deseja estimar e possibilitar suas interpretações.

A estimação de valores confiáveis para os parâmetros depende de vários fatores, entre eles, o uso de um modelo matemático apropriado para caracterizar o sistema, dados experimentais confiáveis e um estimador que seja adequado às características de ambos (Schwaab & Pinto, 2007).

2.3. Estimadores

Estimar parâmetros envolve o uso de fórmulas ou procedimentos matemáticos, chamados de estimadores. A primeira etapa para resolver um problema de estimação de parâmetros é encontrar um estimador adequado aos dados e ao modelo matemático. É desejado que o estimador siga algumas propriedades, como listadas por Beck & Arnold (1977).

- i. **Consistência:** Um estimador é consistente se a estimativa $\hat{\theta}$ dada por ele tende ao valor verdadeiro do parâmetro θ à medida que os dados nos quais ele se baseia aumentam;
- ii. **Viés:** é desejado que a estimativa seja igual ao real valor do parâmetro, mas esse não é sempre o caso. O viés (ou tendência) do estimador é definido pela diferença entre o valor esperado e o valor verdadeiro:

$E[\hat{\theta}] - \theta$. Quanto menor o viés do estimador, melhor. Um estimador é dito não viesado (ou não tendencioso) quando o viés é igual a zero;

- iii. Variância: medida da dispersão dos valores estimados para os parâmetros em cada experimento. Dentro de um grupo de estimadores não-viesados, há preferência por aquele de menor variância. A variância de um estimador é inversamente proporcional ao tamanho amostral.

O método de mínimos quadrados (MQ) é um dos mais usuais pela sua simplicidade e aderência às propriedades descritas acima. Ele consiste na minimização do quadrado das diferenças entre o valor amostral e o valor estimado pelo modelo. Os parâmetros ótimos são aqueles que levam ao mínimo global da função. Para problemas de estimação lineares, é mostrado que mínimos quadrados é o melhor estimador (Plackett, 1950), mas também é possível usá-lo para estimações não lineares.

A função objetivo de mínimos quadrados (MQ) pode ser escrita conforme a Equação 2:

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} (Y_i - \hat{Y}_i)^2, \quad (2)$$

onde Y e \hat{Y} são as variáveis dependentes experimental e predita pelo modelo, respectivamente, NE é o número de experimentos. A função objetivo escrita dessa forma segue as seguintes hipóteses: os erros amostrais tem média zero, $E(\varepsilon_i) = 0$; os erros são não-correlacionados e a variância experimental é constante (hipótese de homoscedasticidade).

Se a variância experimental não for constante, deve-se usar o estimador de mínimos quadrados ponderados (MQP), expresso por:

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sigma_i^2}, \quad (3)$$

onde σ^2 é a variância experimental.

2.4. Precisão na estimação de parâmetros

Uma etapa fundamental do processo de estimação de parâmetros é a interpretação estatística dos resultados obtidos. Mais especificamente, avalia-se o valor da função objetivo minimizada, os valores dos parâmetros e se as hipóteses adotadas têm procedência.

Como o estimador segue uma distribuição de probabilidade e os dados experimentais estão sempre sujeitos a incertezas, o valor do parâmetro estimado se encontrará dentro de um intervalo de confiança. O intervalo de confiança é definido como a faixa de valores que incluirá o valor verdadeiro parâmetro com um determinado nível de confiança (geralmente usa-se 95%).

É interessante representar essa característica graficamente, por meio de regiões de confiança. Para modelos lineares, as regiões de confiança assumem um formato elíptico no espaço paramétrico, com os eixos da elipse paralelos aos eixos dos parâmetros (Schwaab e Pinto, 2007).

Entende-se por um modelo linear o seguinte: seja y_i função das variáveis independentes x_i e dos parâmetros θ_i :

$$y_i = f(x_i, \theta_i). \quad (4)$$

y_i é dita linear se:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \theta_i} = f(x_i). \quad (5)$$

Quando o modelo é não-linear, uma boa aproximação da verdadeira forma da região de confiança pode ser obtida pelo método de verossimilhança (Beale, 1960). Estimar regiões de verossimilhança, porém, é um problema bastante complicado do ponto de vista numérico e, por isso, regiões de confiança elípticas são vastamente preferidas pela simplicidade de cálculo (Bard, 1974).

Enquanto o verdadeiro valor do erro experimental dificilmente é conhecido, as hipóteses de média zero e ausência de correlação para o erro podem ser inferidas

através da análise de resíduos, que, apesar de não terem os mesmos valores, mantém o comportamento do erro (Beck & Arnold, 1977).

2.5. Efeito de compensação vs. correlação estatística

No estudo da cinética de reações químicas, a Teoria do Estado de Transição associa a taxa específica de reação k à combinação de um fator energético e um fator entrópico:

$$k \propto \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (6)$$

onde ΔS_0^\ddagger e ΔH_0^\ddagger são, respectivamente, a entropia e entalpia padrão de ativação no estado de transição, T é a temperatura de reação e R a constante de gás ideal (Boudart, 1991).

A taxa específica de reação é mais comumente expressa na forma dada pela lei de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

onde, então, o fator de frequência (ou fator pré-exponencial), k_0 , é relacionado ao termo entrópico e a energia de ativação, E , ao fator entálpico da Teoria do Estado de Transição.

Boudart (1991) relata que, em uma família de reações homólogas (*i.e.* um conjunto de reações que passam pelos mesmos passos elementares, *e.g.*: hidrogenação de propeno, buteno, penteno, assim por diante), à medida que mudanças ocorrem no valor de E , mudanças na mesma direção são observadas em k_0 , de forma que os dois parâmetros se mostram linearmente (ou quase linearmente) correlacionados:

$$\ln(k_0) = C_1 + C_2 E, \quad (8)$$

sendo C_1 e C_2 constantes. A esse fenômeno é dado o nome de *efeito de compensação*.

