

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 55

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**Estudos sobre a Modelagem e a Simulação de um reator de
SNOX®**

Marteson Cristiano dos Santos Camelo

***Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros
Prof. Dr. Sérgio Lucena***

Recife/PE

2016

MARTESON CRISTIANO DOS SANTOS CAMELO

**ESTUDOS SOBRE A MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM
REATOR SNOX®**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores:

Prof. Dr. Sérgio Lucena

Prof. Dr. Nelson Medeiros

RECIFE
2016

Catalogação na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

- C181e Camelo, Marteson Cristiano dos Santos.
 Estudos sobre a modelagem e simulação de um reator snox®/ Marteson
 Cristiano dos Santos Camelo - 2016.
 162folhas. Il.; Tab.; Abr. Sigl.; e Simb.
- Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
 Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Lucena.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
 Inclui Referências e Anexos.
1. Engenharia Química. 2. Reator RCS. 3. Reator SNOX®. 4. Modelagem
matemática. 5. Análise de sensibilidade. 6. SVM. I. Lima Filho, Nelson
Medeiros de. (Orientador). II. Lucena, Sérgio(Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2016 - 187

ESTUDOS SOBRE A MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR SNOX

Linha de Pesquisa: Modelagem, Simulação e Controle de Processos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 06 de Junho de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Sérgio Lucena/DEQ-UFPE
(Co-Orientador)

Prof^ª. Dr^ª. Andréa Galindo Carneiro Rosal/DEA-UAG-UFRPE
(Examinadora Externa)

Prof^ª. Dr^ª. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof. Dr. Frede de Oliveira Carvalho/DEQ-UFAL
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof^ª. Dr^ª. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma me ajudaram, em especial a Albenice sem a qual não seria possível ter este momento...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por me permitir honrar e glorificar seu nome. Agradeço à minha mãe por estar ao meu lado me apoiando e dando forças para vencer todos e quaisquer obstáculos que a vida possa me colocar. E a todos os meus parentes e familiares pelo apoio, especialmente meus tios Urapuan e Iraquitan e a minha irmã.

A todos os meus colegas do doutorado e aos amigos que ganhei ao longo desta caminhada: à Marília, ao Bruno, ao Eustáquio (Zezinho). Agradeço também à minha namorada Valnísia, pela paciência e apoio durante esses 4 anos de doutorado e por todo carinho, respeito e conselhos que a mesma tem me dado ao longo desse tempo que estamos juntos.

Ao Professor Sérgio Lucena obrigado por mais uma vez ter acreditado em meu potencial, me dando a oportunidade de fazer parte do Laboratório de Controle e Otimização de Processos (LACO), por todo o aprendizado que o senhor tem me passado ao longo do período que faço parte do laboratório. Que me fez crescer não apenas como profissional, mas também como pessoa.

Ao Professor Nelson pela ajuda, e motivação extra na fase final de elaboração deste trabalho.

Aos Professores da banca pela presença, especialmente os professores que fizeram parte da minha qualificação. Professora Sandra, Professora Eliane e Professor Benachour obrigado pelas dicas que contribuíram para melhorar a qualidade deste trabalho.

Aos amigos do LACO que estiveram presentes no meu cotidiano de trabalho no laboratório. Alguns são mais especiais do que outros a quem destaco: Rony, Andréa, Seu Espedito, Leonardo, Bethânia.

Aos meus colegas do meu antigo bairro, especialmente Hugo, Gladston, Leonardo, Michellini e Dona Eliane.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química da UFPE - Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Resumo

Um dos principais problemas ambientais nos países industrializados está relacionado a liberação no meio ambiente de gases formadores de chuva ácida. A quantidade desses gases lançada para atmosfera é controlada pela legislação ambiental que vem se tornando cada vez mais restritiva. Vários são os processos aplicados a indústria capazes de remover esses contaminantes de correntes advindas de processos industriais. Dentre esses, destaca-se o processo SNOX[®] da *Haldor Topsoe*[®], o qual é capaz de remover NO_x e SO_x de efluentes gasosos industriais, visando enquadrar a concentração desses gases dentro dos parâmetros exigidos pela legislação ambiental. A remoção desses gases é realizada por um reator constituído por dois leitos catalíticos, distintos, em série. O primeiro leito catalítico é constituído por um catalisador de estrutura monolítica, nesse ocorre a reação de redução do NO_x. Enquanto que, o segundo leito é constituído por um catalisador em formato de anéis de Rashig, e nesse ocorre a oxidação do SO₂. Neste trabalho foi modelado e simulado o comportamento dinâmico de um reator de abatimento de emissões atmosféricas nas condições operacionais similares a um reator de uma unidade SNOX[®]. Cada um dos leitos catalíticos que compõem o reator foi modelado e validado separadamente. No primeiro leito além da reação de redução do NO também considerou-se a reação de oxidação do SO₂, esse modelo matemático foi simulado e avaliado nas condições operacionais apresentadas em Tronconni *et al.* (1998). No segundo leito catalítico do reator considerou-se apenas que a reação de oxidação do SO₂ acontecia no leito, o modelo matemático do leito de oxidação foi simulado e avaliado nas condições operacionais apresentadas em Almqvist *et al.* (2008). Ambos os modelos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais com erros entre 2 e 11%. Com isso, os dois modelos foram acoplados num código computacional e simulados nas condições operacionais do reator SNOX[®] mostrado em Schoubye e Jensen (2007). O primeiro leito catalítico teve um incremento na temperatura ao longo do reator de 9°C e a conversão de NO foi de 92%, a região de entrada do primeiro leito foi a região com maior quantidade de sítios catalíticos ocupados pela amônia. Já no segundo leito catalítico a conversão do SO₂ foi de 96%. Como parte do estudo de modelagem e simulação do reator, técnicas de análise de sensibilidade global foram aplicadas, determinando-se o grau de dependência de parâmetros específicos sobre: as concentrações de NO, NH₃ e SO₃, no primeiro leito do reator, e as concentrações de SO₂ e SO₃ no segundo leito. Determinou-se que dentre os parâmetros avaliados o que teve maior influência sobre as concentrações de saída de ambos os leitos foi o comprimento do leito. A partir do modelo matemático desenvolvido neste trabalho também foram gerados dados para inferir as concentrações de NO e SO₃ na saída do reator, que foi realizada através de redes neurais e máquinas de vetor de suporte. Verificou-se que a performance da estimação realizada pelas redes neurais se assemelha a das máquinas de vetor de suporte.

Palavras Chave: Reator RCS, Reator SNOX[®], Modelagem matemática, Análise - de sensibilidade, SVM

Abstract

One of the main environmental problems in industrialized countries is related to release into the forming gas environment of acid rain. The amount of greenhouse gases released into the atmosphere is controlled by the environmental legislation, that is becoming increasingly restrictive. Several processes are applied to industry to remove these contaminants from currents resulting from industrial processes. Among these, there is the SNOX® *Haldor Topsoe* process, which is capable of removing NO_x and SO_x from industrial emissions, aiming to frame the concentration of these gases within the parameters required by environmental legislation. The removal of these gases is conducted by the process reactor consisting of two catalytic beds distinct in series. The first catalyst bed has a monolithic catalyst structure, in it occurs the reduction reaction of NO_x. The second bed has a catalyst with shape of cylindrical rings, in this bed occurs the oxidation of SO₂. In this work was modeled and simulated the dynamic behavior of atmospheric emissions abatement reactor in similar operating conditions to a reactor of a SNOX® unit. Each of the catalyst beds, that it make up the reactor, was modeled and validated separately. In the first bed was considered the reactions of reduction of NO and oxidation of SO₂, this mathematical model was simulated and evaluated in the operating conditions presented in Tronconni et al. (1998). In the second catalytic bed was considered that only the reaction of oxidation SO₂ occurred in the bed, the mathematical model of the oxidation bed was simulated and evaluated in operating conditions presented in Almqvist et al. (2008). Both models showed good fit to the experimental data with error between 2-11%. Thus, the two models had been written in computer code and simulated in reactor operating conditions SNOX® shown on Schoubye and Jensen (2007). The first catalyst bed had an increase in temperature along it of 9 ° C and the conversion of NO was 92%. In the first bed, the inlet region was the region with larger amount of catalytic sites occupied by ammonia. On the second catalytic bed, the SO₂ conversion was 96,6%. As part of the modeling and simulation study for reactor the global sensitivity analysis techniques were applied aiming to determine the influence of some parameters over the concentrations of NO, NH₃ and SO₃ in the bed of catalytic reduction of NO and the concentration SO₂ and SO₃ in SO₂ oxidation bed. From this study it was determined that among the evaluated parameters which it had the greatest influence on the output levels of the first reactor bed was the length of this bed. From the mathematical model developed in this paper we were also generated data to infer the concentrations of NO and SO₃ in the reactor outlet, which was performed by neural networks and support vector machines. It was found that the performance of infer carried out by the neural network resembles to the performance of support vector machines.

KeyWords: SCR reactor, SNOX reactor, Mathematical modelling, Sensitivity analysis, SVM

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do catalisador usado na oxidação do SO ₂ .	27
Tabela 2: Etapas do Processo SNOX [®] apresentadas na Figura 5.	33
Tabela 3: Reações Processo SNOX [®] .	35
Tabela 4: Correlações para cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa no leito RCS.	37
Tabela 5: Cinéticas reação DeNO _x e de oxidação do SO ₂ no leito RCS.	39
Tabela 6: Modelos matemáticos propostos para o leito RCS.	41
Tabela 7: Modelos matemáticos para leito de oxidação de SO ₂ .	46
Tabela 8: Tipos de função Kernel.	66
Tabela 9: Considerações realizadas para obtenção do modelo cinético da reação de redução do NO.	72
Tabela 10: Parâmetros cinéticos reação DeNO _x .	75
Tabela 11: Considerações realizadas para obtenção do modelo cinético da reação de oxidação do SO ₂ no leito RCS.	76
Tabela 12: Parâmetros cinéticos da reação de oxidação do SO ₂ no leito RCS.	77
Tabela 13: Parâmetros cinéticos reação de oxidação do SO ₂ .	79
Tabela 14: Considerações utilizadas na obtenção das equações de balanço no leito RCS.	81
Tabela 15: Considerações utilizadas na modelagem do leito de oxidação do SO ₂ .	85
Tabela 16: Condições iniciais e de contorno utilizadas na simulação.	90
Tabela 17: Parâmetros utilizados na simulação do leito RCS.	92
Tabela 18: Parâmetros utilizados na simulação do leito de oxidação do SO ₂ .	92
Tabela 19: Parâmetros utilizados na simulação do reator SNOX [®] .	94
Tabela 20: Variáveis referentes a geometria do leito RCS.	94
Tabela 21: Variáveis de projeto do leito de oxidação do SO ₂ utilizadas na simulação.	95
Tabela 22: Parâmetros avaliados no estudo de análise de sensibilidade.	96
Tabela 23: Distribuição de entrada normal utilizada na análise de sensibilidade.	97
Tabela 24: Distribuição de entrada uniforme utilizada na análise de sensibilidade.	98
Tabela 25: Dados utilizados como entrada na inferência.	102
Tabela 26: Erro quadrático médio normalizado obtido na validação do modelo.	106
Tabela 27: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o NO na saída do leito 1.	126
Tabela 28: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o NH ₃ na saída do leito 1.	128
Tabela 29: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o SO ₃ na saída do leito 1.	130
Tabela 30: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o SO ₂ na saída do leito 2.	132
Tabela 31: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o SO ₃ na saída do leito 2.	134
Tabela 32: Variáveis utilizadas como entrada para inferir a concentração de NO.	137

Tabela 33: Variáveis utilizadas como entrada para inferir a concentração de SO ₃	138
Tabela 34: Constantes de tempo do processo.	139
Tabela 35: Número de neurônios da rede e NRMS no treinamento.....	140
Tabela 36: NRMS no treinamento da SVM.	141
Tabela 37: NRMS obtido na inferência da concentração de NO.....	141
Tabela 38: Número de neurônios da rede e NRMS no treinamento.....	145
Tabela 39: NRMS no treinamento da SVM.	145
Tabela 40: NRMS obtido na inferência da concentração de SO ₃	146
Tabela 41: Equações utilizadas na Modelagem do reator de abatimento de emissões atmosféricas.	159
Tabela 42: Correlações para cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa no reator.	161
Tabela 43: Resultados experimentais e simulados utilizados na validação do modelo RCS.....	161

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização usando CaCO_3 . Fonte: Autor.....	25
Figura 2: Fluxograma unidade WSA. Fonte: Adaptado de Polk (2013).....	27
Figura 3: Fluxograma redução catalítica seletiva. Fonte: Holm (2010).	30
Figura 4: Reator RCS. Fonte: Topsoe (1997).....	31
Figura 5: Fluxograma unidade SNOX [®] . Fonte: Autor.	32
Figura 6: Esquema simplificado reator de abatimento de emissões atmosféricas. Fonte: Autor.....	36
Figura 7: Esquema de inferência por meio de Soft Sensor. Fonte: Autor	52
Figura 8: Modelo de um neurônio. Fonte: Sit (2005)	54
Figura 9: Função de ativação linear.	55
Figura 10: Função de ativação limiar.	55
Figura 11: Função de ativação sigmoidal.	56
Figura 12: Função de ativação hiperbólica.....	56
Figura 13: Esquema Rede Neural <i>Feedforward</i> . Fonte: Autor.	57
Figura 14: Esquema Rede Neural de Elman. Fonte: Zuben (2016).	58
Figura 15: Rede de múltiplas camadas, com entradas atrasadas no tempo. Fonte: Autor.....	59
Figura 16: Hiperplano de margem máxima entre duas classes. Fonte: Ivanciuc 2007.	62
Figura 17: Representação modelo regressivo SVM. Fonte: Fonte: Ivanciuc (2007).	62
Figura 18: Função de perda insensível. Fonte: Ivanciuc (2007).....	64
Figura 19: Estrutura de funcionamento de um algoritmo genético.	68
Figura 20: Fluxo de matéria no reator. Fonte: Autor.....	79
Figura 21: Esquema reator SNOX. Fonte: Adaptado de Polk (2013)	93
Figura 22: Representação fluxo de entrada de gás no leito 2 reator SNOX [®] . Fonte: Autor.....	95
Figura 23: Fluxograma das etapas envolvidas na análise de sensibilidade. Fonte: Autor.....	99
Figura 24: Concentração de NO na saída do leito RCS ao longo do tempo.	105
Figura 25: Temperatura na saída do leito RCS ao longo do tempo.	107
Figura 26: Concentração de NO no leito RCS, ao longo do tempo, para $\alpha\text{NH}_3/\text{NO} = 1$	107
Figura 27: Superfície coberta por amônia no leito RCS, ao longo do tempo, para $\alpha\text{NH}_3/\text{NO} = 1$	108
Figura 28: Fator de efetividade para reação de redução do NO no leito RCS ao longo do tempo, para $\alpha\text{NH}_3/\text{NO} = 1$	108
Figura 29: Concentração de SO_3 no leito RCS, ao longo do tempo, para $\alpha\text{NH}_3/\text{NO} = 1$	109
Figura 30: Concentração de SO_3 no leito RCS, durante 5 horas de simulação, para $\alpha\text{NH}_3/\text{NO} = 1$	110
Figura 31: Superfície catalítica coberta pelo SO_3 no leito RCS, durante 5 horas de simulação, para $\alpha\text{NH}_3/\text{NO} = 1$	111

Figura 32: Concentração de amônia na fase sólida no reator RCS, durante 5 horas de simulação, para $\alpha_{NH_3/NO} = 1$	111
Figura 33: Perfil de temperatura na fase gasosa no leito de oxidação do SO_2	113
Figura 34: Perfil de concentração do SO_3 ao longo do espaço, e ao longo do tempo no leito de oxidação do SO_2	113
Figura 35: Perfil de concentração do SO_2 ao longo do espaço, e ao longo do tempo no leito de oxidação do SO_2	114
Figura 36: Taxa de reação de oxidação do SO_2 ao longo do espaço, e ao longo do tempo no leito de oxidação do SO_2	114
Figura 37: Perfil de temperatura na fase gasosa no leito 1 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	115
Figura 38: Perfil de temperatura na fase gasosa no leito 2 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	116
Figura 39: Perfil de Concentração NO na fase gasosa no leito 1 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	118
Figura 40: Taxa de reação do NO no leito 1 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.	118
Figura 41: Perfil de Concentração NH_3 na fase gasosa no leito 1 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	119
Figura 42: Superfície catalítica coberta pelo NH_3 no leito 1 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	120
Figura 43: Perfil de concentração SO_3 na fase gasosa no leito 1 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	121
Figura 44: Taxa de reação de oxidação do SO_2 no leito 2 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	123
Figura 45: Perfil de concentração SO_2 na fase gasosa no leito 2 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	123
Figura 46: Perfil de concentração SO_3 na fase gasosa no leito 2 do reator SNOX [®] , ao longo do tempo.....	124
Figura 47: Índices de sensibilidade de primeira para o NO ao longo do leito RCS.	127
Figura 48: Índices de sensibilidade de primeira para o NH_3 ao longo do leito RCS.	129
Figura 49: Índices de sensibilidade de primeira para o SO_3 ao longo do leito RCS.	131
Figura 50: Índices de sensibilidade de primeira para o SO_2 ao longo do leito de oxidação do SO_2	133
Figura 51: Índices de sensibilidade de primeira para o SO_2 ao longo do leito de oxidação do SO_2	135
Figura 52: Covariância cruzada concentração de NO.....	136
Figura 53: Covariância cruzada da Concentração de SO_3	138
Figura 54: Temperatura de entrada utilizada para gerar dados para inferência..	140
Figura 55: Degraus em $\alpha_{NH_3/NO}$ aplicados na entrada do reator.	142
Figura 56: Concentração de NO na saída do reator.....	143
Figura 57: Concentração de NO na saída do leito inferenciada por SVM.	144
Figura 58: Perturbações na pressão do reator.	146

Figura 59: Concentração de SO_3 na saída do leito inferenciada por redes neurais.	147
Figura 60: Concentração de SO_3 na saída do leito, inferenciada por SVM.	147

Lista de Abreviações e Siglas

AG: algoritmo genético

BDF (*Backward Differentiation Formulae*): Método de diferenciação regressiva

CONAMA: Comitê Nacional de Meio Ambiente

DeNOx: reação de remoção de óxidos de nitrogênio

EDA: Equação algébrica diferencial

NRMS: erro médio quadrático normalizado

RCS: redução catalítica seletiva

RNA: redes neurais artificiais

RNEST: Refinaria do nordeste

RCNS: Redução Catalítica não Seletiva

SVM (*support vector machine*): máquinas de vetor de suporte

SNOX[®]: processo para remoção de óxidos de enxofre e nitrogênio de gases efluentes

WSA: *wetting sulfur acid*

Lista de símbolos

A_{RSC} : Área transversal leito RCS (m)

AV : Razão entre vazão volumétrica de entrada no leito e a área da seção transversal ($(Nm^3 \cdot h^{-1})/(m^2)$)

a : Espessura média da parede do catalisador monolítico (m)

a_v : Área superficial externa do catalisador no leito de oxidação (m^{-1})

C : Concentração ($mol \cdot m^{-3}$)

C_{bm} : Comprimento do bloco monolítico (m)

c_p : Capacidade calorífica ($J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

D_i : Coeficiente de difusão ($m^{-2} \cdot s^{-1}$)

D_{ef} : Coeficiente de difusão efetiva ($m^{-2} \cdot s^{-1}$)

D_L : Coeficiente de dispersão axial ($m^{-2} \cdot s^{-1}$)

D_{RSO_2} : Diâmetro do leito de oxidação do SO_2 (m)

d_h : Diâmetro hidráulico (m)

d_p : Diâmetro da partícula (m)

E_1^0 : Energia de ativação para reação de oxidação do SO_2 ($J \cdot mol^{-1}$)

E_2^0 : Energia de ativação para reação de oxidação do SO_2 ($J \cdot mol^{-1}$)