Relatos do efeito de compensação na literatura são vastos e datam desde a década de 1950. Muitas vezes, entretanto, a correlação entre k_0 e E tem apenas origem estatística e nenhuma implicação física real. Correlações entre parâmetros podem originar-se por diferentes razões, como modelo matemático inapropriado, planejamento experimental mal feito e/ou não-linearidade do modelo em relação aos parâmetros (Schwaab & Pinto, 2007). Este último é o caso da equação de Arrhenius.

A correlação estatística entre k_0 e E torna-se mais intuitiva quando a equação de Arrhenius é escrita da seguinte forma:

$$k = \exp\left(A - \frac{E}{RT}\right), \quad (9)$$

$$A = \ln(k_0). \quad (10)$$

Para uma certa temperatura e um dado k , um incremento no valor de E pode ser compensado por um incremento no valor de A . Em outras palavras, os efeitos dos parâmetros A e E são confundidos pelo estimador e valores que não são ótimos acabam sendo estimados.

Krug, Hunter, *et al.* (1976) revisaram 47 relatos de efeito de compensação na literatura para determinar se causas termodinâmicas poderiam ser distinguidas de causas estatísticas. Os autores acharam que em apenas três trabalhos a correlação entre os parâmetros não tinha origens estatísticas. Mais recentemente, Bratlie *et al.* (2007) analisaram o efeito de compensação em reações de hidrogenação de benzeno sem fazer qualquer análise estatística se a correlação em questão trata-se de algo além de erro experimental.

Por essa razão, propõe-se escrever a equação de Arrhenius de uma maneira que evite a correlação oriunda da não linearidade do modelo. A técnica mais usual é a representação na notação linear, onde k é estimado para diferentes temperaturas e depois ajustado na forma:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} = a + bx. \quad (11)$$

desta maneira, os parâmetros são estimados pela inclinação da reta ($-E/R$) e a interseção com o eixo $[\ln(k_0)]$.

Há várias objeções ao uso da forma linear da equação de Arrhenius (Chen e Aris, 1992; Brauner e Schcham, 1997). Uma delas é a possível perda de sentido estatístico, uma vez que k é estimado, e não medido, e não há garantias que a estrutura do erro se mantenha, principalmente em modelos não lineares. É recomendado que a equação de Arrhenius seja inserida na expressão para a taxa e todos os parâmetros sejam determinados concomitantemente (Schwaab e Pinto, 2007).

2.6. Modelo reparametrizado

Outra opção para minimizar a alta correlação entre parâmetros é escrever a equação de Arrhenius na forma reparametrizada:

$$k = \exp \left[A_{ref} + \frac{E}{RT_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right], \quad (12)$$

onde:

$$A_{ref} = \ln(k_{T_{ref}}) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT_{ref}}. \quad (13)$$

A temperatura de referência, T_{ref} , é geralmente a temperatura média da faixa experimental. Schwaab e Pinto (2007) mostram que a escolha apropriada da temperatura de referência leva a estimativas mais precisas e menor correlação paramétrica. De acordo com os autores, para cinéticas de primeira ordem, a temperatura de referência ótima é dada por:

$$T_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^{NE} [y_i \ln(y_i)]^2}{\sum_{i=1}^{NE} \frac{[y_i \ln(y_i)]^2}{T_i}}, \quad (14)$$

onde $y_i = C_{A,i}/C_{A0,i}$ é calculado pelo modelo com os parâmetros ótimos e podem ser feitos iguais aos valores experimentais em uma primeira abordagem, para depois serem calculados em definitivo.

2.7. Métodos numéricos para mínimos quadrados não linear

Como visto em 2.5., graças à natureza da equação de Arrhenius, o problema de estimação de parâmetros cinéticos de uma reação é não linear. O estimador de MQ ainda é válido nestas condições, entretanto a solução não pode mais ser obtida analiticamente, sendo necessário o uso de algum método numérico.

Os métodos numéricos mais empregados são aqueles baseados na derivada da função. Esses métodos conduzem a minimização no sentido do vetor gradiente e da matriz hessiana da função objetivo. Embora esses métodos apresentem boa confiança e velocidade de convergência, eles são altamente dependentes da suposição inicial para os valores dos parâmetros: a busca inicia na suposição inicial e caminha em direção ao mínimo mais próximo, mas não há garantias que este seja um mínimo global.

Uma alternativa aos métodos gradientes é o uso de algoritmos de otimização heurísticos, como algoritmos genéticos, arrefecimento simulado ou otimização por enxame de partículas (OEP). Esses métodos realizam um conjunto de avaliações da função de modo aleatório dentro da região de busca. Os resultados obtidos desta avaliação preliminar são então usados para fazer novas avaliações, em torno das regiões mais promissoras, o que assegura uma maior probabilidade de se encontrar o mínimo global. Ainda, esses algoritmos não requerem uma suposição inicial e não usam derivadas, mas tem o viés de necessitarem de maior tempo computacional que os métodos tradicionais (Schwaab *et al.*, 2008).

3. MÉTODOS

A seguir, é desenvolvida a metodologia utilizada para tratamento dos dados experimentais: modelagem do sistema reacional e hipóteses assumidas, modelos cinéticos considerados, estimadores e métodos numéricos empregados. Também é apresentada uma descrição de como foram conduzidas as reações de desidrogenação do cicloexano, embora os testes catalíticos em si não tenham sido realizados pelo autor deste trabalho.

3.1. Desidrogenação do cicloexano

Os experimentos de desidrogenação do cicloexano foram realizados no NUCAT/UFRJ (Barbosa-Coutinho *et al.*, 2007). Um planejamento experimental a dois níveis com quintuplicata no ponto central foi usado. As variáveis controladas foram a massa de catalisador (10, 15, 20 mg) e a temperatura do saturador (10, 15, 20 °C) de cicloexano.

As reações foram conduzidas em uma unidade catalítica que empregava um reator de quartzo em U sem bulbo contendo o catalisador de platina (5 % em massa) suportado em alumina. Um esquema da unidade é apresentado na Figura 1. A temperatura do reator era medida por um termopar tipo K, associado a um controlador/programador, acoplado a um forno de resistências elétricas. As reações foram realizadas em temperaturas entre 250 e 350 °C, em intervalos de 25 °C.

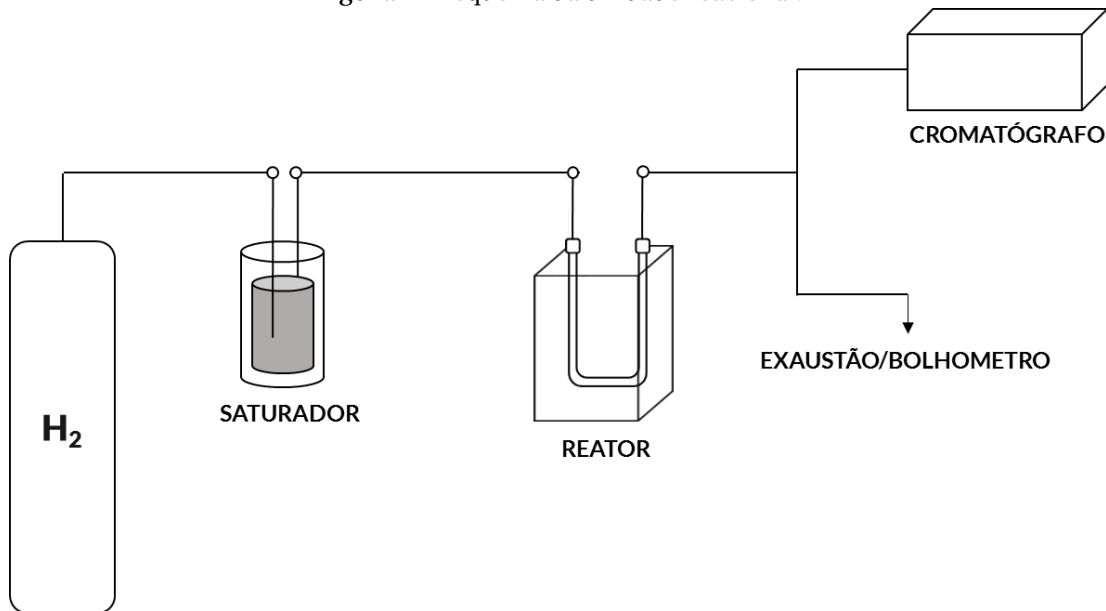
A unidade possuía um saturador contendo cicloexano, cuja temperatura era controlada por banho termostático e monitoradas por termopares do tipo K. A correlação entre a temperatura do saturados e a pressão parcial inicial de cicloexano é dada pela equação de Antoine:

$$\log(P_{A_0} [\text{bar}]) = A - \frac{B}{T_{sat} [^\circ\text{C}] + C}, \quad (15)$$

onde os parâmetros A , B e C têm os respectivos valores: 3,9300, 1182,774 e 220,618 (Poling *et al.*, 2001).

Para a diluição e arraste do reagente para o leito catalítico era usado H_2 . O uso de H_2 tinha, ainda, o efeito de manter o meio reacional altamente redutivo, evitando que houvesse oxidação da platina ou formação de coque. A determinação da vazão volumétrica era realizada por um medidor de fluxo tipo bolhômetro e auxílio de um cronômetro.

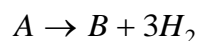
Figura 1 - Esquema da unidade reacional.1



Fonte: autor

3.2. Modelagem do reator

Seja a reação em fase gasosa de conversão de cicloexano (A) em benzeno (B) e hidrogênio (H) representada por:



Do balanço de massa para um reator tubular de leito catalítico, operando em estado estacionário e com escoamento empistonado:

$$\frac{dF_A}{dw} = r_A, \quad (16)$$

na qual F_A é a vazão volumétrica (mol s^{-1}) do componente A, w é a massa de catalisador em gramas e r_A é a taxa de reação ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$) do componente A. São feitas as seguintes substituições:

$$\eta = \frac{w}{m_{cat}}, \quad (17)$$

$$r_A = -r_B, \quad (18)$$

que resultam em:

$$\frac{dF_A}{d\eta} = -m_{cat}r_B, \quad (19)$$

onde m_{cat} é a massa de catalisador total.

A vazão molar do reagente A pode ser escrita em função da conversão conforme a expressão:

$$F_A = F_{A_0}(1 - X_A). \quad (20)$$

Considera-se a queda de pressão ao longo do reator desprezível e a reação é conduzida isotermicamente, desta forma a variação volumétrica ocorre somente em decorrência da variação do número de mols. Portanto, a vazão volumétrica v ao longo do reator é dada pela equação:

$$v = v_0(1 + \varepsilon X_A), \quad (21)$$

$$\varepsilon = y_{A_0} \delta, \quad (22)$$

onde y_{A_0} representa a fração molar do reagente A na alimentação e δ é a variação do número de mols na reação (nesse caso igual a três).

Usando (20) e (21), C_A pode ser reescrito como:

$$C_A = \frac{F_{A_0}(1 - X_A)}{v_0(1 + \varepsilon X_A)} = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon X_A)}. \quad (23)$$

Substituindo (20) em (19):

$$\frac{dX_A}{d\eta} = \frac{m_{cat}}{F_{A_0}} r_B. \quad (24)$$

As pressões parciais de cada componente ao longo do reator são dadas em função de P_{A_0} (Eq. 15) pelas seguintes expressões, derivadas da Eq. 23:

$$P_A = P_{A_0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon X_A)}, \quad (25)$$

$$P_B = \frac{P_{A_0} X_A}{(1 + \varepsilon X_A)}, \quad (26)$$

$$P_H = \frac{P_0 + P_{A_0} (3X_A - 1)}{(1 + \varepsilon X_A)}, \quad (27)$$

na qual P_0 é a pressão inicial total e tem valor equivalente a 1 atm.