E_{ads}^0 : Energia de ativação para reação de adsorção do NH_3 ($J \cdot mol^{-1}$)

E_{des}^0 : Energia de ativação para reação de dessorção do NH_3 ($J \cdot mol^{-1}$)

E_{NO}^0 : Energia de ativação para reação de redução do NO ($J \cdot mol^{-1}$)

E_{ads,SO_3}^0 : Energia de ativação para reação de adsorção do SO_3 ($kJ \cdot mol^{-1}$)

E_{des,SO_3}^0 : Energia de ativação para reação de dessorção do SO_3 ($kJ \cdot mol^{-1}$)

$E_{SO_2}^0$: Energia de ativação para reação de oxidação do SO_2 no leito RCS ($kJ \cdot mol^{-1}$)

h : Coeficiente de transferência de calor ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)

H_{bm} : Altura do bloco monolítico (m)

k : Condutividade térmica do ar ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

k_{ef} : Condutividade térmica efetiva ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

k_1 : Constante de velocidade da reação de oxidação do SO_2
($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1,5} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_2 : Constante de velocidade da reação de oxidação do SO_2 (atm^{-1})

k_3 : Constante de velocidade da reação de oxidação do SO_2 ($\text{Pa}^{1,5} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_{ads} : Constante de velocidade da reação de adsorção da amônia ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_{des} : Constante de velocidade da reação de dessorção da amônia (s^{-1})

k_{ads,SO_3}^0 : Fator pré-exponencial taxa de adsorção do SO_3 no leito RCS
($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

k_{des,SO_3}^0 : Fator pré-exponencial taxa de dessorção do SO_3 no leito RCS (s^{-1})

k_{NO} : Constante de velocidade da reação de redução do NO (s^{-1})

k_m : Coeficiente de transferência de massa gás-sólido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

$k_{\text{NO},\text{SO}_3}$: Parâmetro que relaciona o efeito promotor da concentração de NO sobre a reação de oxidação do SO_2 no leito RCS

$k_{\text{SO}_2}^0$: Fator pré-exponencial taxa de reação de oxidação do SO_2 no leito RCS

k_{SO_x} : Constante de velocidade da reação de oxidação do SO_2 no leito de oxidação

$K_{\text{H}_2\text{O}}$: Constante de equilíbrio para reação de adsorção da amônia no sítio sulfatado do leito RCS. ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

K_{NH_3} : Parâmetro que relaciona o efeito inibidor da concentração do NH_3 sobre reação de oxidação do SO_2 no leito RCS. ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

$K_{\text{NH}_3,\text{SO}_3}$: Constante de equilíbrio para reação de adsorção da água no leito RCS.
($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

$K_{eq\text{SO}_2}$: Constante de equilíbrio para reação de oxidação do SO_2 . ($\text{atm}^{-0,5}$)

L : Comprimento do canal monolítico (m)

L_{bm} : Largura do bloco monolítico (m)

L_{RCS} : Comprimento do leito RCS

L_{SO_2} : Altura do leito de oxidação do SO_2 (m)

N_{bm} : Número de canais por bloco monolítico

$\text{NO}(t-1)$: Concentração de NO na saída do leito RCS no instante $t-1$.

P : Pressão no reator (atm)

Pr : Número de Prandtl ($c_p \mu / k$)

P_{O_2} : Pressão parcial do O_2 no leito (atm)

P_{SO_2} : Pressão parcial do SO_2 no leito (atm)

P_{SO_3} : Pressão parcial do SO_3 no leito (atm)

r_j : Taxa de reação ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

Re : Número de Reynolds ($u\rho d_p/\mu$)

r_{NH_3} : Taxa de reação NH_3 ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

r_{NO} : Taxa de reação NO ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

r_{SO_2} : Taxa de reação oxidação do SO_2 no leito RCS (s^{-1})

$r_{SO_3,ads}$: Taxa de adsorção do SO_3 no leito RCS (s^{-1})

r_{des,SO_3} : Taxa de dessorção do SO_3 no leito RCS (s^{-1})

r_{SOX} : Taxa de reação oxidação do SO_2 no leito de oxidação ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

r_1 : Taxa de reação oxidação do SO_2 no leito de oxidação estacionária ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

r_2 : Taxa de reação oxidação do SO_2 no leito de oxidação dinâmica ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)

$S_v \frac{1}{d_h} (m^{-1})$

$SO_3(t-1)$: Concentração de SO_3 na saída do reator no instante t-1.

Sc : Número de Shimidt ($\mu/\rho D_i$)

T : Temperatura (K)

T_0 : Temperatura de alimentação (K)

T_{sL1} : Temperatura de saída do primeiro leito RCS (K)

T_{sL2} : Temperatura de saída do leito de oxidação de SO_2 (K)

u : Velocidade linear do gás ($m.s^{-1}$)

x_{NOppm} : Concentração mássica NO na entrada do reator (ppm)

x_{SO_2ppm} : Concentração mássica SO_2 na entrada do reator (ppm)

x^* : Coordenada intraporo no leito RCS

y : Coordenada transversal leito monolítico (m)

z : Coordenada axial (m)

Símbolos Gregos

α_{H_2O} : Ordem cinética para a água na reação de oxidação do SO_2 no leito RCS

$\alpha_{NH_3/NO}$: Razão molar NH_3/NO

α_s : Área superficial específica ($m^2.m^{-3}$)

α_{O_2} : Ordem cinética para o oxigênio na reação de oxidação do SO_2 no leito RCS

ρ : Densidade ($kg.m^{-3}$)

ε : Porosidade do leito RCS ($m^3.m^{-3}$)

ε_{SO_2} : Porosidade do leito de oxidação do SO_2 ($m^3.m^{-3}$)

ΔH_f : Entalpia de reação ($J.mol^{-1}$)

Ω_{NH_3} : Capacidade catalítica de adsorção da amônia ($mol.m^{-3}$).

Ω_{SO_3} : Capacidade catalítica de adsorção do SO_3 ($mol.m^{-3}$).

$\bar{\theta}_{NH_3}$: Superfície coberta por amônia

$\bar{\theta}_{SO_3}$: Superfície coberta por SO_3

θ_{H_2O} : Superfície catalítica ocupada pela água

ϑ : Sítio catalítico

ϑ_f : Sítio catalítico ativo livre

ν_i : Coeficiente estequiométrico para reação de oxidação SO_2

μ : Viscosidade dinâmica do gás ($Pa.s$)

Subscritos

g: Fase gasosa

s: Fase sólida

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 PROCESSOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES GASOSOS.....	24
2.1.1 Processo de dessulfurização de gás efluente com CaCO_3	24
2.1.2 Processo WSA	26
2.1.3 Redução Catalítica não Seletiva	28
2.1.4 Redução seletiva não catalítica	28
2.1.5 Redução Catalítica Seletiva	29
2.1.6 Processo SNOX®	31
2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DOS LEITOS CATALÍTICOS DO REATOR SNOX®	35
2.2.1 Correlações para transferência de calor e massa no Leito RCS	36
2.2.2 Modelagem matemática do Leito RCS	38
2.2.3 Modelagem matemática do leito de oxidação do SO_2	44
2.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA	47
2.4 INFERÊNCIA	51
2.5 REDES NEURAIS.....	53
2.5.1 Funções de ativação	55
2.5.2 Arquitetura de Redes neurais	56
2.5.3 Redes neurais aplicadas a sistemas variantes no tempo	59
2.5.4 Treinamento da rede	59
2.6 MÁQUINA DE VETOR DE SUPORTE	61
2.7 ALGORITMOS GENÉTICOS	66
3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR SNOX®	71
3.1 MECANISMO DE REAÇÃO E MODELAGEM CINÉTICA DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO NO E OXIDAÇÃO DO SO_2 NO LEITO 1 DO REATOR SNOX®.....	71
3.2 MECANISMO DE REAÇÃO E MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO SO_2 NO LEITO 2 DO REATOR SNOX®	77
3.3 BALANÇO DE MATÉRIA E BALANÇO DE ENERGIA.....	79
3.4 BALANÇO DE MATÉRIA NO LEITO 1 DO REATOR SNOX®.....	80
3.5 BALANÇO DE ENERGIA NO LEITO 1 DO REATOR SNOX®	83
3.6 BALANÇO DE MATÉRIA NO LEITO 2 DO REATOR SNOX®.....	84
3.7 BALANÇO DE ENERGIA NO LEITO 2 DO REATOR SNOX®	87
3.8 IMPLEMENTAÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL DO MODELO E CONDIÇÕES DE CONTORNO	88

4	METODOLOGIA.....	91
4.1	VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO RCS	91
4.2	VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO DE OXIDAÇÃO DO SO ₂	92
4.3	SIMULAÇÃO DO REATOR SNOX®	93
4.4	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	96
4.5	INFERÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO E SO ₃	99
	4.5.1 Treinamento dos inferenciadores	102
	4.5.2 Treinamento da rede neural	102
	4.5.3 Treinamento da máquina de vetor de suporte	102
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
5.1	VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO RCS	104
5.2	VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO DE OXIDAÇÃO DO SO ₂	112
5.3	MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO REATOR SNOX®	115
5.4	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA	125
	5.4.1 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de NO	125
	5.4.2 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de NH₃	127
	5.4.3 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de SO₃ na saída do primeiro leito do reator.	129
	5.4.4 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de SO₂	131
	5.4.5 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de SO₃	133
5.5	INFERÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO E SO ₃	135
	5.5.1 Inferência da concentração de NO	140
	5.5.2 Inferência da concentração de SO₃	144
6	CONCLUSÕES E PESPECTIVAS	148
6.1	CONCLUSÕES	148
6.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	149
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
	ANEXOS	158

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas ambientais nos países industrializados está relacionado à liberação no meio ambiente de gases formadores de chuva ácida, como por exemplo, NO_x e SO_x . Esses gases são gerados na produção de energia por meio da combustão de combustíveis fósseis, tendo como principais fontes de emissão as indústrias e os automóveis. De acordo com o balanço energético nacional de 2015, aproximadamente 60% de toda energia produzida no Brasil em 2014 teve como fonte os combustíveis fósseis. Portanto, a eliminação dos gases NO_x e SO_2 , nos efluentes gasosos de processos industriais, tem se tornado uma questão importante no controle da poluição atmosférica. No Brasil, o limite de emissão dos gases NO_x e SO_x , proveniente de fontes industriais, é estabelecido pela resolução CONAMA nº382/2006, no caso específico de fornos e caldeiras queimando gás de refinaria com potência superior a 70 MW, que estabelece o limite emissivo de $200 \text{ mg} \cdot (\text{Nm})^{-3}$ para o NO_x e $70 \text{ mg} \cdot (\text{Nm})^{-3}$ para o SO_2 .

Nas últimas décadas, vários processos têm sido desenvolvidos com o objetivo de remover os gases NO_x e SO_2 de efluentes gasosos industriais, como por exemplo, a remoção do SO_2 com CaCO_3 , a redução catalítica seletiva do NO_x , a redução catalítica não seletiva de NO_x e a conversão do SO_2 em ácido sulfúrico. Além destes, há o SNOX[®] que é capaz de remover ao mesmo tempo o SO_x e o NO_x de efluentes gasosos, sendo esta remoção realizada através da passagem do gás efluente pelo leito catalítico do reator, que é dividido em duas seções. Na primeira seção, ocorre a redução do NO_x , enquanto que na segunda seção do leito, ocorre a oxidação do SO_2 a SO_3 (CHRISTENSEN *et al.*, 2010).

No Brasil a primeira indústria a instalar uma unidade SNOX[®] foi a Refinaria Abreu e Lima (RNEST), que foi projetada para operar com petróleos com elevado teor de contaminantes, por consequência, necessitando de processos eficientes para abater a emissão desses poluentes. Estas unidades, com tecnologia da *Haldor Topsoe*[®], terão como finalidade tratar conjuntamente os gases de

combustão das caldeiras, ricos em óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x), e outros gases de processo, tais como, gases ácidos ricos em amônia e sulfeto de hidrogênio, além das correntes de dissulfetos e solução de aminas (ALENCAR E BOAS, 2012). Detalhes sobre o processo SNOX[®], como as condições operacionais e os principais equipamentos que compõem a unidade podem ser obtidos em (CHRISTENSEN *et al.*, 2010; SCHOUBYE e JENSEN, 2007).

O primeiro leito catalítico do reator SNOX[®] é responsável pela redução do NO_x , sendo chamado leito de redução catalítica seletiva (RCS). Segundo Forzatti (2001), a redução catalítica seletiva é um dos processos mais desenvolvidos e empregados mundialmente para o tratamento de gases efluentes contendo NO_x , devido as seguintes qualidades: eficiência, seletividade e economia. A aplicação do processo RCS aplica-se desde o tratamento de gases advindos da combustão de plantas industriais (DHANUSHKODI *et al.*, 2008; TRONCONNI *et al.*, 1996; CHEN *et al.*, 2012), até mesmo no controle das emissões de NO_x em motores de veículos (FAGHIHI e SHAMEKHI, 2010; DEPCIK *et al.*, 2005; RUGGERI *et al.*, 2012).

No segundo leito catalítico do reator SNOX[®] ocorre a oxidação do SO_2 a SO_3 . A modelagem matemática de leitos catalíticos para oxidação do SO_2 visando a produção de ácido sulfúrico a partir do enxofre elementar tem sido abordada em vários trabalhos (KISS, BILDEA e GRIEVINK, 2010; NODEHI e MOUSAVIAN, 2007; HONG *et al.*, 1997). Contudo, a modelagem desses leitos com correntes de alimentação oriundas de efluentes gasosos industriais tem sido tratada em poucos trabalhos (ALMQVIST *et al.*, 2008; SORENSEN *et al.*, 2014).

Através da modelagem matemática do processo é possível analisar-se a planta em vários cenários de condições de processo, como por exemplo, nas paradas e retomadas da operação, assim como nas variações da carga de alimentação. Cada um desses cenários gera uma entrada característica para o modelo, conseqüentemente, uma diferente resposta na saída de cada um dos leitos catalíticos. Um estudo metodológico apropriado sobre a importância que as

entradas do processo têm sobre a saída pode ser realizado através da análise de sensibilidade das variáveis que compõem o modelo matemático.

A análise de sensibilidade pode ser classificada em local e global, de acordo com o método pelo qual o espaço das variáveis de entrada do modelo pode ser explorado. Segundo Saltelli *et al.* (2012), a análise de sensibilidade local tem como grande vantagem a sua eficiência computacional, por necessitar que o modelo matemático seja resolvido poucas vezes para se obter a sensibilidade do modelo. Porém o método falha quando o modelo em estudo é não linear e quando são realizadas grandes desvios na entrada de referência do modelo. Estas limitações não ocorrem quando se aplica ao problema a técnica de análise de sensibilidade global, pois a mesma admite o estudo de modelos não lineares, assim como a análise da resposta do sistema em toda a faixa de variação dos parâmetros de entrada do processo.

O resultado da análise de sensibilidade pode ser aplicado no desenvolvimento de ferramentas para acompanhamento de processos, como os inferenciadores. Estes permitem a estimativa de variáveis de difícil medição do processo, como por exemplo, a concentração na saída do reator, a partir de variáveis de fácil medição. Além disso, possuem como característica a adaptação e aprendizagem diante de mudanças no ambiente aos quais são implementados, auxiliando na tomada de decisões em um processo.

As redes neurais estão entre os métodos de aprendizado de máquina mais aplicados na inferência de processos, essas realizam a estimativa da variável desejada através da dependência estatística das medidas da planta, requerendo para isso um conjunto de dados de treinamento e outro de validação. Outro método de aprendizado de máquina de destaque são as máquinas de vetor de suporte, que foram inicialmente desenvolvidas para problemas de reconhecimento de padrões e depois tiveram sua aplicação estendida a problemas de regressão (IVANCIUC, 2007). As RNAs e as SVMs têm como principal diferença a metodologia aplicada no treinamento, já que a SVM faz uso do princípio da

minimização do risco empírico. Fazendo com que durante o processo de treinamento não haja mínimos locais, ao contrário do que pode ocorrer no treinamento das RNAs.

Portanto, este trabalho teve como objetivo geral contribuir, através de estudos de modelagem e simulação de processos, com o desenvolvimento, a inovação e a consolidação das tecnologias hoje existentes para tratamento de gases efluentes, tendo como foco o processo SNOX[®]. Já os objetivos específicos, necessários para o desenvolvimento deste trabalho, foram:

- Modelagem e simulação do reator SNOX[®];
- Determinar através da análise de sensibilidade global a influência que determinados parâmetros operacionais, e de projeto, do reator possuem sobre as concentrações de saída do reator;
- Estudar a dinâmica do processo;
- Desenvolver ferramentas matemáticas capazes de inferir a concentração de NO e SO₃ na saída do reator, através das redes neurais e das máquinas de vetor de suporte.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

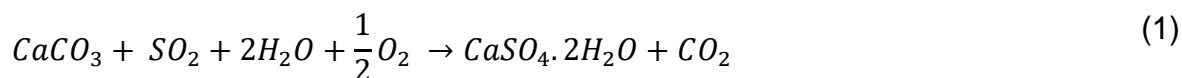
Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre os processos de tratamento de efluentes gasosos industriais, as principais reações envolvidas e a modelagem matemática dos leitos de redução de NO_x e oxidação do SO₂. Além desses tópicos, também foi feita uma revisão sobre análise de sensibilidade paramétrica, redes neurais, máquinas de vetor de suporte e algoritmos genéticos.

2.1 PROCESSOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES GASOSOS

2.1.1 Processo de dessulfurização de gás efluente com CaCO₃

Segundo Pimenta (2010), no ano 2000 havia cerca de 680 unidades de dessulfurização de gases efluentes com CaCO₃ em operação no mundo. Este processo tem como objetivo a remoção do SO₂ de gases efluentes a partir da reação com hidróxido de cálcio. A dessulfurização de gases efluentes começou a ser desenvolvida por volta de 1970 no Japão, atingindo o auge 20 anos depois com a modificação no padrão de emissões do SO₂, com o objetivo de reduzir a chuva ácida (JAMIL *et al.*, 2013).

O Fluxograma simplificado da unidade utilizada para realizar esse processo é mostrado na Figura 1, que consiste na passagem da corrente de gás efluente por um absorvedor contendo uma solução aquosa de CaCO₃, que reage com o SO₂ contido na alimentação produzindo CaSO₄ e CO₂, (Equação 1). Apesar de eliminar o SO₂ dos gases efluentes, o processo de dessulfurização com CaCO₃ tem como grande inconveniente a liberação do CO₂ na atmosfera, contribuindo para o aumento do efeito estufa.



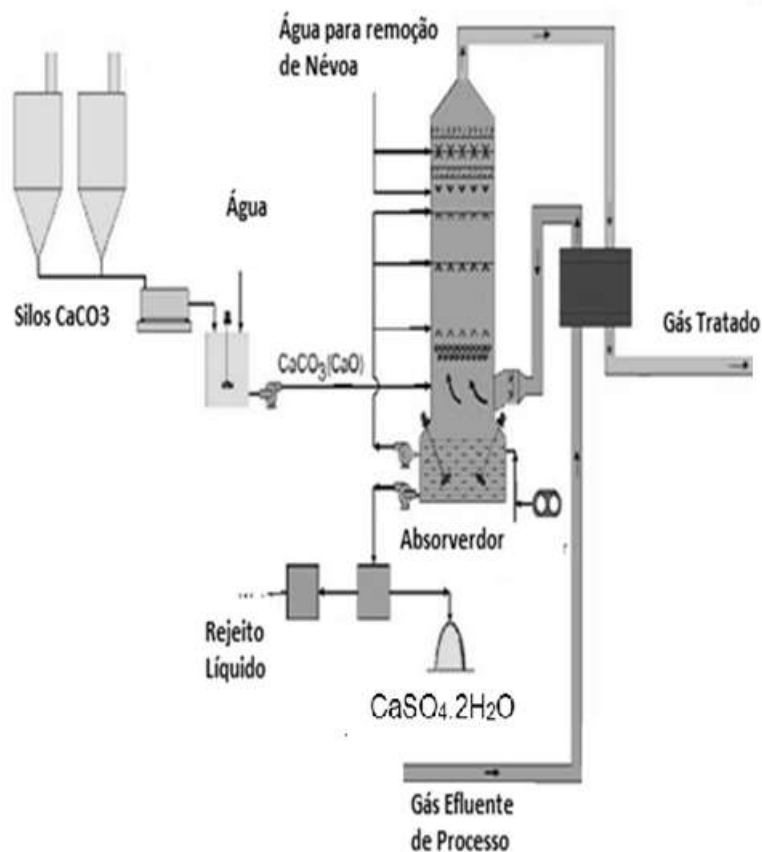


Figura 1: Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização usando CaCO_3 . Fonte: Autor.