3.3. Modelo Cinético

Como modelo cinético da reação, estudou-se o uso de um modelo de primeira ordem irreversível

$$r_B = kP_A, \quad (28)$$

e primeira ordem reversível

$$r_B = k \left(P_A - \frac{P_B P_H^3}{K_{eq}} \right), \quad (29)$$

com o valor de K_{eq} , a constante cinética de equilíbrio, calculado por:

$$\log(K_{eq}) = a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^2 + a_3 T_r^3 + a_4 T_r^4 + a_5 T_r^{-1} + a_6 \log(T_r), \quad (30)$$

onde T_r é a temperatura de reação, e os parâmetros a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 e a_6 valem, respectivamente, -11,82864, $4,646 \times 10^{-3}$, $7,975 \times 10^{-6}$, $2,53667 \times 10^{-9}$, $7,55 \times 10^{-14}$, $-2,2291 \times 10^4$ e 8,165 (Kokes *et al.*, 1962).

Os parâmetros k_0 e E da equação de Arrhenius foram estimados concomitantemente usando a forma tradicional (Eq. 7) e a forma reparametrizada (Eq. 12).

3.4. Estimador e método numérico

MQ foi usado como estimador do problema de estimação de parâmetros. Para as formas tradicional e reparametrizada da equação de Arrhenius, o uso de MQP também foi avaliado. A otimização foi conduzida pelo método híbrido de enxame de partículas (OEP) aliado a Newton-Gauss: OEP é usado para distinguir entre mínimos locais e o mínimo global, Newton-Gauss acelera a convergência, uma vez perto do mínimo global. A implementação foi feita em FORTRAN, como parte do ESTIMA (um pacote para estimação de parâmetros e projeto de experimentos).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos de acordo com o estimador utilizado (MQ no primeiro e no segundo caso e MQP no terceiro) e o modelo cinético empregado (primeira ordem *irreversível* no primeiro caso e *reversível* nos casos 2 e 3). Em todos os casos avaliados, o método OEP aliado a Newton-Gauss foi capaz de minimizar a função objetivo e construir as regiões de confiança elípticas.

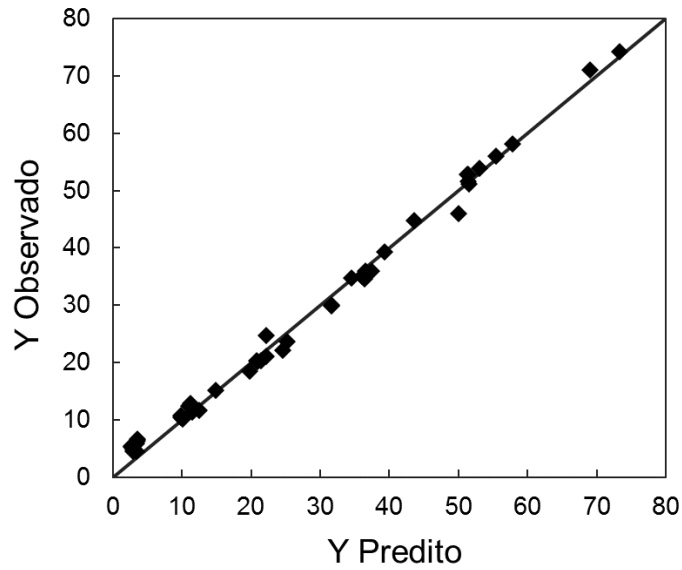
4.1. Primeiro caso: cinética de primeira ordem irreversível e estimador de MQ

As soluções para a cinética de primeira ordem irreversível e estimador de MQ são ilustradas na Figura 2, onde os valores de conversão observados experimentalmente são comparados àqueles preditos pelo modelo com os parâmetros ajustados, e nota-se que há boa concordância entre eles. O gráfico de resíduos relativos (Figura 3) é usado para inferência visual do comportamento do erro experimental: não é percebida nenhuma correlação e a média dos resíduos é muito próxima de zero.

Ainda na Figura 3, nota-se claramente que o ajuste é pior para os valores de conversão mais baixos. Essa é uma característica do estimador de MQ para casos onde não há homoscedasticidade nos erros experimentais: como em baixas conversões o resíduo é naturalmente pequeno em termos absolutos, o estimador de MQ dá pouco enfoque para esses pontos e se ocupa em ajustar as medidas onde a discrepância é maior em termos absolutos (que são aquelas que ocorrem quando a conversão é alta).

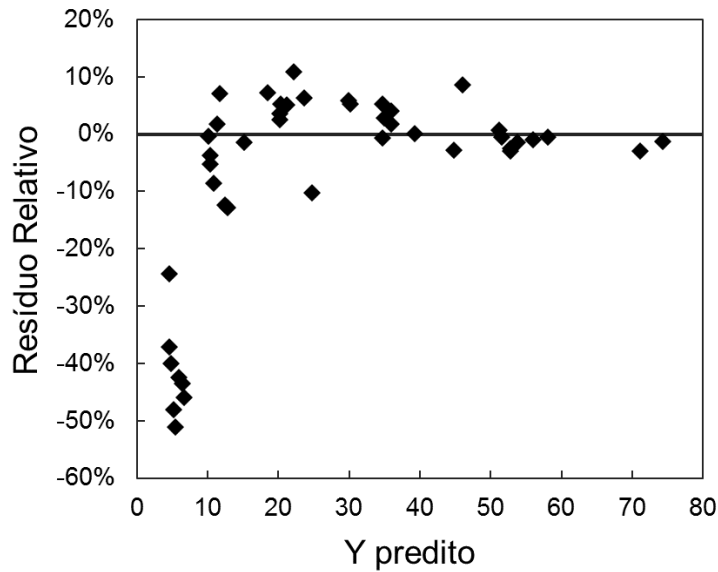
É importante notar que as respostas do modelo não são sensíveis à reparametrização (Schwaab & Pinto, 2007), de forma que a aptidão do modelo é idêntica para a equação de Arrhenius tradicional e reparametrizada.