Este processo pode ser aplicado com o objetivo de produzir como coproduto específico, o sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou enxofre elementar. Neste caso o reagente deve ser recuperado através de um regenerador, independente da etapa de recuperação do reagente, a dessulfurização usando CaCO_3 pode ser classificada em três categorias:

- A seco;
- A semi-seco;
- A úmido.

2.1.2 Processo WSA

O processo ácido sulfúrico úmido (WSA - *wetting sulfur acid*) consiste na oxidação do SO_2 à SO_3 , seguida pela hidratação do SO_3 formando H_2SO_4 , (Equação 2). A primeira etapa desse processo consiste na passagem do gás efluente por um reator, que possui um leito catalítico de óxido de vanádio, nesta etapa o SO_2 é oxidado gerando o SO_3 como produto. Este reage com o vapor de água presente no gás efluente produzindo H_2SO_4 na fase gasosa, que segue então para um condensador, sendo assim obtido o H_2SO_4 na fase líquida.



O processo WSA é semelhante ao aplicado em plantas para produção de ácido sulfúrico convencionais, onde a maior diferença está na fonte do SO_2 consumido durante a reação e na concentração desse gás na alimentação, já que numa planta para produção de ácido sulfúrico convencional o SO_2 é obtido pela reação de combustão do enxofre elementar, sendo a fração molar do SO_2 na entrada do reator maior que 8% (KISS, BILDEA e GRIEVINK, 2010; NODEHI e MOUSAVIAN, 2007; HONG *et al.*, 1997; GOSIEWSKI, 1993).

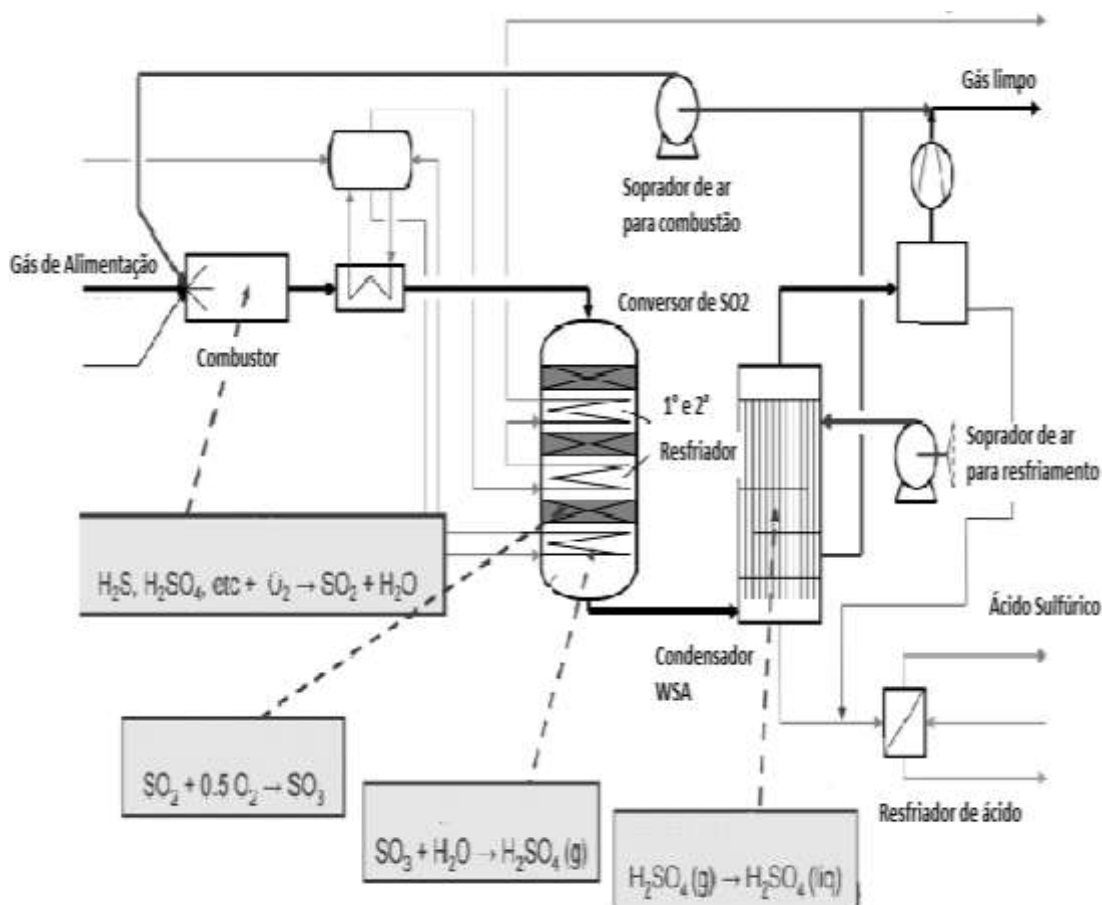
Segundo Sorensen *et al.* (2014), o catalisador utilizado nesse processo tem o formato de anéis cilíndricos, e o principal componente ativo é o óxido de vanádio, V_2O_5 , dissolvido num pirossulfato de um metal alcalino suportado em sílica. As características típicas de um catalisador de V_2O_5 , utilizado para oxidação do SO_2 em unidades de tratamento de efluentes atmosféricos são mostradas na Tabela 1.

Segundo Laursen (2007), o processo WSA tem a capacidade de tratar gases efluentes contendo hidrocarbonetos e H_2S sem a geração de resíduos, e possui como principal produto o ácido sulfúrico com teor de pureza comercial. O fluxograma dessa unidade é mostrado na Figura 2.

Tabela 1: Propriedades do catalisador usado na oxidação do SO_2 .

Propriedade do catalisador	
Diâmetro interno	$4 - 9 \times 10^{-3} \text{ m}$
Diâmetro externo	$12 - 25 \times 10^{-3} \text{ m}$
Altura	$10 - 28 \times 10^{-3} \text{ m}$
Composição química	V_2O_5 : 6 – 8%
	K: 7 – 12%
	Na: 1 – 2%
Densidade	350 kg.m^{-3}

Fonte: Adaptado de Almqvist *et al.* (2008).

**Figura 2:** Fluxograma unidade WSA. Fonte: Adaptado de Polk (2013).

2.1.3 Redução Catalítica não Seletiva

Neste processo um elemento combustível, como por exemplo o gás natural, reage com os gases NO_x e oxigênio, contidos no gás efluente, na presença de um catalisador de platina ou paládio, de acordo com as reações representadas pelas Equações 3-6. Para que o NO seja reduzido a N₂ de maneira eficiente, é necessário que haja excesso de agente redutor, neste caso o gás natural, caso contrário, haverá apenas a reação de redução incompleta do NO₂ a NO (Equação 4). Quando o agente redutor é o metano, além do excesso desse reagente é necessária uma temperatura inicial de 550°C para que o processo tenha uma maior conversão de NO_x a N₂ (SHARMA, 2004).



A redução catalítica não seletiva tem como principal vantagem o baixo custo, porém como pode ser visto nas Equações 3, 4 e 6, ocorre à produção de CO₂ durante o processo, o que representa um passivo ambiental.

2.1.4 Redução seletiva não catalítica

É um processo para redução do NO_x sem uso de catalisador, de modo que a corrente de gás efluente rica em NO_x é misturada a ureia, ou diretamente a amônia, em temperaturas entre 850 a 1200°C. A adição de hidrogênio, ou peróxido de hidrogênio, na entrada do processo têm como vantagem melhorar a eficiência na remoção do NO_x, assim como a redução na temperatura operacional do processo (BAUKAL, WAIBEL e WEBSTER, 2006). A reação global do processo é representada pela Equação 7.



A eficiência na remoção do NOX varia entre 30% e 80%, e esta depende dos seguintes parâmetros operacionais do processo: temperatura, tempo de residência e razão molar NH₃/NO (SHARMA, 2004).

2.1.5 Redução Catalítica Seletiva

Segundo Forzatti (2001), a redução catalítica seletiva é um dos processos mais desenvolvidos e empregados mundialmente no tratamento de gases efluentes contendo NO_x, devido à sua eficiência, seletividade e economia. As principais reações que ocorrem no reator são as de redução do NO_x pela amônia, conforme mostra as Equações 8-10. Quando o SO₂ também está presente na alimentação do reator ocorre paralelamente a oxidação do SO₂, Equação 14, esta reação apresenta baixa conversão, porém é bastante indesejável por possibilitar a formação de sulfato de amônio (LIETTI *et al.*, 2000). O fluxograma simplificado do processo é mostrado na Figura 3.



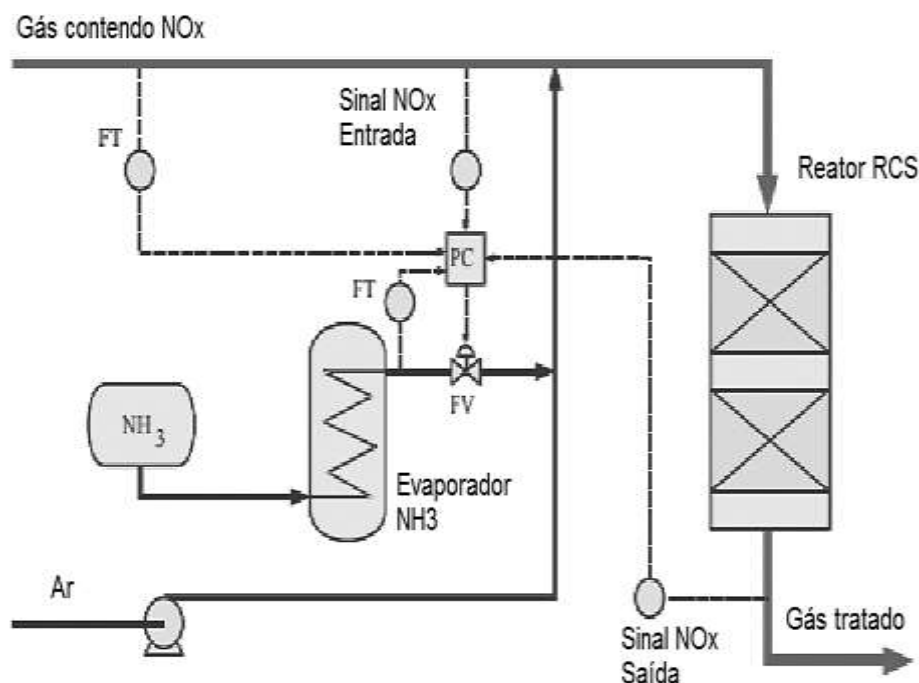


Figura 3: Fluxograma redução catalítica seletiva. Fonte: Holm (2010).

Segundo Nova *et al.* (2006), a reação representada pela Equação 8 é a mais importante do processo, uma vez que, geralmente o NO_2 representa apenas 5% do NO_x contido na alimentação de um reator RCS. As Equações 11-13 são reações indesejáveis e mostram a oxidação da amônia pelo O_2 . No entanto, para que essas ocorram é necessário a ausência do NO .

O esquema simplificado do reator RCS é mostrado na Figura 4. O reator RCS possui um leito catalítico de estrutura monolítica dividido em vários módulos, cada um desses módulos contém vários canais revestidos pelos materiais catalíticos ativos. A fase catalítica ativa pode ser formada pelos seguintes compostos: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{Cu} - \text{ZSM} - 5$. Estes catalisadores são projetados para terem alta atividade em reações de remoção de NO_x , boa estabilidade, e baixa atividade em reações de oxidação do SO_2 . Embora ocorram algumas reações de oxidação nesse leito catalítico, elas são indesejáveis, pois o SO_3 formado pode reagir com moléculas de H_2O gerando H_2SO_4 , com isso ocasionar a corrosão do leito catalítico.

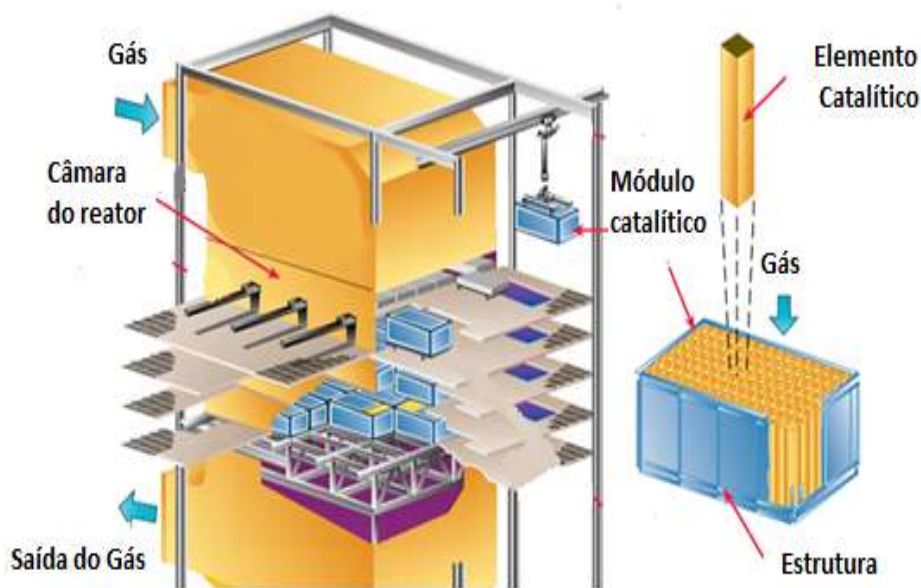


Figura 4: Reator RCS. Fonte: Topsoe (1997)

2.1.6 Processo SNOX®

Este processo consiste no tratamento de gases de combustão de caldeiras e de correntes residuais de refinaria, como por exemplo, gases ácidos ricos em amônia e sulfeto de hidrogênio. Nessa unidade, Figura 5, ocorre a remoção de material particulado, óxidos de enxofre e nitrogênio, contidos na corrente efluente. Os óxidos de enxofre são convertidos em ácido sulfúrico concentrado de alta pureza, enquanto que o NO_x é reduzido a N_2 . O calor produzido no processo e no resfriamento dos gases de combustão é recuperado como vapor e usado no pré-aquecimento do ar na combustão, permitindo assim, uma maior eficiência térmica. A unidade SNOX® pode ser dividida em três processos chave:

- Redução catalítica do NO_x ;
- Oxidação do SO_2 ;
- Condensação do ácido sulfúrico.

O descritivo das principais etapas do processo é mostrado na Tabela 2.

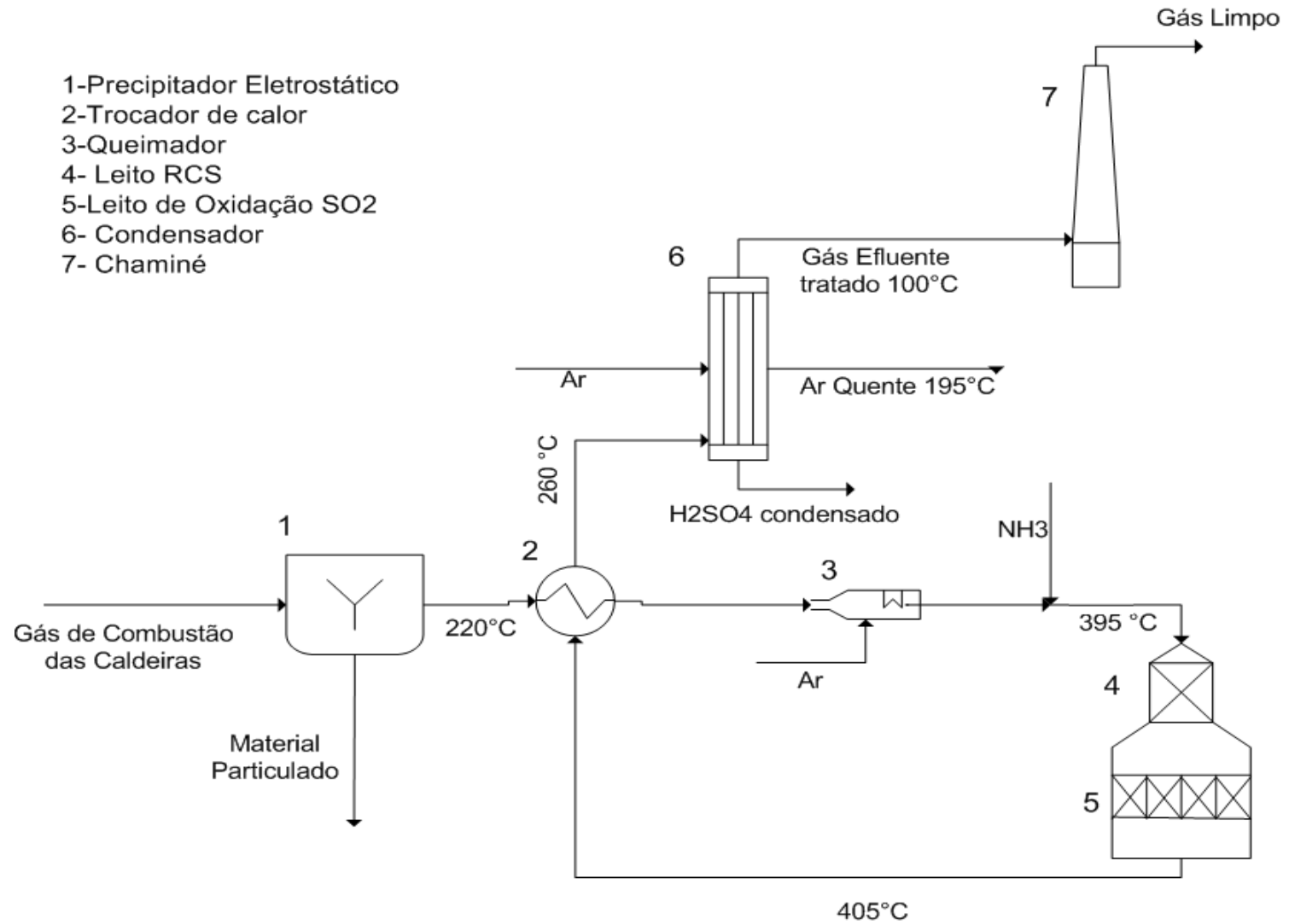


Figura 5: Fluxograma unidade SNOX®. Fonte: Autor.

Tabela 2: Etapas do Processo SNOX[®] apresentadas na Figura 5.