Figura 2 - Valores observados vs. preditos pelo modelo para o primeiro caso.



Fonte: autor

Figura 3 - Resíduos relativos em relação aos valores preditos pelo modelo para o primeiro caso.

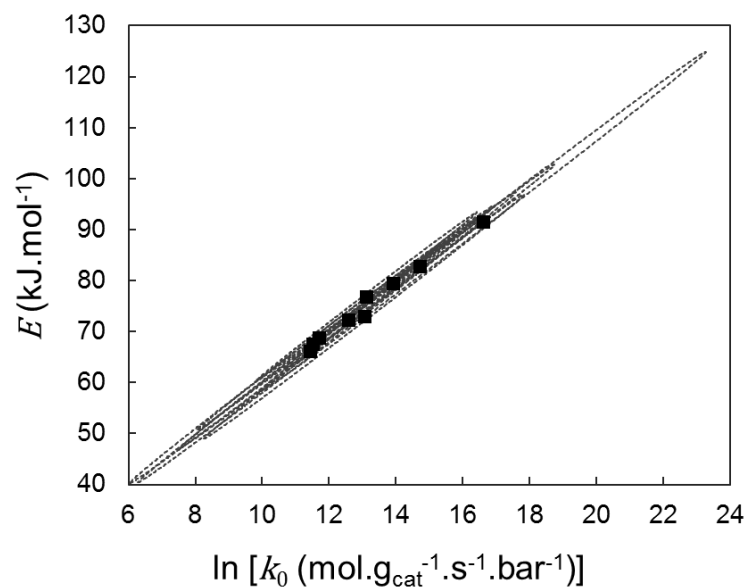


Fonte: autor

A diferença entre as formas tradicional e reparametrizada da equação de Arrhenius fica clara nas Figuras 4 e 5, onde são representados os espaços paramétricos e as regiões de confiança elípticas para cada condição experimental. À primeira vista, uma clara correlação (muito próxima a +1,0 em todas as condições experimentais) entre o fator de frequência e a energia de ativação pode ser percebida no modelo não

reparametrizado (Fig. 4), mas ao analisar-se as regiões de confiança elípticas, percebe-se que essa correlação vem da estimação e não tem sentido físico. As regiões de confiança se distorcem de tal forma que parecem linhas e estendem-se ao longo de uma ampla faixa de valores, envolvendo todos pontos estimados, o que significa que a diferença entre eles não passa de erro experimental.

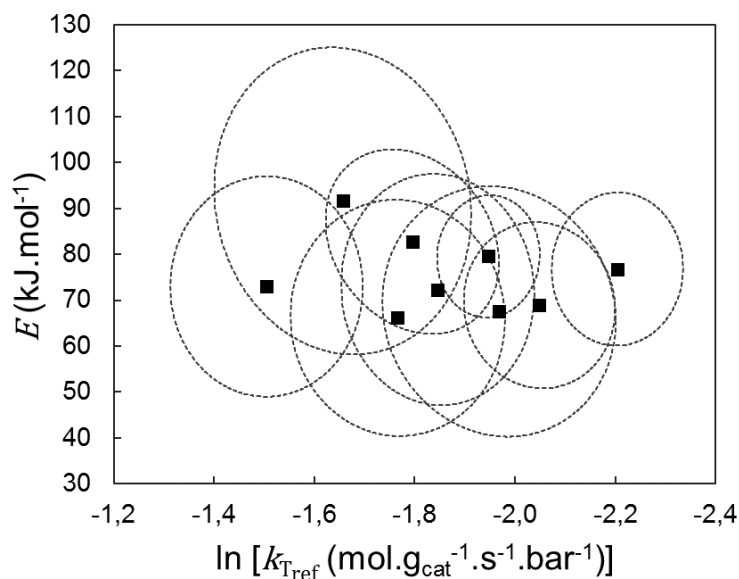
Figura 4 - Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o caso 1 e equação de Arrhenius não reparametrizada.



Fonte: autor

Para o modelo reparametrizado, a temperatura de referência ótima foi calculada usando a Eq. (14) e corresponde a $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Neste modelo, a correlação entre os parâmetros é removida e as regiões de confiança elípticas abrangem uma faixa mais estreita de valores e têm seus eixos paralelos aos eixos dos parâmetros (Fig. 5).

Figura 5 – Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o caso 1 e equação de Arrhenius *reparametrizada*.