Etapas	Observações
1-Precipitação do material particulado	Remoção da poeira contida no gás efluente rica em metais pesados é realizada através de um precipitador eletrostático, Equipamento 1, e tem como objetivo impedir o envenenamento do catalisador nas etapas subsequentes da unidade. (CHRISTENSEN <i>et al.</i> , 2010).
2-Aquecimento da carga de entrada do reator	De acordo com Schoubye e Jensen (2007), a carga de entrada do reator é aquecida à uma temperatura próxima a 395°C através dos Equipamentos 2 e 3. O Equipamento 2 é um trocador de calor que aproveita o calor liberado nas reações de redução do NO _x e oxidação do SO ₂ . Já o Equipamento 3 é um queimador que faz o ajuste final da temperatura de alimentação.
3- Redução do NO _x	A carga de alimentação segue para o primeiro leito catalítico, Leito RCS, que consiste num leito catalítico monolítico, cuja fase catalítica ativa é $V_2O_5/WO_3/TiO_2$. Na entrada deste leito ocorre a injeção de amônia na corrente de alimentação, o que viabiliza a reação de redução do NO _x com NH ₃ produzindo N ₂ e H ₂ O, de acordo com as Equações 8-10. O catalisador deste leito é montado com elementos de tamanho padrão, organizados em módulos com 2x8 elementos, o material catalítico ativo são os óxidos de vanádio e tungstênio. Para compensar os efeitos da desativação do catalisador sobre a conversão do NO _x durante a campanha do reator, a razão molar NH ₃ /NO tem seu valor aumentado em relação ao valor de início.
4- Oxidação do SO ₂	Após o primeiro leito catalítico, ocorre a passagem da corrente de gás efluente pelo leito de oxidação do SO ₂ , Equipamento 5, que tem o pentóxido de vanádio como fase catalítica ativa. Nesse leito, haverá a oxidação do SO ₂ a SO ₃ , de acordo com a Equação 14. Por se tratar de uma reação exotérmica é esperado um aumento na temperatura de aproximadamente 10°C para máxima concentração de SO ₂ no gás efluente (SCHOUBYE e JENSEN, 2007). Já a conversão é uma função da velocidade, da temperatura e da concentração de entrada do SO ₂ . Além do SO ₂ , outros compostos também são oxidados no leito, como o CO, hidrocarbonetos não queimados e H ₂ S. A amônia não reagida vinda do primeiro leito também oxida formando os gases N ₂ e NO _x .
5- Obtenção de H ₂ SO ₄	A reação de hidratação do SO ₃ gasoso para formar ácido sulfúrico gasoso, Equação 2, acontece quando o SO ₃ reage com o vapor d'água que há no gás efluente e forma ácido sulfúrico na fase gasosa. Para que essa reação ocorra é necessário resfriar o gás da temperatura de saída do conversor até aproximadamente 260 °C.

Tabela 2. Continuação

Etapas	Observações
5- Obtenção de H ₂ SO ₄	A corrente de gás, rica em H ₂ SO ₄ gasoso, é resfriada num condensador formado por tubos de vidro, Equipamento 6, até uma temperatura em torno de 100 °C, com o auxílio de uma corrente de ar. Com o resfriamento da corrente de gás, ocorre a condensação do ácido sulfúrico gasoso, e o produto final do processo, o ácido sulfúrico líquido, é obtido e resfriado à temperatura ambiente. Do condensador saem três correntes: gás efluente limpo, ácido sulfúrico condensado e ar quente, sendo este último enviado para as caldeiras como ar de combustão pré-aquecido a uma temperatura próxima a 200°C (SCHOUBYE e JENSEN, 2007).

As principais reações químicas do processo e os equipamentos nos quais elas ocorrem são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Reações Processo SNOX®.

Reação	Equipamento
$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$	4
$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$	4
$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$	4
$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$	4
$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$	4
$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$	4
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	4,5
$H_2S + 3/2O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$	5
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	5,6

2.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DOS LEITOS CATALÍTICOS DO REATOR SNOX®

De acordo com Alencar e Boas (2012), o reator da unidade de abatimento de emissões atmosféricas é composto por duas seções, constituídas por leitos catalíticos distintos em série, Figura 6. O primeiro leito catalítico é um leito de redução catalítica seletiva, enquanto que o segundo é um leito catalítico de oxidação do SO_2 .

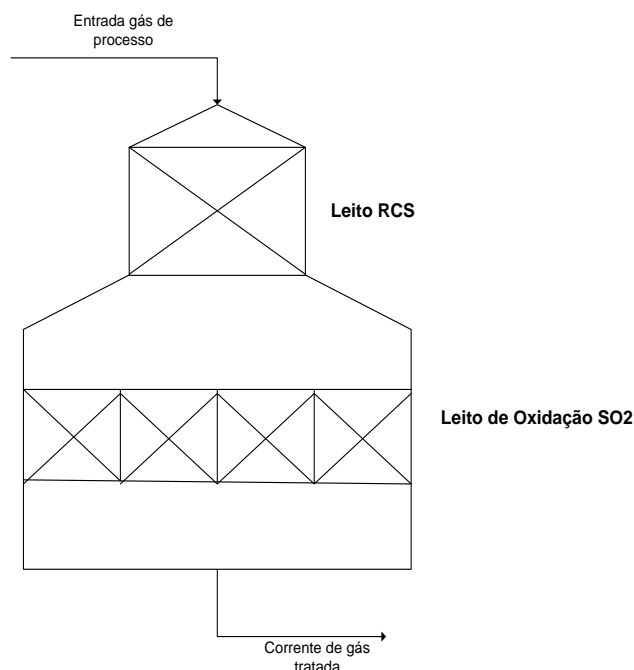


Figura 6: Esquema simplificado reator de abatimento de emissões atmosféricas. Fonte: Autor.

Nessa seção é apresentada uma revisão bibliográfica que trata da modelagem e simulação dos dois leitos catalíticos que compõem o reator da unidade de abatimento de emissões atmosféricas. Além disso, também verificou-se a literatura sobre os processos de transferência de calor e massa nos dois leitos, uma vez que a validade das correlações que representam esses fenômenos no leito são fundamentais para obtenção de um modelo matemático que descreva adequadamente o comportamento do reator.

2.2.1 Correlações para transferência de calor e massa no Leito RCS

A redução catalítica seletiva do NO_x é um processo catalítico realizado em reatores de estrutura monolítica. As transferências de calor e massa em reatores monolíticos foram estudadas por Votruba *et al.* (1974), que propuseram correlações para os coeficientes de transferência de calor e de massa no reator monolítico, Equações 16 e 17, respectivamente. A velocidade superficial utilizada neste

estudo variou entre 8 e 11 m/s. Sob essas condições a Equação 17 leva a um erro de 8,6% na predição do coeficiente de transferência de massa, enquanto que a Equação 16 leva a um erro de 14,3% na predição do coeficiente de transferência de calor.

Tabela 4: Correlações para cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa no leito RCS.

Correlação	Autor
$h = \frac{k}{d_h} 0,5071 \left(Re \frac{d_h}{L} \right)^{\frac{2}{3}}$	(16) Votruba <i>et al.</i> 1974
$k_m = \frac{D_i}{d_h} \cdot 0,705 \cdot \left(Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0,43} \cdot Sc^{0,56}$	(17) Votruba <i>et al.</i> 1974
$k_m = \frac{D_i}{d_h} 2,976 \left(1 + 0,095 \cdot Sc \cdot Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0,45}$	(18) Hawthorn <i>et al.</i> 1974 <i>apud</i> Santos <i>et al.</i> 1998
$k_m = \frac{D_i}{d_h} \cdot 0,766 \cdot \left(Sc \cdot Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0,483}$	(19) Ullah <i>et al.</i> 1992
$k_m = \frac{D_i}{d_h} 2,696 \left(1 + 0,139 \cdot Sc \cdot Re \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0,81}$	(20) Uberoi e Pereira 1996

Uberoi e Pereira (1996) propuseram uma correlação para o coeficiente de transferência de massa, num catalisador monolítico contendo canais com diâmetro hidráulico típico aos utilizados em leitos catalíticos de plantas industriais, cujo valor situa-se entre 3 e 6 mm. Durante o experimento avaliou-se a transferência de massa no leito monolítico para Reynolds entre 50 e 1500, os dados obtidos foram ajustados a curva representada pela Equação 20, que representa a correlação para o coeficiente de transferência de massa.

Santos *et al.* (1998) avaliaram a validade das correlações utilizadas para cálculo do coeficiente de transferência de massa em reatores monolíticos, as correlações avaliadas foram as Equações 17-20 mostradas na Tabela 4. A validade das correlações foram testadas nas condições operacionais típicas de um reator RCS industrial, como temperatura de alimentação do reator entre 300°C e

380°C, velocidade espacial entre 2000 h⁻¹ e 7000 h⁻¹. Sob essas condições, a correlação que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi a Equação 17.

Gupta e Balakotaiah (2001) estudaram as transferências de calor e massa em leitos monolíticos, e mostraram que os coeficientes de transferência de calor e massa não são funções apenas da posição no leito. Mostraram também que em catalisadores monolíticos, a ignição pode ocorrer frequentemente na região de entrada, com isso concluíram que a transferência de massa é melhor predita pelo coeficiente de transferência local e não pelo coeficiente global.

2.2.2 Modelagem matemática do Leito RCS

Svachula *et al.* (1993a) avaliaram a conversão do NO_x num reator experimental de redução catalítica seletiva diante diferentes composições de entrada para o reator. A partir desses dados propuseram uma expressão cinética do tipo Eley Ridel, Equação 21 (Tabela 5), para descrever a reação entre a amônia, fortemente adsorvida na superfície catalítica, e o NO, fracamente adsorvido. Também foi proposto um modelo matemático unidimensional estacionário do leito RCS, o qual levou em consideração a limitação da difusão na partícula sobre a reação de redução do NO_x.

Apesar da alta seletividade catalítica também ocorre no leito monolítico a reação de oxidação do SO₂. Svachula *et al.* (1993b) mostraram os efeitos do tempo de residência, da temperatura e da composição de alimentação sobre a reação de oxidação do SO₂ num catalisador monolítico RCS. Com isso, concluíram que a reação oxidação pode ser modelada por um modelo cinético redox.

Tabela 5: Cinéticas reação DeNO_x e de oxidação do SO₂ no leito RCS.

Autor	Cinética	
Svachula <i>et al.</i> (1993a)	$r_{NO} = \frac{k_{NO}C_{NO}K_{NH_3}C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3}C_{NH_3}}$	(21)
Tronconi <i>et al.</i> (1996)	$r_{NO} = k_{NO}C_{NO}\bar{\theta}_{NH_3}$	(22)
	$r_{ads} = k_{ads}C_{NH_3}(1 - \bar{\theta}_{NH_3}) - k_{des}\bar{\theta}_{NH_3}(1 - x^*)$	(23)
	$r_{SO_2} = \frac{k_{SO_2}C_{SO_2}C_{O_2}^{\alpha_{O_2}}C_{H_2O}^{-\alpha_{H_2O}}}{1 + K_{NH_3}C_{NH_3}(x)} [1 + k_{NO,SO_3}C_{NO}(x)]$	(24)
Tronconi <i>et al.</i> (1999)	$r_{ads,SO_3} = k_{ads,SO_3}C_{SO_3}(1 - \bar{\theta}_{SO_3} - \theta_{H_2O})$	(25)
	$r_{des,SO_3} = k_{des,SO_3}C_{SO_3} \frac{\bar{\theta}_{SO_3}}{1 + K_{NH_3,SO_3}C_{NH_3}/\varphi_{NH_3}}$	(26)
Chae <i>et al.</i> (2000)	$r_{NO} = \frac{k_{NO}C_{NO}K_{NH_3}C_{NH_3}}{(1 + K_{NH_3}C_{NH_3})(1 + k_{NO}C_{NO})}$	(27)
	$r_{NH_3} = \frac{k_{NO}C_{NO}K_{NH_3}C_{NH_3}}{(1 + K_{NH_3}C_{NH_3})(1 + K_{NO}C_{NO})} + \frac{k_{NH_3}K_{NH_3}C_{NH_3}}{(1 + K_{NH_3}C_{NH_3})(1 + K_{NO}C_{NO})}$	(28)
Dhanushkodi, Mahinpey e Wilson (2008)	$r_{oxNH_3} = k_{NH_3}C_{NH_3}$	(29)
	$r_{NO} = \frac{k_{NO}C_{NO}K_{NH_3}C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3}C_{NH_3}}$	(30)

Tronconi *et al.* (1996) estudaram a cinética de adsorção e dessorção do NH₃ em um catalisador de V₂O₅ – WO₃ /TiO₂, e a partir desse estudo propuseram um modelo para taxa de reação de redução catalítica do NO_x que considerou a dinâmica da reação de adsorção e dessorção da amônia no leito catalítico, esse modelo é representado pelas Equações 22 e 23 (Tabela 5). Além disso, propuseram um modelo matemático dinâmico bidimensional, que considerou o efeito difusivo do NH₃ e do NO_x sobre o catalisador. Neste modelo o efeito difusivo é representado pelo balanço de matéria no poro catalítico. Também foi mostrado

que a resposta dinâmica da concentração de saída do NO_x diante perturbações na operação do reator é muito mais rápida do que a resposta dinâmica da concentração de NH_3 , pois o NH_3 é fortemente adsorvido na superfície catalítica.

Tronconi *et al.* (1998) desenvolveram um modelo matemático heterogêneo unidimensional para o reator RCS, neste modelo também se considerou o efeito difusivo dos reagentes na superfície catalítica sendo obtidas as taxas de reação efetiva para o NH_3 e o NO . Estas foram obtidas ao considerar o fator de efetividade sobre as taxas de reação propostas por Tronconi *et al.* (1996).

Ao expressar o efeito da difusão do reagente no poro através da efetividade da reação química Tronconi *et al.* (1998) desconsideraram o balanço de matéria no poro catalítico. Com isso, a equação para o balanço de massa na interface foi modificada, Equação 33 apresentada na Tabela 6. Estas modificações tornaram a resolução do sistema de equações que compõem o modelo matemático do reator mais simples, sob o ponto de vista numérico, comparando-se a resolução do modelo matemático proposto por Tronconi *et al.* (1996) representado pelas Equações 31-34 na Tabela 6. Além disso, Tronconi *et al.* (1998) propuseram novos valores para as constantes cinéticas mostradas em Tronconi *et al.* (1996), e mostraram que o modelo dinâmico unidimensional tem resposta igual a obtida pelo modelo dinâmico bidimensional proposto por Tronconi *et al.* (1996).

Um fator relevante na operação industrial de um reator de redução catalítica do NO_x é a presença de SO_2 na alimentação do reator. A conversão desse gás no leito RCS varia entre 1-2%, apesar da baixa conversão essa reação é prejudicial ao processo, pois o SO_3 formado reage com o NH_3 produzindo bissulfato de amônio (NH_4HSO_4), que pode depositar-se sobre a superfície catalítica ocasionando na desativação do catalisador, assim como problemas relacionados a corrosão e queda pressão no leito catalítico (TRONCONI *et al.*, 1999).

Tronconi *et al.* (1999) estudaram a cinética da reação de oxidação do SO_2 em um catalisador monolítico de $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 / \text{TiO}_2$. Propuseram um modelo cinético dinâmico para essa reação representado pelas Equações 24-26 (Tabela 5). Na obtenção desse modelo cinético Tronconi *et al.* (1999) demonstraram que:

- Os sítios ativos para reação de oxidação do SO₂ não são os mesmos sítios ativos para reação DeNO_x;
- A reação de oxidação do SO₂ é lenta, ocorre em regime químico e não é limitada pelo efeito difusional;
- As dinâmicas de adsorção da água e da amônia são muito mais rápidas do que a do SO₃.

Tabela 6: Modelos matemáticos propostos para o leito RCS.

Autor	Modelo Proposto
Tronconi <i>et al.</i> (1996)	Balanço de matéria fase gasosa
	$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} - k_{m,i} S_v (C_{g,i} - C_{s,i}) \quad (31)$
	Balanço de matéria na fase sólida
	$\Omega_{NH3} \frac{\partial \bar{\theta}_{NH3}}{\partial t} = r_{ads} - r_{des} - r_{NO} \quad (32)$
	Balanço de matéria na interface
	$D_{e,i} \left(\frac{dC_{p,i}}{dy} \right)_s = k_m (C_{g,i} - C_{s,i}) \quad (33)$
	Balanço de matéria no poro catalítico
	$\frac{D_{e,i}}{s^2} \frac{d^2 C_{p,i}}{dy^2} - r_i = \frac{dC_{p,i}}{dt} \quad (34)$
Tronconi <i>et al.</i> (1998)	Balanço de matéria na interface
	$r_i s = k_m (C_{g,i} - C_{s,i}) \quad (35)$
Lietti <i>et al.</i> (2000)	Balanço de matéria fase gasosa
	$\frac{\partial C_{SO_3}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{SO_3}}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (r_{ads,SO_3} - r_{des,SO_3}) \quad (36)$
	Balanço de matéria na fase sólida
	$\frac{\partial \bar{\theta}_{SO_3}}{\partial t} = r_{ads,SO_3} - r_{des,SO_3} + r_{SO_2} \quad (37)$

Tronconi *et al.* (1999) propuseram um mecanismo para reação de oxidação do SO₂ no leito RCS. Neste mecanismo, inicialmente o SO₂ reage com o O₂ num sitio ativo livre, gerando uma molécula de SO₃ adsorvida (Equação 38). O SO₃

então é dessorvido e re-adsorvido pelo catalisador (Equação 39), nesta etapa o H_2O compete pelos sítios ativos livres com o SO_3 (Equação 40). Na presença do NH_3 o SO_3 pode reagir formando sulfato de amônio (Equação 41).



Chae *et al.* (2000) propuseram uma cinética para reação de redução do NO_x , Equações 27 e 28 (Tabela 5), a qual considera a oxidação da amônia no leito RCS. Também foi desenvolvido um modelo matemático estacionário para o reator RCS, que incluiu o efeito da resistência a difusão no reator monolítico.

Lietti *et al.* (2000) incluíram no modelo matemático apresentado em Tronconi *et al.* (1998), o balanço de matéria para a reação de oxidação do SO_2 (Equações 36 e 37, Tabela 6). Nesse trabalho foram verificadas as seguintes características referentes às dinâmicas de adsorção e dessorção do NH_3 e do NO :

- A amônia é fortemente adsorvida pelo catalisador;
- A heterogeneidade da superfície deve ser considerada para descrever a cinética de dessorção-adsorção de amônia;
- Diferente do NH_3 , o NO não é adsorvido apreciavelmente na superfície do catalisador;
- A taxa de reação DeNOx é virtualmente independente da concentração superficial de amônia para valores acima da superfície coberta crítica.

Lietti *et al.* (2000) também estudaram a dinâmica da reação de oxidação do SO_2 e verificaram que:

- O processo alcança o estado estacionário apenas quando o catalisador está saturado;
- A saturação do catalisador devido a reação de oxidação requer mais tempo do que a saturação devido a reação DeNO_x;
- A reação DeNO_x é mais rápida do que a reação de oxidação do SO₂;
- O sulfato acumula-se na superfície catalítica;
- A taxa de oxidação do SO₃ é fortemente inibida pelo NH₃;
- O efeito inibidor da amônia, sobre a reação de oxidação do SO₂, é fortemente reduzido na presença de NO_x devido a ocorrência da reação DeNO_x.

Dhanushkodi, Mahinpey e Wilson (2008) discutiram sobre o uso de diferentes mecanismos para modelar a cinética da reação de redução do NO_x sob um catalisador de V_2O_5/TiO_2 em um reator monolítico a temperatura de 623 K e pressão atmosférica. A partir de dados experimentais propuseram um modelo para cinética de redução do NO_x levando em conta a reação de oxidação da amônia, Equações 29 e 30 (Tabela 5). Esse modelo cinético foi inserido num modelo matemático bidimensional estacionário do reator monolítico, e validado através dos dados experimentais.

Chen *et al.* (2012) desenvolveram um modelo matemático dinâmico tridimensional para o leito RCS e simularam este modelo no software COMSOL®. Através desse modelo foi estudado a influência que os parâmetros de entrada do modelo: vazão, temperatura operacional e quantidade de amônia na alimentação do reator; tem sobre a saída do modelo. Além disso, realizaram a otimização e controle do reator. Neste trabalho também foram obtidas, por meio de dados experimentais, novas constantes cinéticas para o modelo cinético proposto por Dhanushkodi, Mahinpey e Wilson (2008), Equações 29 e 30 (Tabela 5).

2.2.3 Modelagem matemática do leito de oxidação do SO₂

A oxidação do SO₂ é um processo aplicado na produção de ácido sulfúrico a partir do enxofre elementar. Nos últimos anos esse processo também tem sido aplicado no tratamento de correntes de gases efluentes de processos ricos em SO₂. Será mostrado abaixo alguns aspectos relevantes à modelagem e à simulação de leitos catalíticos para oxidação do SO₂.

Geralmente os reatores industriais aplicados para oxidação do SO₂ são de leito fixo. Entre os modelos matemáticos existentes para prever o comportamento do reator pode-se destacar: o modelo heterogêneo, Equações 44-47, e o modelo pseudo-homogêneo, Equações 48 e 49, Tabela 7. Estes modelos diferem entre si em termos dos fenômenos considerados durante a modelagem matemática.

A fim de verificar a eficiência desses modelos em descrever o comportamento de um leito de oxidação de SO₂ industrial, Gosiewski (1993) realizou um estudo sobre a modelagem e a simulação desses leitos e comparou com dados experimentais obtidos num reator em escala industrial. Ao confrontar-se os resultados da simulação do modelo matemático heterogêneo com os do modelo pseudo-homogêneo, verificou-se que o modelo pseudo-homogêneo consegue representar bem a dinâmica do reator de oxidação.

Silveston *et al.* (1994) propuseram um modelo heterogêneo dinâmico para o reator de oxidação. Validaram o modelo a partir de dados experimentais de um reator industrial. Também foi proposto o mecanismo para a reação de oxidação do SO₂ sob um catalisador composto por K₂O-V₂O₅. A partir desse mecanismo, obteve-se uma cinética para a reação capaz de descrever a reação de oxidação em condições transientes.

Hong *et al.* (1997) modelaram e simularam um modelo matemático dinâmico heterogêneo, Equações 44-47 (Tabela 7), em um reator de leito fixo com fluxo reverso. Verificaram a partir de um estudo de análise de sensibilidade paramétrica, a influência do comprimento do leito, da velocidade do gás e da

temperatura de alimentação sobre a temperatura da fase gasosa e a conversão do SO₂ na saída do reator.

Almqvist *et al.* (2008) apresentam um mecanismo para reação de oxidação, e propuseram dois modelos matemáticos para o leito de oxidação do SO₂ instalado em uma planta de tratamento de gases industriais, modelo pseudo-homogêneo e modelo heterogêneo, porém apenas o leito pseudo-homogêneo foi simulado e teve sua validade verificada.

Segundo o mecanismo proposto por Almqvist *et al.* (2008), em altas temperaturas, a reação é considerada como uma reação do tipo *redox*, Equações 42 e 43. Neste mecanismo, a reação de oxidação do SO₂ a SO₃ é considerada uma reação rápida, Equação 42, como resultado desta reação também ocorre a mudança na composição catalítica do V⁺⁵.



Kiss *et al.* (2010) propuseram um modelo matemático dinâmico pseudo-homogêneo para o reator de oxidação do SO₂ de uma planta de produção de ácido sulfúrico, Equações 48 e 49 (Tabela 7). Além disso, propuseram um modelo cinético para reação de oxidação do SO₂ para um reator operando em condições industriais, Equação 50. O modelo ainda foi aplicado em um estudo de otimização da planta visando maximizar a conversão do SO₂ a SO₃ e com isso minimizar a quantidade de SO₂ lançada na atmosfera como efluente do processo.

Tabela 7: Modelos matemáticos para leito de oxidação de SO₂.

Autor	Modelo		
Hong <i>et al.</i> (1997)	Heterogêneo	Balanço de matéria fase gasosa	
		$\frac{\partial C_G^i}{\partial t} = D_{L,i} \frac{\partial^2 C_G^i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_G^i}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} a_v k_{m,i} (C_G^i - C_S^i)$	(44)
		Balanço de matéria fase sólida	
		$\frac{\partial C_S^i}{\partial t} = a_v k_{m,i} (C_G^i - C_S^i) + v_i r_{SO_X}$	(45)
		Balanço de energia fase gasosa	
		$\frac{\partial T_G}{\partial t} = \frac{k_{ef,G}}{\rho_G c_{pG}} \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2} - u \frac{\partial T_G}{\partial z} - \frac{1-\varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} \frac{a_v h}{\rho_G c_{pG}} (T_G - T_S)$	(46)
		Balanço de energia fase sólida	
		$\frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{k_{ef,s}}{\rho_s c_{ps}} \frac{\partial^2 T_S}{\partial z^2} + \frac{a_v h}{\rho_s c_{ps}} (T_G - T_S) + \frac{\Delta H_{R_{SO_X}} r_{SO_X}}{\rho_s c_{ps}}$	(47)
Almqvist <i>et al.</i> (2008) Kiss, Bildea e Grievink (2010)	Pseudo-homogêneo	Balanço de matéria	
		$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{L,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial z} + \rho_G v_i r_{SO_X}$	(48)
		Balanço de energia	
		$\begin{aligned} & (\rho_s c_{ps} + \varepsilon_{SO_2} \rho_G c_{pG}) \frac{\partial T}{\partial t} \\ & = k_{ef,G} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - u \rho_G c_{pG} \frac{\partial T}{\partial z} \\ & + \rho_s (-\Delta H_{sox}) r_{SO_X} \end{aligned}$	(49)
		$r_{SO_X} = k_{SOX} \cdot \frac{P_{SO_2} P_{O_2}}{22,414 \cdot (1 + k_2 P_{SO_2} + k_3 P_{SO_3})^2} \cdot (1 - \frac{P_{SO_3}}{K_{eqSO2} P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}})$	(50)

Sørensen *et al.* (2014) modelaram o reator de oxidação do SO₂ considerando este como vários tanques em série. De acordo com essa consideração, o modelo matemático foi constituído por um sistema de equações algébrico diferenciais para cada tanque. Este modelo foi validado a partir de dados experimentais de uma planta industrial para tratamento de efluentes gasosos contendo SO₂, esses dados também foram utilizados para desenvolver uma cinética não estacionária para reação de oxidação do SO₂, Equações 51 e 52.

$$r_1 = k_1 \cdot \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}}{1 + k_2(P_{SO_2} + P_{SO_3})} \cdot \left(1 - \frac{P_{SO_3}}{K_{eqSO_2} P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}}\right) \quad (51)$$

$$r_2 = k_3 P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5} (C_{SO_3,eq} - C_{melt,SO_3}) \left(1 - \frac{P_{SO_3}}{K_{eqSO_2} P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}}\right) \quad (52)$$

2.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

A análise de sensibilidade investiga a saída de um modelo como uma função dos parâmetros de entrada, assim identifica o quanto a saída é sensível a um determinado parâmetro. Essa informação pode, por exemplo, ser utilizada para:

- Simplificar um modelo matemático, pelo fato que os parâmetros de menor relevância podem ser considerados constantes.
- Auxiliar na escolha das variáveis de entrada de um inferenciador para o processo;
- Melhorar a eficiência do controle de processos, já que permite determinar a variável manipulada que possui maior influência sobre a saída de um processo.

Saltelli *et al.* (2004) definem três métodos básicos de análise de sensibilidade:

- *Screening*: é basicamente uma investigação geral dos efeitos da variação dos parâmetros na entrada, mas este não é um método quantitativo. Portanto, não informa a exata percentagem da quantidade total de variação que cada fator contribui;
- Análise de Sensibilidade Local: mede o efeito da variação em cada fator de entrada quando os outros são mantidos constantes. O resultado é uma série de derivadas parciais, dy/dX_i em que y é a saída do modelo e X_i representa os parâmetros de entrada, que

definem a taxa de mudança da função de saída em relação à taxa de mudança dos parâmetros de entrada;

- Análise de Sensibilidade Global: os efeitos da variação de todos os parâmetros na entrada são verificados, sendo permitido que estes parâmetros variem sob seus intervalos, levando em consideração a forma de suas funções de densidade de probabilidade. Segundo Pianosi *et al.* (2015), a análise de sensibilidade global é um termo utilizado para descrever técnicas para investigar como a variação na saída de um modelo matemático pode ser atribuída a variações na sua entrada. Esse tipo de análise pode ser usado para quantificar a incerteza na saída de um modelo, como também para investigar a influência dos parâmetros do modelo sobre a exatidão de sua predição.

Na análise de sensibilidade global são utilizados procedimentos de amostragem de parâmetros que fazem uso de ferramentas matemáticas como a modelagem estocástica de Monte Carlo, resultando em uma análise mais complexa do que uma análise local de parâmetros. Além deste método vários outros podem ser aplicados em análise de sensibilidade global, muitos desses métodos tem sido implementados em sub-rotinas, como por exemplo, SAFE disponível em ambiente Matlab®, o qual é mostrado no trabalho de Pianosi *et al.* (2015).

A escolha de qual dos métodos citado deve ser utilizado depende, primeiramente, do modelo que está sob análise e do tipo de informação desejada. Ao se analisar um modelo linear, técnicas de análise de sensibilidade local adéquam-se bem, já para modelos não lineares os métodos locais não são indicados. Pois segundo Saltelli *et al.* (2008), a derivada utilizada em métodos locais fornece informações apenas no ponto em que elas são avaliadas, ocultando informações dos demais pontos pertencentes ao espaço de entrada do modelo, o que para modelos não lineares pode causar problemas.

Os métodos de análise de sensibilidade global têm como base técnicas de decomposição da variância que, em sua abordagem clássica, estimam diretamente a variância condicional para calcular o índice de sensibilidade. Esse método começou a ser desenvolvido em 1970 por Cukier *et al.* (1973) com o objetivo de lidar com modelos não lineares, como por exemplo, processos químicos. A princípio, a decomposição de variância não foi aceita pelos pesquisadores devido seu alto custo computacional e dificuldade de implementação. Porém esta técnica teve aceitação quando métodos, baseados em técnicas de Monte Carlo, foram empregados na decomposição de variância para o cálculo do índice de sensibilidade (SOBOL, 1993).

Saltelli *et al.* (2008) citam as principais vantagens do método de análise de sensibilidade baseado na decomposição de variância:

- Pode ser aplicado a qualquer tipo de modelo;
- Há capacidade de determinar-se a influência em todo intervalo de variação dos parâmetros de entrada;
- Permite avaliar interação existente entre os fatores de entrada.

Entretanto, o método apresenta como principal desvantagem o elevado custo computacional. Segundo Ratto *et al.* (2007), o número de simulações do modelo necessárias para se calcular os índices de sensibilidade é $N.k$, sendo $500 \leq N \leq 1000$, em que N é o número de avaliações do modelo e k é a quantidade de parâmetros de entrada avaliados no estudo. Para se contornar esse problema, Ratto *et al.* (2007) desenvolveram uma metodologia baseada na aproximação do modelo original por uma função chamada de *metamodeling*. Por ser mais simples, esse modelo pode então servir para estimar o índice de sensibilidade através da decomposição de variância.

A técnica de decomposição de variância divide a variância de saída em partes, devido aos fatores, ou variáveis, de entrada e suas combinações (Equação 53), nesta Equação $f(X)$ é uma função integrável definida no intervalo de $(0,1)$, X representa o vetor contendo os parâmetros de entrada do modelo e n é o número de parâmetros de entrada do modelo.

$$f(X) = f_0 + \sum_{i=1}^n f_i(X_i) + \sum_{i<j}^n f_{ij}(X_i, X_j) + \dots + f_{12\dots n}(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (53)$$

De acordo com Sobol (2001), os membros da Equação 53 são ortogonais, assim, a decomposição de variância é dada pela Equação 54. Em que, Y representa a saída do modelo.

$$Var(Y) = \sum_{i=1}^n D_i(Y) + \sum_{i<j}^n D_{ij}(Y) + \dots + D_{12\dots n}(Y) \quad (54)$$

Ao dividir-se a Equação 54 pela variância de Y são obtidos os índices de sensibilidade Equação 55. Em que o primeiro termo do lado esquerdo quantifica o somatório dos índices de sensibilidade de primeira ordem, que pode ser calculado pela Equação 56. Segundo Saltelli *et al.* (2008), a soma de todos os índices de sensibilidade será igual a unidade, apenas se o modelo for aditivo, neste caso, não há interação entre os parâmetros de entrada do modelo.

$$\sum_i S_i + \sum_i \sum_{j>i} S_{ij} + \dots + S_{123\dots k} = 1 \quad (55)$$

$$S_i = \frac{V_{Xi}(E_{\sim i}(Y|X_i))}{V(Y)} \quad (56)$$

Na Equação 55 o segundo termo a esquerda ($\sum_i \sum_{j>i} S_{ij}$) é o índice de sensibilidade de segunda ordem e ($S_{123\dots k}$) é o índice de sensibilidade de ordem k . Saltelli *et al.* (2008) mostram que os índices de sensibilidade superior, ou seja, aqueles cujos valores são maiores que um, são úteis para se quantificar o quanto os parâmetros de entrada do modelo interagem entre si.

Embora seja relevante a informação contida nos índices de sensibilidade superior, calcular estes índices é uma tarefa que exige um grande esforço computacional, devido a quantidade de simulações do modelo necessárias para se obter o valor desses índices. Por isso, geralmente o valor desses índices não são computados. Um método alternativo para avaliar o efeito que a interação entre os parâmetros de entrada geram sobre a variância de saída do modelo é através do índice de sensibilidade total (Equação 57), definido em Saltelli (2002).

O efeito total torna possível avaliar quais fatores podem ser mantidos constantes no modelo sem alterar a resposta final deste, uma vez que o termo $S_{Ti} = 0$ é uma condição necessária e suficiente para que X_i seja um parâmetro que não influa sobre a saída do modelo analisada (SALTELLI *et al.*, 2008).

Segundo Saltelli *et al.* (2012), o número de simulações do modelo para cálculo do índice total e primeira ordem é dado por $(n + 2)N$, sendo N o número de amostras e n o número de parâmetros de entrada. Para o cálculo do índice de segunda ordem, o número de simulações necessárias seriam iguais a $(2n + 2)N$.

$$S_{Ti} = 1 - \frac{V_{X \sim i}(E_i(Y|X_{\sim i}))}{V(Y)} \quad (57)$$

2.4 INFERÊNCIA

A inferência de uma determinada variável consiste na obtenção do valor desta variável, por meio de outras variáveis, que tenham correlação com a variável inferenciada. Desta forma, variáveis de processo de difícil medição ou com alto tempo de amostragem, como por exemplo a concentração, podem ter seus valores estimados através de variáveis de fácil medição, como por exemplo a temperatura.

As ferramentas matemáticas utilizadas para inferir variáveis de difícil medição são os *soft sensors*, ou sensores virtuais. Segundo Zanata (2005), os sensores virtuais são *softwares* capazes de estimar o valor de uma determinada

variável cuja medição é custosa ou requer trabalho para ser obtida. A estimativa da medida de concentração realizada por um *soft sensor* é ilustrada na Figura 7.

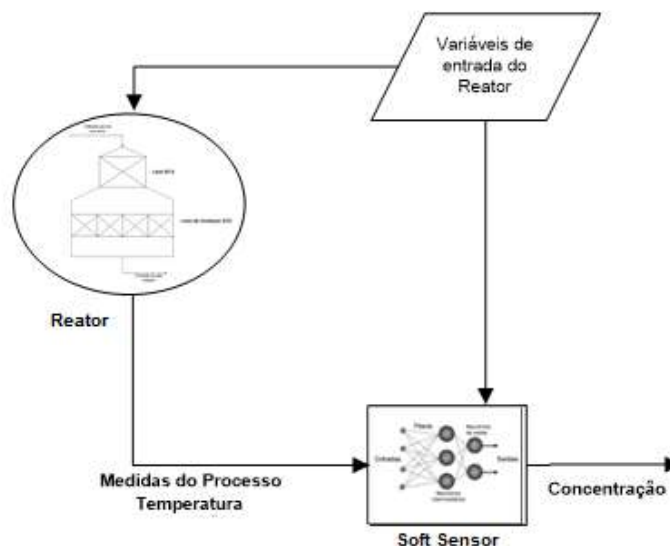


Figura 7: Esquema de inferência por meio de Soft Sensor. Fonte: Autor

Os modelos matemáticos que compõem os *soft sensors* podem ser do tipo caixa branca ou caixa preta. Os modelos matemáticos caixa branca são obtidos por meio de um conjunto de equações matemáticas que descrevem o comportamento físico do processo, já os modelos caixa preta são obtidos de forma empírica, ou seja, por meio de um conjunto de dados entrada-saída do processo. Entre as técnicas computacionais utilizadas na obtenção de modelos caixa preta destacam-se: as redes neurais artificiais, a lógica fuzzy, os sistemas híbridos neuro-fuzzy e as máquinas de vetor de suporte.

Efe (2009) realizou um estudo comparativo entre a neuro-fuzzy, as redes neurais artificiais (RNA) e máquinas de vetor de suporte (SVM), na inferência da concentração de saída de um reator biológico. Essa comparação considerou a complexidade de implementação computacional e o erro obtido na inferência. Verificou-se que a SVM teve o melhor ajuste aos dados, porém sua performance foi muito próxima à obtida pela neuro-fuzzy com menor complexidade

computacional. Enquanto, a performance da rede neural foi menor se comparada aos outros inferenciadores analisados.

A principal distinção entre as RNAs e as SVMs está na forma como estas ferramentas tratam o erro durante o processo de treinamento. O algoritmo de treinamento empregado pelas RNAs minimizam o erro durante o treinamento através do princípio de minimização do risco empírico. As SVM, diferentemente, empregam o princípio de minimização do risco estrutural, o qual busca minimizar o valor limite máximo de generalização do erro.

Segundo Huang (2012), essa distinção durante o treinamento desfavorece a ocorrência de sobre ajuste por parte da SVM, assim como favorece a obtenção de soluções ótimas globais. Diferente do que ocorre durante o treinamento das RNA que tendem a soluções ótimas locais.

2.5 REDES NEURAIS

Os primeiros trabalhos sobre redes neurais foram desenvolvidos por McCulloch e Pitts, com o intuito de modelarem matematicamente os neurônios biológicos, datando da década de 40 do Século XX. Porém, apenas em 1958 que Frank Rosenblatt desenvolveu o primeiro modelo de rede neural, o qual foi intitulado *perceptron*. Este serviu como base para métodos de treinamento supervisionado como o *Backpropagation* (CARDON, 1994).

A estrutura das redes neurais é baseada em uma estrutura neuronal real. Segundo Haykin (2004), há dois aspectos que fazem com que uma rede neuronal assemelhe-se ao cérebro humano, são eles:

- O conhecimento é adquirido pela rede a partir de seu ambiente através de um processo de aprendizagem;
- Forças de conexão entre neurônios, conhecidas como pesos sinápticos, são utilizadas para armazenar o conhecimento adquirido.

As redes neurais são definidas como um modelo matemático tipo caixa preta, por realizar a estimativa da variável desejada através da dependência estatística das medidas da planta. Para isso, no entanto, necessita-se de um conjunto de dados de treinamento e outro para validação, e não há necessidade de saber informações detalhadas sobre o processo a ser modelado. Dado um determinado processo, as redes neurais podem raciocinar, aprender e armazenar informações do processo a partir, apenas, de um conjunto de dados entrada/saída.

O modelo de um neurônio é mostrado na Figura 8. A entrada do neurônio (x_i) é multiplicada pelo peso correspondente, (w_i), antes de ser enviado ao neurônio. A soma ponderada das entradas é realizada no neurônio, sendo em seguida comparada ao *bias*. A partir dessa comparação é decidido se o neurônio será ativado ou não. O resultado da soma ponderada passa através de uma função transferência para obter a saída (y). A função transferência tem como finalidade restringir a amplitude de saída do neurônio, variando geralmente, entre os valores de 0 e 1, ou -1 e 1 (SIT, 2005).