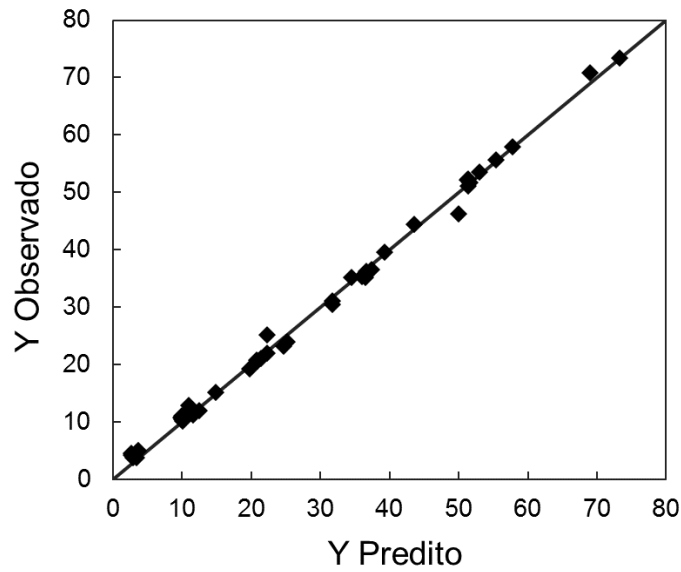
Fonte: autor

4.2. Segundo caso: modelo de primeira ordem *reversível* e estimador de MQ

A qualidade do ajuste das soluções para a cinética de primeira ordem *reversível* é ilustrada nas Figuras 6 e 7. A concordância entre os valores preditos e observados (Fig. 6) é maior do que aqueles apresentados para a cinética irreversível e os resíduos relativos são levemente menores em módulo. A média de resíduos é zero e não há correlação aparente (Fig. 7).

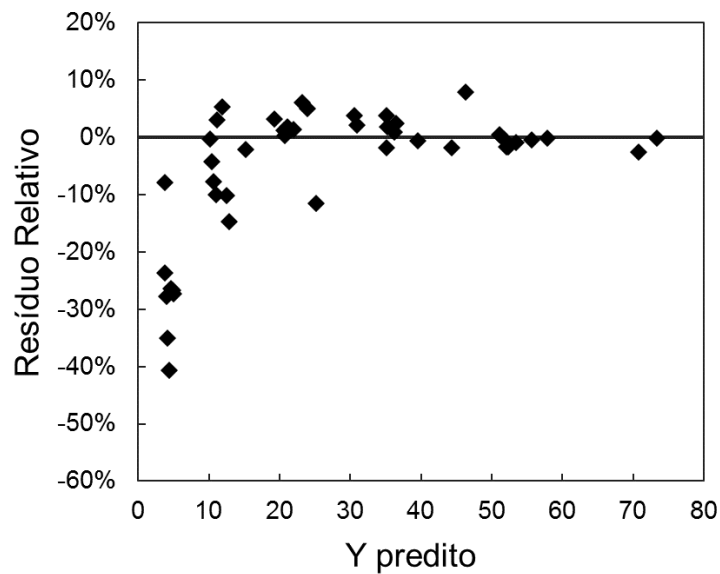
Sabe-se que a reação de desidrogenação do cicloexano apresenta uma natureza reversível, e ela é acentuada pela presença de H_2 na alimentação, de forma que um ajuste melhor já era esperado para o segundo caso.

Figura 6 - Valores observados vs. preditos pelo modelo para o segundo caso.



Fonte: autor

Figura 7 - Resíduos relativos em relação aos valores preditos pelo modelo para o segundo caso.

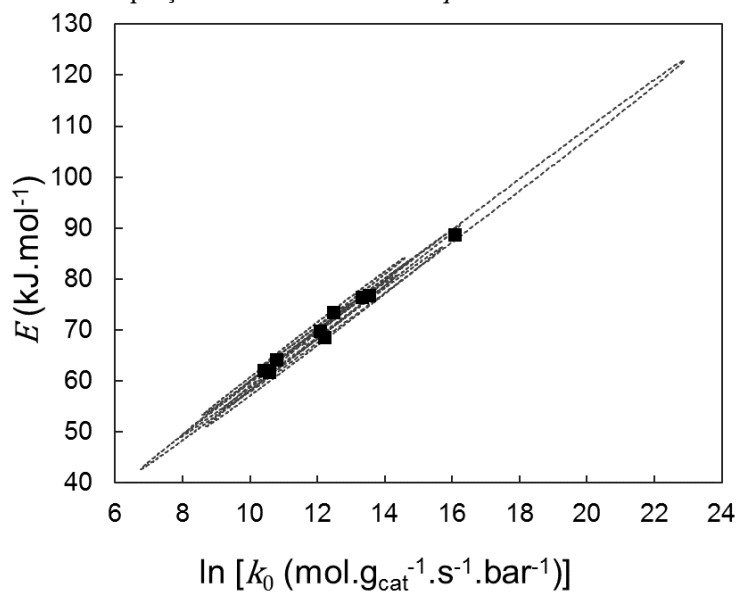


Fonte: autor

O uso do modelo não-reparametrizado (Fig. 8) apresenta, novamente, alta correlação entre os parâmetros (valores próximos a +1,0 em todas condições experimentais). As soluções para o modelo reparametrizado foram obtidas para a mesma temperatura de referência utilizada no primeiro caso (330 °C). Embora o correto seria o cálculo de uma temperatura de referência ótima para as condições apresentadas

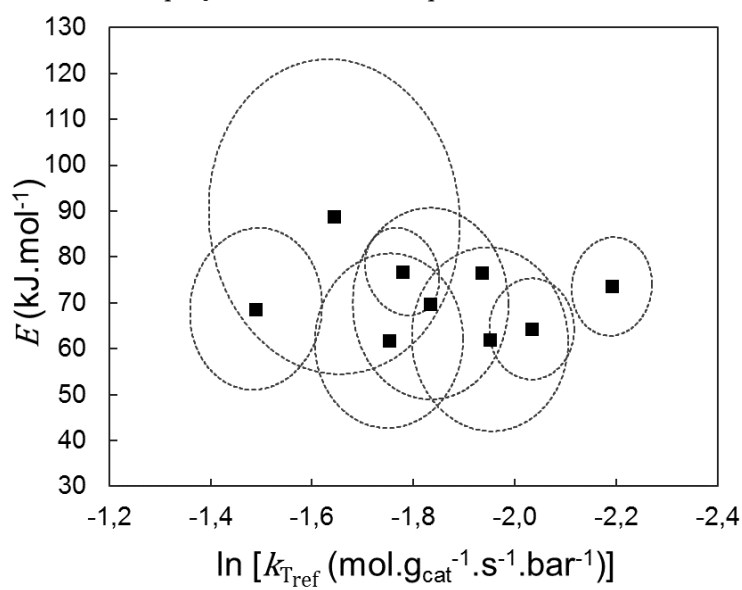
nessa seção, as correlações entre os parâmetros foram minimizadas satisfatoriamente, oscilando entre +0,1 e +0,4.