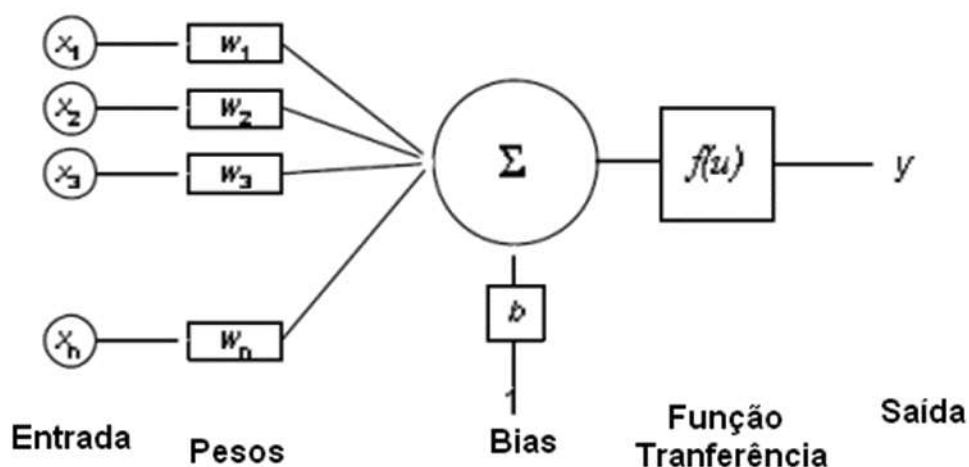


Figura 8: Modelo de um neurônio. Fonte: Sit (2005)

2.5.1 Funções de ativação

As funções de ativação determinam o tipo e a magnitude da saída de cada neurônio, após o processamento da informação recebida. Essas funções podem ser agrupadas em lineares e não lineares.

As funções não-lineares são diferenciáveis. Permitem a modelagem de processos não lineares através do mapeamento não linear entre as entradas e saídas.

Os tipos mais usados de função de ativação são descritos a seguir:

- Função Linear: em relação a este tipo de função tem-se a Linear por partes (Figura 9).

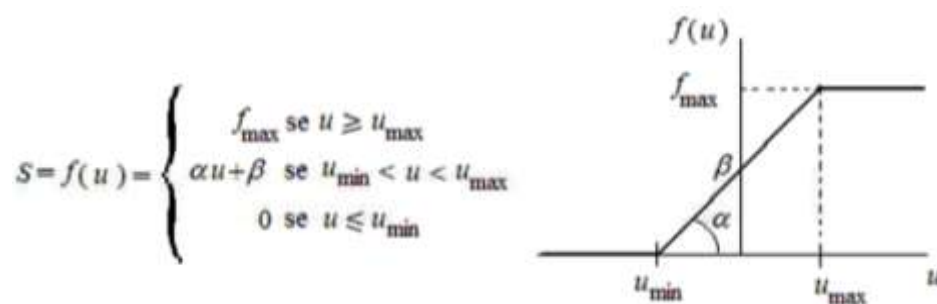


Figura 9: Função de ativação linear.

- Função Limiar: também conhecida na literatura como função de *Heaviside*, a saída só pode assumir dois valores diferentes, caso a entrada ultrapasse um valor limite determinado (Figura 10).

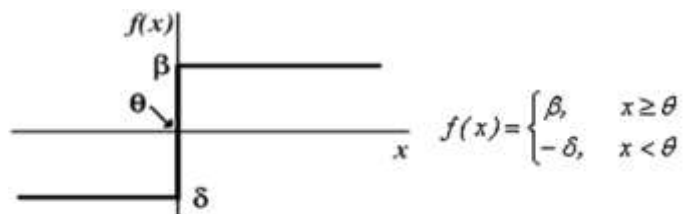


Figura 10: Função de ativação limiar.

- Sigmoidal: tipo de função não linear, esta é a mais utilizada e também é

conhecida como função logística, seu intervalo de saída varia entre 0 e 1 (Figura 11).

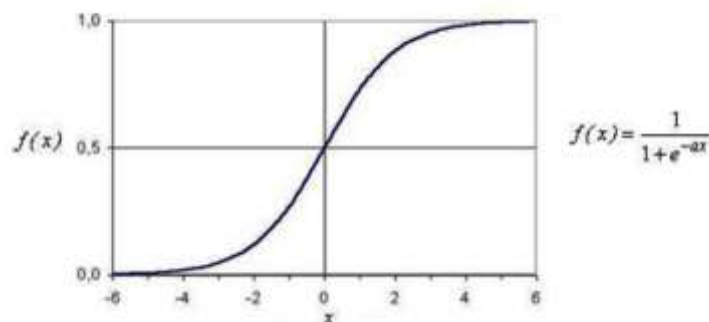


Figura 11: Função de ativação sigmoideal.

- Função tangente hiperbólica: esta função também é não linear e assume valores no intervalo entre -1 e 1 (Figura 12).

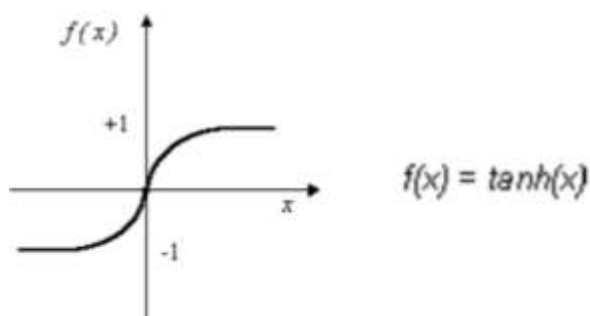


Figura 12: Função de ativação hiperbólica.

2.5.2 Arquitetura de Redes neurais

A arquitetura de uma rede neural, ou topologia, é a forma como a estrutura da rede está arranjada, ou seja, a maneira como os neurônios estão interconectados. Em relação ao arranjo dos neurônios e conexão entre as camadas, as redes neurais podem ser divididas em: Redes *feedforward* (alimentadas adiante) de camada simples, Redes *feedforward* de múltiplas camadas, Redes recorrentes e Redes auto-organizáveis.

- Redes *feedforward* de camada simples: neste tipo de arquitetura tem-se apenas uma camada de entrada e uma camada de neurônios, que é a própria camada de saída. O fluxo de informações segue uma única

direção da camada de entrada até a de saída e a quantidade de saídas sempre coincidirá com o número de neurônios (SILVA *et al.*, 2010);

- Redes *feedforward* de múltiplas camadas: podem ser de camada única ou de múltiplas camadas. Nesse tipo de arranjo os dados de entrada da rede passam pelas camadas internas e seguem para a camada de saída em um fluxo unidirecional, como pode ser visto na Figura 13.

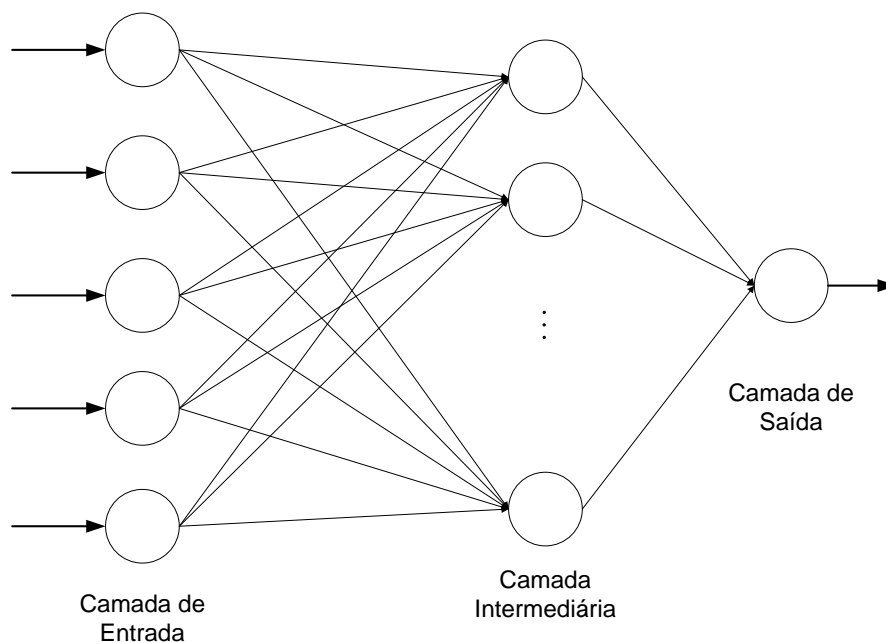


Figura 13: Esquema Rede Neural *Feedforward*. Fonte: Autor.

- Redes recorrentes: são estruturas de processamento capazes de representar uma grande variedade de comportamentos dinâmicos não-lineares. A presença de realimentação da informação permite criar representações internas, como também dispositivos de memória capazes de processar e armazenar informações temporais e sinais sequenciais. Esses tipos de redes são classificadas em: totalmente recorrentes, quando todas as conexões entre neurônios são recorrentes e ajustáveis; e parcialmente recorrentes: quando apenas uma parte das possíveis conexões recorrentes é admitida, ou então quando as conexões recorrentes não são ajustáveis (ZUBEN, 2016) (Figura 14).

- Redes auto-organizáveis (Rede de Kohonen): utiliza o aprendizado Competitivo, onde os neurônios competem entre si para responder a um estímulo apresentado. Durante o aprendizado, formam-se agrupamentos de neurônios topologicamente organizados, onde cada grupo é responsável pela resposta a cada classe de estímulos.

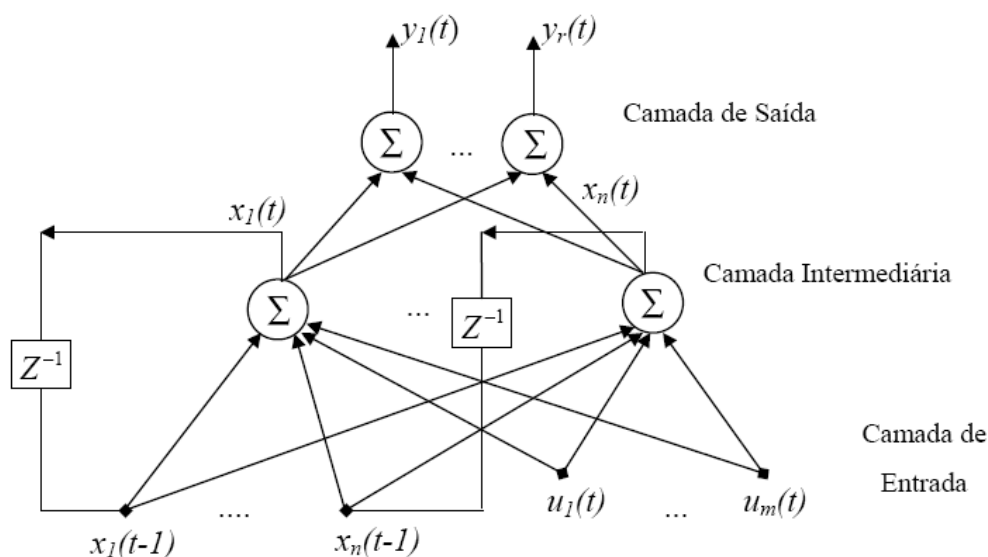


Figura 14: Esquema Rede Neural de Elman. Fonte: Zuben (2016).

Um tópico importante sobre a topologia de uma rede neural, trata-se do número de camadas internas. Segundo Silva e Oliveira (2015) a utilização de um grande número de camadas escondidas não é recomendado, pois quando o erro médio durante o treinamento é utilizado para atualizar os pesos das sinapses da camada imediatamente anterior, esse torna-se menos preciso. Portanto, a única camada que tem uma noção precisa do erro cometido pela rede é a camada de saída. A última camada escondida recebe uma estimativa sobre o erro, e a penúltima camada escondida recebe uma estimativa da estimativa.

2.5.3 Redes neurais aplicadas a sistemas variantes no tempo

A aplicação de redes neurais em problemas que envolvam sistemas dinâmicos, exige a inclusão de medidas atrasadas no tempo em suas entradas. Isto tem como objetivo introduzir memória à rede, tornando-se assim estimadores de estado mais capazes de prever o comportamento de sistemas dinâmicos. O método pelo qual as entradas com atraso são fornecidas a rede está ilustrado na Figura 15. Nesta, observa-se que além da entrada $x(t)$, o neurônio também recebe valores anteriores $x(t-1), \dots, x(t-n_p)$, sendo n_p a ordem do preditor, o que representa a quantidade de medidas passadas que serão necessárias para a estimação do valor de $y(t)$ (SILVA *et. al.*, 2010).

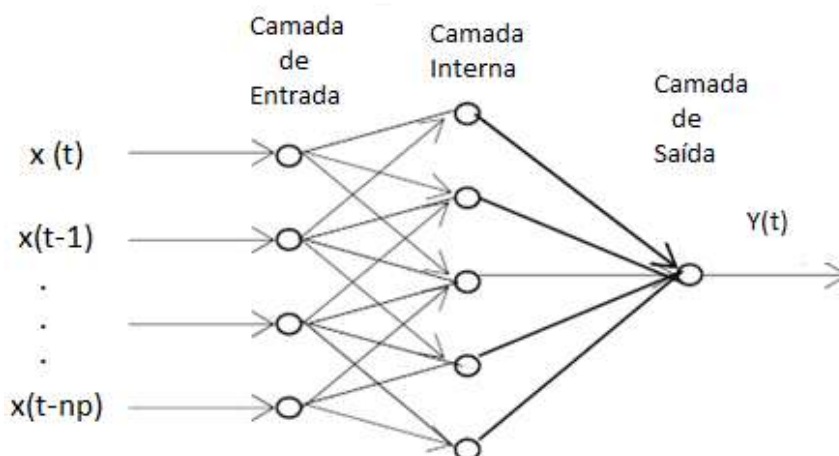


Figura 15: Rede de múltiplas camadas, com entradas atrasadas no tempo. Fonte: Autor.

2.5.4 Treinamento da rede

Segundo Silva *et al.* (2010), o treinamento de uma rede neural consiste da aplicação de passos ordenados que sejam necessários para sintonização dos pesos sinápticos e limiares de seus neurônios, afim de tornar uma estrutura capaz de obter respostas representativas do sistema que está sendo mapeado. Esse procedimento define o algoritmo de aprendizagem da rede neural, que pode ser classificado em:

- Treinamento Supervisionado: é o método mais comum no treinamento de redes neurais artificiais. Sendo necessário um conjunto de dados que representem as entradas e saídas do processo para sua aplicação. Esse par entrada/saída irá atuar como professor no treinamento uma vez que, irão indicar explicitamente qual deve ser o comportamento da rede;
- Treinamento não supervisionado: durante a aplicação desse tipo de algoritmo apenas os dados de entrada estão disponíveis para rede. Desta forma, a rede deve auto organizar-se para ajustar os pesos sinápticos e limiares dos neurônios de forma a refletir as particularidades existentes entre os elementos que compõem o conjunto de amostra;
- Treinamento por reforço: Segundo Silva *et al.* (2010), o processo de treinamento da rede é realizado por tentativa e erro. De modo que, se a resposta for considerada satisfatória, incrementos nos pesos sinápticos e limiares são, então, gradualmente efetuados visando reforçar esta condição comportamental envolvida com o sistema;

Um dos algoritmos de aprendizado supervisionado mais utilizados no treinamento de redes *feedforward* multicamadas é o retropropagação (*backpropagation*). A aplicação deste algoritmo de treinamento é realizada em duas fases:

- Propagação adiante: os valores dos pesos sinápticos são calculados camada a camada até se obter o valor de saída;
- Propagação reversa: o erro entre o valor esperado para a saída e o valor obtido é, então, calculado e propagado no sentido contrário ao da rede para ajuste dos pesos.

O ajuste dos pesos no algoritmo de retropropagação é uma etapa primordial para que a rede neural seja eficiente. Os algoritmos de otimização mais utilizados nessa etapa são: gradiente descendente, Gauss-Newton e Levenberg-Marquardt.

O método de gradiente descendente mostra a direção e o sentido em que a função tem taxa de variação máxima. Desta forma permite que a rede caminhe na superfície na direção que vai reduzir ao máximo o erro obtido. Segundo Braga *et al.* (2000), para superfícies simples, este método encontra a solução com erro mínimo. Entretanto, para superfícies complexas o algoritmo pode convergir para mínimos locais.

Já o método de Levenberg-Marquardt considera tanto a inclinação da superfície do erro (método do gradiente descendente) quanto à curvatura desta superfície (método de Gauss-Newton). O fator de ajuste indica qual dos dois métodos será predominante: para fatores de ajuste grandes, o método do gradiente descendente predomina e a atualização dos pesos ocorre fortemente na direção de inclinação da superfície do erro; caso contrário, o método de Gauss-Newton predomina e a atualização ocorre mais no sentido da curvatura da função (WINANDY *et al.*, 2016).

2.6 MÁQUINA DE VETOR DE SUPORTE

A máquina de vetor de suporte (*support vector machine*, SVM) foi proposta inicialmente por Vapnick (1995), sendo um algoritmo de aprendizado de máquina fundamentado na teoria de aprendizado estatístico, mais precisamente a SVM é uma implementação do método de minimização estrutural de risco, podendo ser utilizada para classificação de padrões e regressão. Estas tarefas são realizadas pela SVM tanto para modelos lineares como não lineares.

Ao modelar sistemas reais, a maior parte dos modelos são não-lineares, principalmente, os modelos para processos químicos. Ivanciuc (2007) mostra diversas aplicações de SVM na área química, como por exemplo, predição qualitativa e quantitativa de dados de um sensor, detecção de falhas e modelagem de processos industriais.

A obtenção de um modelo de vetor de máquina de suporte capaz de realizar a classificação de um determinado conjunto em diferentes rótulos baseia-

se na obtenção de uma superfície de decisão definida por um hiperplano de separação ótimo, de modo que neste hiperplano a margem de separação ($2/\|w\|$) seja máxima (Figura 16).

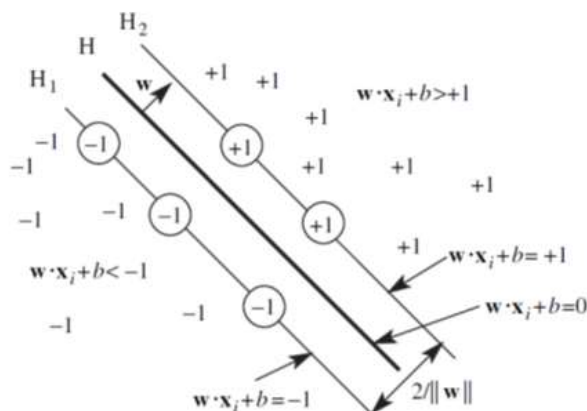


Figura 16: Hiperplano de margem máxima entre duas classes. Fonte: Ivanciuc 2007.

A aplicação da SVM em regressão foi proposta inicialmente por Vapnik (1995). Neste tipo de aplicação o conjunto de dados de aprendizado é utilizado para obter um modelo regressivo, representado como um tubo com raio (ϵ) (Figura 17). Para um problema típico de aplicação da SVM em regressão, o caso ótimo corresponde em encontrar-se uma função $f(x)$ que mapeie todos os dados de entrada com um desvio máximo (ϵ) dos dados experimentais (IVANCIUC, 2007).

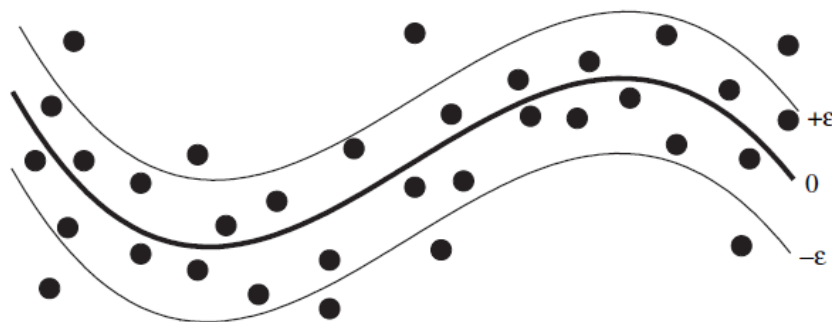


Figura 17: Representação modelo regressivo SVM. Fonte: Fonte: Ivanciuc (2007).

Suponha agora um caso no qual o conjunto de dados para treinamento represente um modelo regressivo linear $\{(x_1, y_1), \dots, (x_i, y_i)\} \subset X \times R$, onde X é o espaço de padrões de entrada. Logo $f(x)$ seria dado pela Equação 58.

$$f(x) = \langle w, x \rangle + b \quad w \in X, b \in \mathbb{R} \quad (58)$$

Em que $\langle w, x \rangle$ representa o produto interno, sendo (w) o peso e (b) o bias. O problema consiste em determinar-se os valores de (w) e (b) para os quais o hiperplano de separação seja ótimo. O que corresponde a minimizar w , Equação 59, sujeito as restrições mostradas na Equação 60.

$$\frac{\|w\|^2}{2} \quad (59)$$

$$\begin{cases} \langle w, x_i \rangle + b - y_i \leq \varepsilon & i = 1, \dots, m \\ y_i - \langle w, x_i \rangle - b \leq \varepsilon & i = 1, \dots, m \end{cases} \quad (60)$$

No entanto, para tornar o problema de otimização possível para certos tipos de restrição, como por exemplo, o desvio da condição ideal de separabilidade de padrões, inclui-se a restrição mostrada na Equação 60 às variáveis soltas ξ_i (*slack variable*). Com isso, o problema de otimização consiste agora em minimizar a Equação 61 sujeita a restrição dada pela Equação 62.

$$\frac{\|w\|^2}{2} + C \sum_{i=1}^l \xi_i + \xi_i^* \quad (61)$$

$$\begin{cases} \langle w, x_i \rangle + b - y_i \leq \varepsilon + \xi_i^* & i = 1, \dots, m \\ y_i - \langle w, x_i \rangle - b \leq \varepsilon + \xi_i & i = 1, \dots, m \\ \xi_i^*, \xi_i \geq 0 \end{cases} \quad (62)$$

Na Equação 61, o parâmetro (C) controla o peso do erro associado com desvios maiores que (ε), cujo valor pode ser determinado empiricamente, por meio de simulações computacionais durante o processo de treinamento, ou analiticamente.

Segundo Smolla e Scholkopf (2004), o parâmetro (C) define a complexidade da máquina de vetor de suporte em detrimento do quanto os desvios maiores que (ε) são tolerados. Estes desvios são quantificados pela função de perda insensível (L_ε) (Equação 63), a função (L_ε) é representada na Figura 18.

$$L_\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{se } |\xi| > \varepsilon \\ |\xi| - \varepsilon & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (63)$$

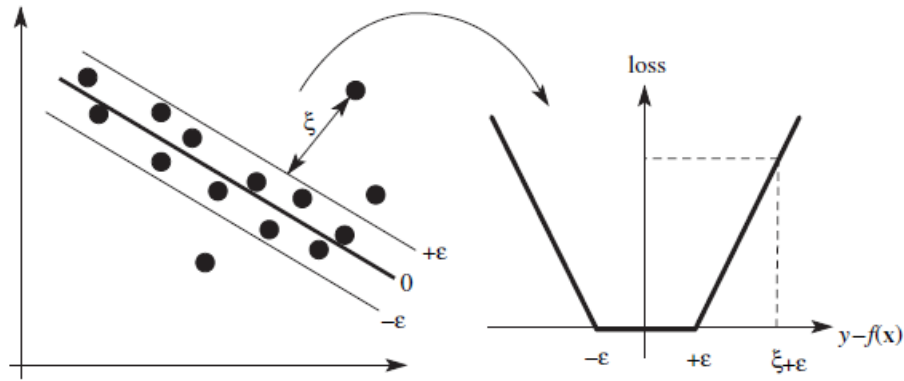


Figura 18: Função de perda insensível. Fonte: Ivanciuc (2007).

Os valores ótimos para os pesos e bias são obtidos durante a etapa de treinamento da SVM. Nesta etapa é fornecido um conjunto de dados para treinamento da SVM e o problema de otimização, que consiste em obter um valor mínimo para (w), é resolvido pela aplicação de multiplicadores de Lagrange às Equações 61 e 62, afim de garantir uma condição necessária para resolução do problema de otimização. Com isso, a Equação 64 é obtida, sujeita a restrição dada pela Equação 65. Nas Equações 64 e 65 (α_i^*) e (α_i) são os multiplicadores de Lagrange.

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*)(\alpha_j - \alpha_j^*) \langle x_i, x_j \rangle \\ -\varepsilon \sum_{i=1}^l (\alpha_i + \alpha_i^*) + \sum_{i=1}^l y_i (\alpha_i - \alpha_i^*) \end{cases} \quad (64)$$

$$\sum_{i=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) = 0 \quad \alpha_i, \alpha_i^* \in [0, C] \quad (65)$$

As Equações 64 e 65 são válidas apenas para regressão linear. No caso da regressão não-linear é realizado o mapeamento dos dados de entrada através de uma função característica, ϕ , em um espaço de maior dimensão. Neste novo espaço, o problema pode ser tratado como linear, podendo a Equação 64 ser reescrita como:

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*)(\alpha_j - \alpha_j^*) k(x_i, x_j) \\ -\varepsilon \sum_{i=1}^l (\alpha_i + \alpha_i^*) + \sum_{i=1}^l y_i (\alpha_i - \alpha_i^*) \end{cases} \quad (66)$$

Em que $k(x_i, x_j)$ é a função *Kernel*, e representa o núcleo do produto interno de $\langle \phi(x_i), \phi(x_j) \rangle$. A Tabela 8 mostra algumas funções matemáticas que costumam ser utilizadas como *Kernel*. Segundo Smolla e Scholkopf (2004), para que uma função possa ser um *Kernel* é necessário que essa satisfaça o teorema de Mercer.

Dos *Kernels* mostrados na Tabela 8 o de base radial gaussiana (Equação 69) é geralmente aplicado em problemas de regressão não-linear, tendo como vantagem apenas se fazer o ajuste do parâmetro $\gamma = \frac{1}{2\sigma^2}$.

O resultado da otimização permite o cálculo do vetor peso, Equação 67, sendo o modelo para a SVM é dado pela Equação 68.

$$w = \sum_{i=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) \phi(x_i) \quad (67)$$

$$f(x) = \sum_{i=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) k(x_i, x) + b \quad (68)$$

Tabela 8: Tipos de função Kernel.

Kernel	$k(x_i, x_j)$		Observações
Base radial gaussiana	$\exp(-\frac{\ x_i - x_j\ ^2}{2\sigma^2})$	(69)	O parâmetro σ controla a forma do hiperplano de separação.
Base radial exponencial	$\exp(-\frac{\ x_i - x_j\ }{2\sigma^2})$	(70)	Usado em problemas que a descontinuidade do hiperplano é aceitável.
Polinomial	$(x_i \cdot x_j + 1)^p$	(71)	Principal problema associado ao sobre-ajuste que pode ocorrer quando o grau (p) aumenta.
Sigmoide	$\tanh(\beta_0 x_i \cdot x_j - \beta_1)$	(72)	Uso limitado pois o teorema de Mercer é satisfeito apenas para alguns valores de β_0 e β_1 .

2.7 ALGORITMOS GENÉTICOS

Os algoritmos genéticos (AGs) são uma metodologia computacional adaptativa baseada na teoria da seleção natural, desenvolvida por Holland em 1975 com o livro '*Adaptation in Natural and Artificial Systems*'. Os AGs podem ser empregados em modelos computacionais de sistemas evolucionários assim como em algoritmos adaptativos de problemas de otimização, como por exemplo, no treinamento de RNAs e SVMs. Sit (2005) aplicou o algoritmo genético na obtenção da melhor topologia da rede neural. Enquanto que, Huang (2012) utilizou AGs

para determinar o melhor valor do parâmetro C de uma SVM, e também os parâmetros da função *Kernel*.

Segundo Carvalho, Braga e Ludermit (2005), as técnicas de computação evolutivas, como algoritmos genéticos, operam sobre uma população de candidatos em paralelo. Assim, elas podem fazer a busca em diferentes áreas do espaço de solução, com isso essas técnicas têm maior chance de atingir as áreas mais promissoras do espaço de busca. Os algoritmos genéticos diferem dos métodos tradicionais de busca e otimização, principalmente nos seguintes aspectos:

- trabalham com uma codificação do conjunto de parâmetros e não com os próprios parâmetros;
- trabalham com uma população e não com um único ponto;
- utilizam informações de custo ou recompensa e não derivadas ou outro conhecimento auxiliar;
- utilizam regras de transição probabilísticas e não determinísticas.

Portanto, AGs são algoritmos de otimização global, baseados nos mecanismos de seleção natural. Empregam uma estratégia de busca paralela e estruturada, embora aleatória, direcionada à busca de alta aptidão, ou seja, pontos nos quais a função a ser minimizada ou maximizada tem valores relativamente baixos ou altos (CARVALHO, BRAGA e LUDERMIR, 2005)

AGs utilizam um conjunto de soluções candidatas chamada de população, e assim como na teoria da seleção natural os melhores indivíduos da população transmitem suas características para próxima geração. Os melhores indivíduos são avaliados por meio de uma função de aptidão, aqueles com melhor valor servirão como base para a próxima geração. A nova geração corresponde a um conjunto formado pelos melhores indivíduos da geração anterior mais novos indivíduos com características misturadas daqueles selecionados na última geração. Por fim, é verificado se as condições de encerramento da evolução foram

atingidas. As etapas envolvidas no funcionamento de um AG é mostrado na Figura 19.

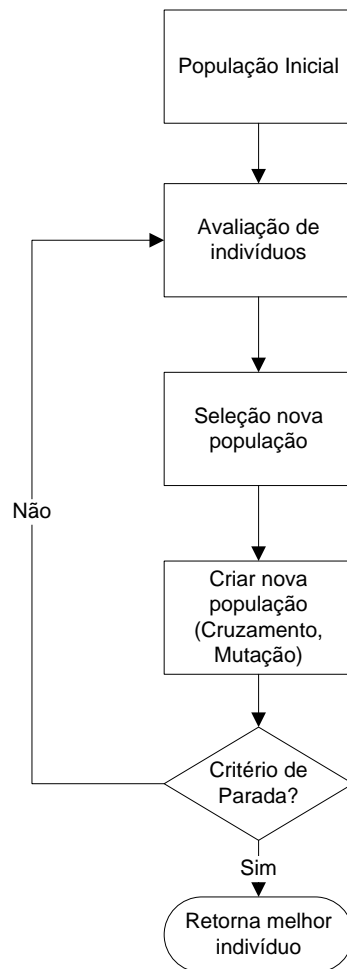


Figura 19: Estrutura de funcionamento de um algoritmo genético.

Os principais componentes dos AGs são mostrados a seguir:

- **População:** conjunto de indivíduos que estão sendo cogitados como solução e que serão usados para gerar o novo conjunto de indivíduos para análise. O tamanho da população afeta o desempenho global e a eficiência dos AGs. Segundo Pozo *et al.* (2016), populações muito pequenas têm grandes chances de perder a diversidade necessária para convergir a uma boa solução, pois fornecem uma pequena cobertura do espaço de busca do problema.

- Indivíduos ou cromossomo: é uma estrutura de dados, geralmente vetores ou valores binários, que representa uma possível solução do problema a ser otimizado. Em geral, o indivíduo representa o conjunto de parâmetros da função objetivo (CARVALHO, BRAGA e LUDERMIR, 2005).
- Avaliação de aptidão: nesta etapa calcula-se através de uma determinada função, o valor de aptidão de cada indivíduo da população. Este é o componente mais importante de qualquer algoritmo genético. É através desta função que se mede quão próximo um indivíduo está da solução desejada ou quão boa é esta solução (POZO *et al.*, 2016).
- Seleção: dada uma população, e cada indivíduo teve sua aptidão calculada, o processo de seleção escolhe o subconjunto de indivíduos da população atual que servirá como base para próxima geração. Entre os métodos de seleção destacam-se a seleção por roleta e seleção por torneio. Na seleção por roleta cada indivíduo da população é representado na roleta proporcionalmente ao seu índice de aptidão (POZO *et al.*, 2016). Na seleção por torneio n indivíduos são escolhidos aleatoriamente com a mesma probabilidade, aquele com maior aptidão é selecionado para população intermediária (CARVALHO, BRAGA e LUDERMIR, 2005).
- Cruzamento: operação que recombina as características de dois indivíduos em um indivíduo novo. Segundo Carvalho, Braga e Ludermir (2005), esse operador genético é predominante com probabilidade usualmente de $0,6 \leq P_c \leq 0,99$.
- Mutação: introduz arbitrariamente novas características aos novos elementos da população. A mutação contorna o problema de mínimos locais, pois este mecanismo altera a direção da busca. O operador mutação é aplicado geralmente com a seguinte probabilidade $0,001 \leq P_m \leq 0,1$, pois é um operador genético secundário (CARVALHO, BRAGA e LUDERMIR, 2005).

- Geração: nome dado a nova população obtida a cada passo de iteração do algoritmo mostrado na Figura 19.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR SNOX[®]

Neste capítulo apresenta-se as considerações realizadas na modelagem do reator SNOX[®]. Sendo este constituído por um leito catalítico de redução do NO_x, primeiro leito do reator SNOX[®], e por um leito catalítico de oxidação do SO₂, segundo leito do reator.

Portanto, os dois tópicos iniciais mostram o modelo cinético considerado na modelagem do primeiro e segundo leito do reator SNOX[®]. Em seguida, são apresentadas as equações básicas dos balanços de matéria e energia, e as considerações realizadas sobre estas equações a fim de se obter as equações do balanço para cada um dos leitos catalíticos que compõem o reator.

3.1 MECANISMO DE REACÇÃO E MODELAGEM CINÉTICA DAS REACÇÕES DE REDUÇÃO DO NO E OXIDAÇÃO DO SO₂ NO LEITO 1 DO REATOR SNOX[®]

O modelo cinético da reacção de redução catalítica do NO_x teve como base o mecanismo de reacção representado pelas Equações 73-78 (DUMESIC *et al.* 1996). Na Etapa 1 deste mecanismo ocorre a adsorção da amônia no sítio catalítico ácido (Equação 73), que na Etapa 2 é ativada. Na Etapa 3 (Equação 75), o NO, fracamente adsorvido, reage com a amônia, formando N₂ e H₂O. Após esta reacção, os produtos N₂ e H₂O são liberados, o V⁺⁴OH⁻ se decompõe liberando H₂O e V⁺³ na etapa 4 (Equação 76). A reacção se encerra quando o V⁺³ é oxidado para VO (Equação 77). O mecanismo também mostra que a água e a amônia competem pelo mesmo sítio ácido, como pode ser visto na Equação 78.

Fundamentando-se no mecanismo de reacção representado pelas Equações 73-78 Tronconi *et al.* (1998) desenvolveram um modelo cinético para reacção DeNO_x Equações 79-84, para isso foram realizadas as considerações mostradas na Tabela 9.

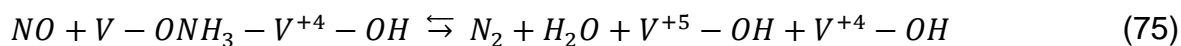
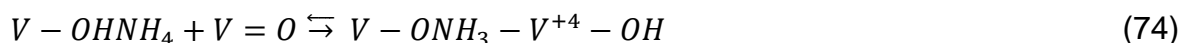


Tabela 9: Considerações realizadas para obtenção do modelo cinético da reação de redução do NO.

Consideração	
1	A amônia é fortemente adsorvida na superfície catalítica.
2	A reação de adsorção e dessorção da amônia não está em equilíbrio.
3	Dependência cinética em relação ao oxigênio é desprezível, pois segundo Svachula <i>et al.</i> (1993a) quando oxigênio está em excesso sua ordem cinética é igual a zero.
4	O efeito inibidor que a água tem sobre a reação de redução do NO é desprezível, pois segundo Svachula <i>et al.</i> (1993a), a conversão do NO _x é praticamente independente da concentração de H ₂ O quando essa concentração está entre 5 a 15 % v/v.
5	A influência da limitação difusional intraporo foi considerada, tendo seu efeito avaliado pelo módulo de Thiele.

Desta forma, a taxa de reação efetiva para a reação de redução do NO pode ser escrita conforme a Equação 79, sendo esta uma taxa de reação de pseudo-primeira ordem (TRONCONI *et al.*, 1998).

$$r_{NO}^{ef} = \eta_{NO} k_{NO} C_{S,NO} \bar{\theta}_{NH_3} \quad (79)$$

Sendo η_{NO} igual ao fator de efetividade da reação, que pode ser calculado conforme Tronconi *et al.* (1998) pela Equação 80. Nesta, (φ_{NO}) é o módulo de

Thiele para reação de redução do NO calculado conforme Tronconi *et al.* (1998) pela Equação 81.

$$\eta_{NO} = \frac{\tanh(\varphi_{NO})}{\varphi_{NO}} \frac{(1 - \sinh(\varphi_{NO}x^*))}{\cosh(\varphi_{NO})} \quad (80)$$

$$\varphi_{NO} = s \sqrt{\frac{k_{NO}\bar{\theta}_{NH3}}{D_{ef,NO}}} \quad (81)$$

Na Equação 81:

- s é a espessura média da parede do catalisador monolítico (m);
- k_{NO} é a constante da reação de redução do NO (s^{-1})
- $\bar{\theta}_{NH3}$ é a superfície média coberta pela amônia (adimensional);
- $D_{ef,NO}$ é a difusividade efetiva do NO ($m^2.s^{-1}$)

A taxa de reação da amônia na superfície do bloco monolítico, Equação 82, depende da concentração de amônia na superfície, da quantidade de amônia adsorvida na superfície e da porção ativa da parede catalítica, $(1 - x^*)$ (TRONCONI *et al.*, 1998).

$$r_{NH_3}^{ef} = \eta_{NH_3} k_{ads} C_{S,NH_3} (1 - \bar{\theta}_{NH_3}) - \eta_{NH_3} k_{des} \bar{\theta}_{NH_3} (1 - x^*) \quad (82)$$

O fator de efetividade da amônia, Equação 83, e o módulo de Thiele para reação de adsorção e dessorção de amônia (Equação 84) são calculados conforme Tronconi *et al.* (1998).

$$\eta_{NH_3} = \frac{\tanh(\varphi_{NH_3})}{\varphi_{NH_3}} \quad (83)$$

$$\varphi_{NH_3} = s \sqrt{\frac{k_{ads}(1 - \bar{\theta}_{NH_3}) - k_{des}\bar{\theta}_{NH_3}/C_{S,NH_3}}{D_{ef,NH_3}}} \quad (84)$$

Na Equação 84:

- s é a espessura média da parede do catalisador monolítico (m);
- k_{ads} é a constante da reação de adsorção do NH_3 (s^{-1})
- k_{des} é a constante da reação de dessorção do NH_3 ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
- $\bar{\theta}_{NH_3}$ é a superfície média coberta pela amônia (adimensional);
- D_{ef,NH_3} é a difusividade efetiva do NH_3 ($m^2.s^{-1}$)

As Equações 81 e 84 foram obtidas a partir da expressão para o módulo de Thiele generalizado de uma reação irreversível de enésima ordem (Equação 85) Froment e Bischoff (1979).

$$\varphi = \frac{V_p}{S} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k_v(C_s)^{n-1}}{D_{ef}}} \quad (85)$$

Sendo:

- n é a ordem da reação;
- k_v é a constante de reação;
- C_s é a concentração do reagente na superfície catalítica;
- D_{ef} é a difusividade efetiva do NH_3 ($m^2.s^{-1}$)
- V_p é volume da partícula;
- S é a área superficial externa da partícula.

O valor da coordenada intraporo na região catalítica ativa (x^*), nas Equações 80 e 82, foi calculado pela Equação 86, Tronconi *et al.* (1998).

$$x^* = \frac{1}{\varphi_{NH_3}} \ln \left(0,01 \cosh(\varphi_{NH_3}) + \sqrt{1 \times 10^{-4} \cosh^2(\varphi_{NH_3}) - 1} \right) \quad (86)$$

Os valores dos coeficientes da taxa de reação, k_i , foram calculadas pela Equação 87. A energia de ativação para reação de dessorção da amônia é considerada uma função da cobertura superficial de amônia devido a heterogeneidade da superfície, sendo determinada pelo modelo da isoterma de adsorção de Temkin, Equação 88, (TRONCONNI *et al.*, 1998).

$$k_i = k_i^0 e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (87)$$

$$E_{des} = E_{0,des}(1 - \gamma \bar{\theta}_{NH_3}) \quad (88)$$

Os parâmetros do modelo cinético da reação de redução do NO são mostrados na Tabela 10. Estes foram determinados na faixa de temperatura entre 270°C e 380°C e razão molar NH₃/NO entre 0,6 e 1,2 por Tronconi *et al.* (1998),

Tabela 10: Parâmetros cinéticos reação DeNO_x.