Figura 8 - Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o segundo caso e equação de Arrhenius *não reparametrizada*.



Fonte: autor

Figura 9 - Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o segundo caso e equação de Arrhenius *reparametrizada*.

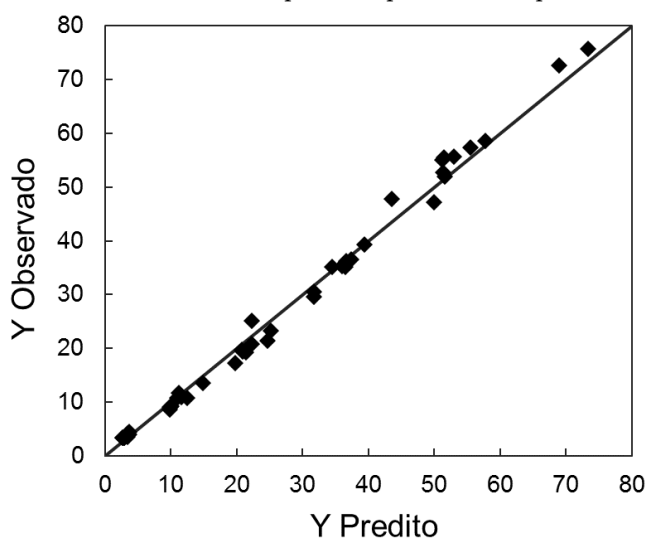


Fonte: autor

4.3. Terceiro caso: estimador de MQP e cinética de primeira ordem reversível

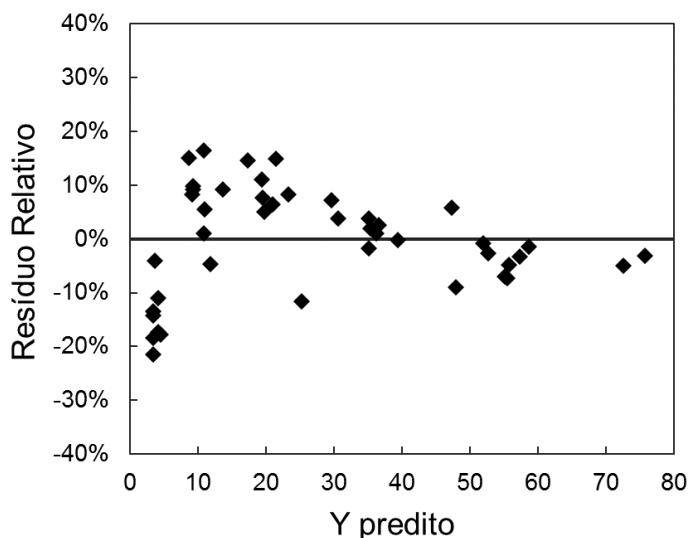
Como a cinética reversível mostrou-se mais adequada, apenas ela foi usada para o problema de estimação com MQP. A Figura 10 mostra o ajuste do modelo. O gráfico de resíduos relativos (Fig. 11) mostra como o uso de MQP corrigi a ausência de homoscedastidade que faz com que o estimador de MQ dê menor importância aos pontos correspondentes a baixos valores de conversão ao estimar os parâmetros.

Figura 10 - Valores observados vs. preditos pelo modelo para o terceiro caso.



Fonte: autor

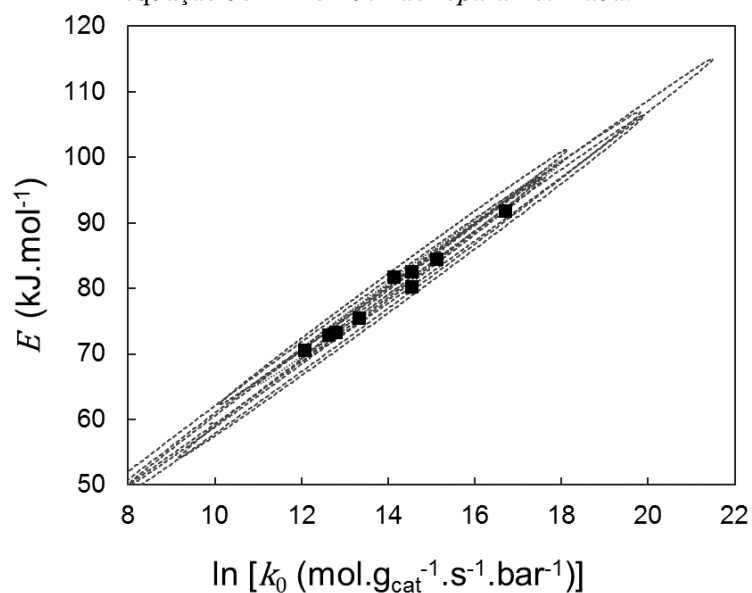
Figura 11 - Resíduos relativos em relação aos valores preditos pelo modelo para o terceiro caso.



Fonte: autor

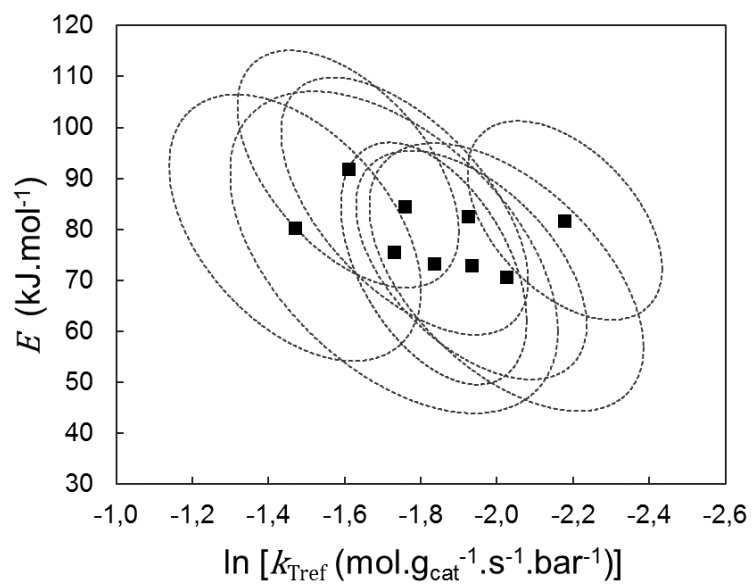
Figuras 12 e 13 mostram o espaço paramétrico e respectivas regiões de confiança elípticas. As regiões de confiança elípticas para a equação de Arrhenius reparametrizada (Fig. 13) apresentaram leve distorção na sua forma (correlação de aproximadamente +0,5), o que se deve ao uso de uma temperatura de referência não ótima. Entretanto correlações menores que 0,7 não são consideradas relevantes e não há porque suspeitar dos resultados dados pelo estimador. Fora isso, as discussões são análogas àquelas apresentadas nas seções anteriores.

Figura 12 - Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o terceiro caso e equação de Arrhenius *não reparametrizada*.



Fonte: autor

Figura 13 - Parâmetros cinéticos e suas respectivas regiões de confiança elípticas para o terceiro caso e equação de Arrhenius *reparametrizada*.



Fonte: autor

5. CONCLUSÃO

O ajuste do modelo mostrou-se satisfatório em todos os casos, sendo ótimo para MQP, cinética de primeira ordem reversível e equação de Arrhenius na forma reparametrizada.

A correlação entre k_0 e E se aproxima de +1,0 ao usar-se a equação de Arrhenius na forma tradicional. Enquanto as predições do modelo continuam válidas, não é possível afirmar que os valores de k_0 e E estimados desta forma tenham significado físico real. O uso da equação reparametrizada minimizou com êxito a correlação entre os parâmetros, de forma que se acredita que os valores de k_0 e E estimados desta forma sejam boas aproximações dos valores reais.

O potencial da reação de desidrogenação de cicloexano sobre Pt/Al₂O₃ como reação modelo depende, ainda, da investigação de outros modelos cinéticos, que levem em conta mecanismos de adsorção e dessorção, como o modelo de Langmuir-Hinshelwood Hougen-Watson (LHHW).

O objetivo deste trabalho não foi contestar a existência do efeito de compensação entropia-entalpia, mas sim fazer a ressalva que é necessário cautela para distinguir entre efeitos termodinâmicos e correlações de origem puramente estatística. Conhecimento do modelo, do projeto experimental e das hipóteses vinculadas ao método de estimação de parâmetros levam a uma interpretação mais acurada do comportamento do sistema.

REFERÊNCIAS

BARBOSA-COUTINHO, E.; ALBERTON, A. L.; MOYA, S.; SCHMAL, M. Resultados não-publicados. NUCAT/UFRJ, 2007.

BARD, Y. *Nonlinear Parameter Estimation*. Nova Iorque: Academic Press, 1974. 341 p.

BEALE, E. M. L. Confidence-regions in non-linear estimation. *Journal of the Royal Statistical Society B-Statistical Methodology*, v. 22, p. 41-88, 1960.

BECK, J. V.; ARNOLD, K. J. *Parameter Estimation in Engineering and Science*. Nova Iorque: WILEY, 1977. 501 p.

BELSKAYA, O. B.; OSTROVSKII, N. M.; DEMANOV, Y. K. Specific properties of dehydrogenation centers in supported platinum catalysts. *React Kinet Catal Lett*, v. 60, n. 1, p. 119-126, 1997.

BOUDART, M. *Kinetics of Chemical Processes*. Estados Unidos: Butterworth-Heinemann, 1991. 246 p.

BRATLIE, K. M.; LI, Y.; LARSSON, R.; SOMORJAI, G. A. Compensation Effect of Benzene Hydrogenation on Pt(111) and Pt(100) Analyzed by the Selective Energy Transfer Model. *Catal Lett*, v. 121, p. 173-178, 2007.

BRAUNER, N.; SCHACHAM, M. Statistical analysis of linear and nonlinear correlation of the Arrhenius equations constants. *Chemical Engineering and Processing*, v. 36, p. 243-249, 1997.

CHEN, N. H.; ARIS, J. R. Determination of Arrhenius constants by linear and nonlinear fitting. *A.I.Ch.E. Journal*, v. 38, p. 626-628, 1992.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogénea*. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 548 p.

HAGENS, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. 507 p.

KOKES, R. J.; DORFMAN, M. K.; MATHIA, T. Chemical equilibrium: The hydrogenation of benzene. *J. Chem. Educ.*, v. 39, n. 2, p 91, 1962.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G; GRIEGER, R. A. Enthalpy-Entropy Compensation 1: Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius Data. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 80, n. 21, p. 2335-2341, 1976.

PLACKETT, R. L. Some Theorems in Least Squares. *Biometrika*, v. 37, p. 149-157, 1950.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill, 2001. 803 p.

SCHWAAB, M.; BISCAIA, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chem. Eng. Science*, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. *Chemical Engineering Science*. v. 62, p. 2750-2764, 2007.

VANNICE, A. M. Kinetics of Catalytic Reactions. Nova Iorque: Springer, 2005. 237 p.