Parâmetro	Valor
k_{ads}^0	$8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
k_{des}^0	$8 \times 10^8 \text{ mol. m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{NO}	$2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$
E_{ads}^0	$37710,18 \text{ J. mol}^{-1}$
E_{des}^0	$108940,5 \text{ J. mol}^{-1}$
E_{NO}^0	$77748 \text{ J. mol}^{-1}$
γ	0,32

Fonte: Tronconni *et al.* (1998)

A reação de oxidação do SO₂ a SO₃ no leito RCS segue o mecanismo representado pelas Equações 38-41. Por meio desse mecanismo e das considerações mostradas na Tabela 11, Forzatti *et al.* (1999) desenvolveram um

modelo cinético para reação de oxidação do SO₂ a SO₃ no leito RCS. Este modelo é descrito pelas Equações 24, 25 e 26.

Tabela 11: Considerações realizadas para obtenção do modelo cinético da reação de oxidação do SO₂ no leito RCS.

Consideração	
1	A reação de oxidação do SO ₂ não é limitada pela resistência a difusão.
2	As reações de oxidação do SO ₂ e redução do NO _x ocorrem em sítios ativos distintos.
3	A água compete para ser adsorvida no sítio ativo e a dinâmica de adsorção/dessorção do SO ₃ é lenta.

As Equações 24, 25 e 26, são respectivamente as taxas de reação de oxidação do SO₂, adsorção e dessorção do SO₃ na superfície catalítica. Nestas equações os parâmetros $C_{NO}(x)$ e $C_{NH_3}(x)$ representam as concentrações, destes componentes, ao longo da coordenada intraporo. Estas concentrações foram calculadas, respectivamente, pelas Equações 89 e 90, Tronconi *et al.* (1999). Na Equação 25, θ_{H_2O} é a superfície catalítica ocupada pela água, que foi calculada pela Equação 91 conforme Tronconi *et al.* (1999).

$$C_{NO}(x) = C_{S,NO} \frac{\cosh(\varphi_{NO}x^*)}{\cosh(\varphi_{NO})} \quad (89)$$

$$C_{NH_3}(x) = C_{S,NH_3} \frac{\cosh(\varphi_{NH_3}x^*)}{\cosh(\varphi_{NH_3})} \quad (90)$$

$$\theta_{H_2O} = \frac{K_{H_2O}C_{H_2O}}{1 + K_{H_2O}C_{H_2O}} \quad (91)$$

Os parâmetros cinéticos utilizados para modelar a reação de oxidação do SO₂ no leito RCS são mostrados na Tabela 12. Esses parâmetros foram obtidos na faixa de temperatura entre 350°C e 380°C por Tronconi *et al.* (1999).

Tabela 12: Parâmetros cinéticos da reação de oxidação do SO₂ no leito RCS.

Parâmetro	Valor
k_{ads,SO_3}^0	$2,16 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{des,SO_3}^0	$2,08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$k_{SO_2}^0$	$8,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-(1+\alpha_{O_2}-\alpha_{H_2O})} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{NO,SO_3}	$9,14 \times 10^4 \cdot \alpha_s \text{ s}^{-1}$
E_{ads,SO_3}^0	$0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_{des,SO_3}^0	$49,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{SO_2}^0$	$23,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
α_{O_2}	0,064
α_{H_2O}	0,211
K_{H_2O}	$0,828 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
K_{NH_3,SO_3}	$1 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
K_{NH_3}	$1,5 \text{ Pa}^{-1}$

Fonte: Tronconni *et al* (1999)

3.2 MECANISMO DE REAÇÃO E MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO SO₂ NO LEITO 2 DO REATOR SNOX®

O modelo cinético da reação de oxidação do SO₂ segue o mecanismo cinético apresentado por Almqvist *et al.* (2008), Equações 42 e 43. A Equação 42 representa a primeira etapa do mecanismo, sendo esta uma etapa rápida e responsável pela composição catalítica em estado estacionário, já que ocorre a redução do vanádio de V⁺⁵ à V⁺⁴ e oxidação do SO₂. A segunda etapa do mecanismo é representada pela Equação 43, que determina a velocidade da reação de oxidação. Desta forma, em condições não estacionárias o SO₂ pode ser convertido devido a variações na composição catalítica (Equação 42), ou devido a reação de oxidação do catalisador etapa 2 (Equação 43).

De acordo com o mecanismo apresentado, a taxa de reação de oxidação do SO₂ (Equação 92) foi obtida por Sørensen *et al.* (2014). A taxa de reação de

oxidação é uma função da pressão parcial dos reagentes e produto, e considera a redução no valor da taxa de reação que ocorre próximo ao equilíbrio químico, devido a reação inversa. Os parâmetros cinéticos para reação de oxidação foram determinados na faixa de temperatura entre 390°C e 440°C, Tabela 13, (SØRENSEN *et. al.*, 2014).

$$r_{SO_x} = k_1 \cdot \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}}{1 + k_2(P_{SO_2} + P_{SO_3})} \cdot (1 - \beta) \quad (92)$$

Na Equação 92, o parâmetro β representa a parte reversível da reação, sendo calculado pela Equação 93. Esse fator está relacionado à constante de equilíbrio da reação de oxidação, K_{eqSO_2} , e a pressão parcial dos reagentes e produto. De modo que, quanto maior for a concentração de O_2 nos gases efluentes, que alimentam o processo, menor será o valor de β . Dessa forma, a reação no sentido direto será favorecida, e conseqüentemente, a concentração do SO_3 na saída do reator será maior do que em baixas concentrações de O_2 na alimentação. A quantidade mínima de O_2 necessária na alimentação para que o sentido direto da reação de oxidação seja favorecida é dado pelo limite estequiométrico $\frac{O_2}{SO_2} = 0,5$.

$$\beta = P_{SO_3} / (K_{eqSO_2} P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}) \quad (93)$$

A constante de equilíbrio da reação de oxidação foi calculada de acordo com a expressão mostrada em Kiss et al. (2010), Equação 94. Nesta Equação T é a temperatura da fase sólida em K.

$$K_{eqSO_2} = \exp(-10,68 + 11300/T) \quad (94)$$

Tabela 13: Parâmetros cinéticos reação de oxidação do SO₂.

Parâmetro	Valor
k_1^0	$0,85 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1,5} \cdot \text{s}^{-1}$
k_2^0	300 atm^{-1}
E_1^0	$0,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
E_2^0	$0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Fonte: Sørensen *et. al.* (2014).

3.3 BALANÇO DE MATÉRIA E BALANÇO DE ENERGIA

O fluxo de matéria nas direções radial e axial do reator (Figura 20) foram modelados por meio das equações do balanço nas fases gás e sólida, obtidas pelo princípio da conservação. Este princípio estabelece que a taxa na qual uma quantidade específica muda num volume de controle é igual a taxa na qual essa quantidade entra e sai do volume de controle, mais a taxa na qual essa quantidade é criada ou destruída dentro do volume de controle.

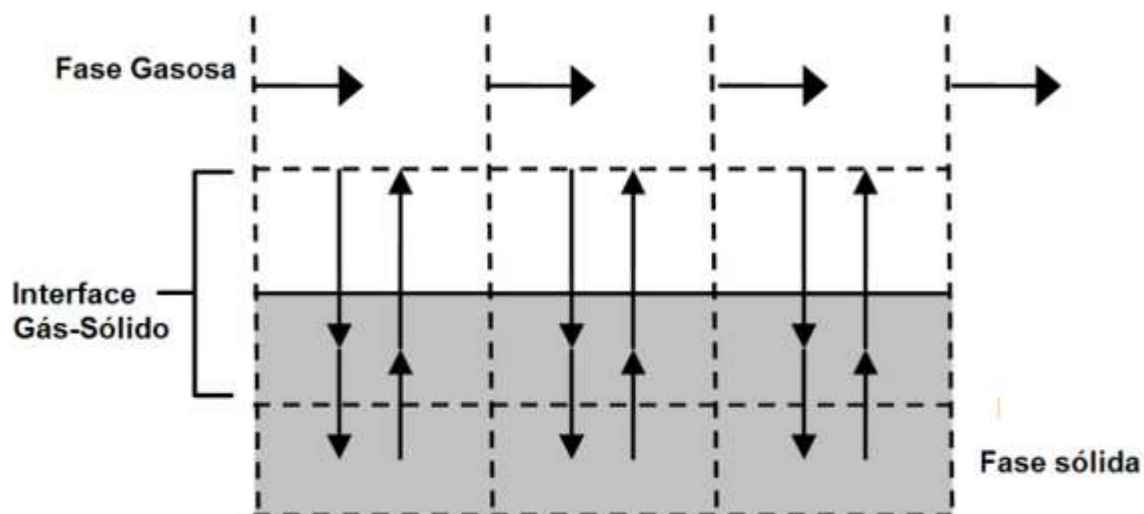


Figura 20: Fluxo de matéria no reator. Fonte: Autor.

Ao aplicar o princípio da conservação para a quantidade de matéria num volume de controle do reator, é obtido o balanço de matéria (Equação 95). O

primeiro termo desta Equação representa o acúmulo de massa no volume de controle. O segundo termo da Equação 95 é o fluxo mássico de entrada e saída de massa dentro do volume de controle, que leva em consideração o transporte de massa devido ao efeito convectivo, movimento do fluido, e difusivo, transferência de massa a nível molecular (Equação 96). O terceiro termo da Equação 95 é a taxa de produção ou consumo da substância 'i'.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho_i \mathbf{v}_i) + \sum_j v_{ij} R_j \quad (95)$$

$$\nabla \cdot \rho_i \mathbf{v}_i = \nabla \cdot \rho_i \mathbf{v} + \nabla \cdot (-D_{i,m} \nabla \rho_i) \quad (96)$$

Ao aplicar-se o princípio da conservação de energia ao volume de controle, o balanço de energia na direção axial é dado pela Equação 97. Nesta, o termo do lado esquerdo representa a taxa de variação de energia ao longo do tempo, o primeiro termo a direita representa a variação de energia no volume de controle devido o movimento do fluido, o segundo termo é a variação de energia devido a condução. E o último termo a direita representa a energia gerada no volume de controle.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial q_z}{\partial z} + \dot{e}_{ger} \quad (97)$$

3.4 BALANÇO DE MATÉRIA NO LEITO 1 DO REATOR SNOX®

Nesta seção são apresentadas as considerações feitas para modelagem do leito de redução catalítica do NO_x. Neste leito, os reagentes são alimentados na fase gasosa e ao entrarem no leito são adsorvidos na fase sólida onde reagem e geram os produtos, que são dessorvidos para fase gasosa. De acordo com o mecanismo de reação proposto por Dumesic *et al.* (1996), o NH₃ é fortemente adsorvido pelo catalisador e reage com o NO, produzindo N₂ e H₂O. No entanto, apenas o balanço de matéria para os reagentes da reação DeNO_x, NO e NH₃, será desenvolvido, devido a concentração dos produtos ser pouco influenciada

pela reação, já que esses encontram-se em elevadas concentrações na alimentação do reator.

Além da reação de redução também ocorre, em menor quantidade, no leito RCS a reação de oxidação do SO_2 a SO_3 . Devido aos efeitos prejudiciais do SO_3 sobre o leito RCS, também se considerou esse gás no balanço de matéria no leito. No entanto, o balanço de matéria para o SO_2 foi desprezado, pois segundo Forzatti *et al.* (1999) a conversão do SO_2 no leito RCS é limitada a aproximadamente 1%, desta forma a concentração do SO_2 pode ser considerada constante ao longo do reator.

Um modelo matemático dinâmico unidimensional do leito RCS foi desenvolvido com base nas considerações apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Considerações utilizadas na obtenção das equações de balanço no leito RCS.

Consideração	
1	Um único canal pode representar todo comportamento do leito;
2	As propriedades físicas do sistema serão semelhantes às de um gás ideal, pois o reator opera em pressões entre 1-2 atm;
3	O escoamento de gás ocorre apenas na direção axial;
4	A queda de pressão é desprezível ao longo do leito;
5	A condução de calor axial na fase sólida é desprezível;
6	A perda de atividade do catalisador é considerada desprezível;
7	A troca de calor entre o reator e o ambiente é desprezível, ou seja, o reator é operado adiabaticamente;
8	O NO_x consiste apenas de NO , desta forma as demais reações relacionadas ao NO_2 e N_2O são desprezadas.

O balanço molar na fase gasosa é representado pelas Equações 98-100, (u) é a velocidade linear do gás, ($k_{m,i}$) é o coeficiente de transferência de massa do componente i .

As concentrações na fase gasosa ($C_{g,i}$) e na superfície catalítica ($C_{s,i}$) foram relacionadas através do balanço na interface (Equações 101 e 102). Nestas são

utilizadas as taxas de reação efetivas para o NH_3 e NO . Para o NH_3 essa taxa é igual a taxa de adsorção menos a de dessorção do NH_3 , e para o NO é a taxa de redução do NO .

Dumesic *et al.* (1997) e Tronconi *et al.* (1998) mostraram que o NO é fracamente adsorvido pelo catalisador, por isso ao ser modelado a redução do NO_x no leito apenas o balanço de massa para amônia na fase sólida é calculado, este balanço depende das taxas de: reação do NO , adsorção e dessorção de amônia, como pode ser visto na Equação 103. Segundo Tronconi *et al.* (1998) esta equação considera apenas a fração de amônia adsorvida numa fração da parede catalítica ativa, a qual é representada pelo termo $(1 - x^*)$, onde (x^*) representa a coordenada intraporo catalítica.

A Equação 104 representa o balanço de matéria do SO_3 na fase sólida, o qual depende das taxas de: reação de oxidação do SO_2 , adsorção e dessorção do SO_3 .

Balanço de matéria fase gasosa

$$\frac{\partial C_{g,\text{NO}}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{g,\text{NO}}}{\partial z} - k_{m,\text{NO}} S_v (C_{g,\text{NO}} - C_{s,\text{NO}}) \quad (98)$$

$$\frac{\partial C_{g,\text{NH}_3}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{g,\text{NH}_3}}{\partial z} - k_{m,\text{NH}_3} S_v (C_{g,\text{NH}_3} - C_{s,\text{NH}_3}) \quad (99)$$

$$\frac{\partial C_{s,\text{SO}_3}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{s,\text{SO}_3}}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} (r_{\text{ads},\text{SO}_3} - r_{\text{des},\text{SO}_3}) \quad (100)$$

Balanço de matéria na interface

$$r_{\text{NO}}^{\text{ef}} s = k_{m,\text{NO}} (C_{g,\text{NO}} - C_{s,\text{NO}}) \quad (101)$$

$$(r_{\text{NH}_3}^{\text{ef}}) s = k_{m,\text{NH}_3} (C_{g,\text{NH}_3} - C_{s,\text{NH}_3}) \quad (102)$$

Balanço de matéria na fase sólida

$$(1 - x^*) \Omega_{\text{NH}_3} \frac{\partial \bar{\theta}_{\text{NH}_3}}{\partial t} = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} - r_{\text{NO}} \quad (103)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}_{\text{SO}_3}}{\partial t} = r_{\text{ads},\text{SO}_3} - r_{\text{des},\text{SO}_3} + r_{\text{SO}_2} \quad (104)$$

O coeficiente de transferência de massa gás-sólido, $k_{m,i}$, foi obtido por meio da Equação 17, conforme Votruba *et al.* (1975). Na Equação 17, (d_h) é o diâmetro hidráulico, (L) é o comprimento do leito catalítico e (D_i) é o coeficiente de difusão da espécie no gás. Para se obter o coeficiente de difusão do gás na mistura, inicialmente calculou-se o valor dos coeficientes de difusão binário para os gases presentes no leito (Equação 105), conforme Praunitz, Poling e O'Connel (2001). Por fim, o valor do coeficiente de difusão dos gases na mistura foi determinado pela regra de mistura apresentada em Belfiore (2003).

$$D_{AB} = \frac{0,00266T^{1,5}}{PM_{AB}^{0,5}\sigma_{AB}^2\Omega_D} \quad (105)$$

Sendo:

- D_{AB} é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.
- T é a temperatura do sistema em K
- P é a pressão em bar
- M_{AB} é calculado pela expressão $M_{AB} = 2 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1}$
- M_A e M_B são as massas molares de A e B em g/mol
- σ_{AB} é o comprimento característico em Å
- Ω_D é a integral de colisão (adimensional)

3.5 BALANÇO DE ENERGIA NO LEITO 1 DO REATOR SNOX®

O balanço de energia sobre o leito RCS foi obtido por meio da Equação 97. A esta Equação foram aplicadas as considerações mostradas na Tabela 14, com isso foram obtidos os balanços de energia para as fases sólida e gasosa Equações 106 e 107, respectivamente. No balanço de energia na fase sólida (Equação 106), desconsiderou-se a variação de energia na fase sólida devido a

condução e convecção. Portanto, a variação de energia na fase sólida com o tempo ocorre devido a energia gerada durante a reação química de redução do NO e a troca de calor entre as fases gás e sólida.

Enquanto que, no balanço de energia na fase gasosa desconsiderou-se a variação de energia devido a condução, como a reação química ocorre apenas na fase sólida não há geração de energia nessa fase. Sendo assim, a taxa de variação de energia na fase gasosa depende da troca de calor entre as fases, gasosa e sólida, e do movimento do fluido na direção axial do leito (Equação 107).

Balanço de energia na fase sólida

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{S_v h}{\rho_s c_{ps}} (T_g - T_s) + \frac{\Delta H_{NO} r_{NO}}{\rho_s c_{ps}} \quad (106)$$

Balanço de energia na fase gasosa

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = -u \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{h S_v}{\varepsilon \rho_g c_{pg}} (T_g - T_s) \quad (107)$$

O coeficiente de transferência de calor entre as fases gás e sólida, h , foi calculado a partir da correlação sugerida por Votruba *et al.* (1975), Equação 16. Nesta, (k) é a condutividade térmica do gás, tendo seu valor calculado conforme Na (2010) (Equação 108), nesta equação a temperatura utilizada está em Kelvin.

$$k = 6,7 \times 10^{-5} T + 6,79 \times 10^{-3} \quad (108)$$

3.6 BALANÇO DE MATÉRIA NO LEITO 2 DO REATOR SNOX®

Nesta etapa do trabalho foi desenvolvido um modelo matemático dinâmico heterogêneo para representar o comportamento do leito de oxidação do SO₂. Apesar da resolução deste modelo mostrar-se um pouco mais complexa quando comparado a um modelo pseudo-homogêneo. O modelo heterogêneo foi considerado na modelagem, pois de acordo com as Equações mostradas na

Tabela 7, este modelo permite considerar os efeitos da transferência de massa sobre o balanço de matéria tornando o modelo do reator mais próximo do real. As considerações feitas durante a modelagem do leito de oxidação são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Considerações utilizadas na modelagem do leito de oxidação do SO₂.

Consideração	
1	As propriedades físicas do sistema serão semelhantes às de um gás ideal, pois o reator opera em pressões entre 1-2 atm;
2	Como o diâmetro do reator é muito maior que o diâmetro da partícula catalítica, a dispersão radial pode ser considerada desprezível, resultando em um reator de fluxo pistonado (GOSIEWSKI, 1993).
3	Os gradientes de temperatura e concentração dentro da partícula são considerados desprezíveis (ALMQVIST <i>et al.</i> , 2008).
4	Não há transferência de calor entre o leito e o ambiente, desta forma o processo é considerado adiabático.
5	A perda de atividade do catalisador foi considerada desprezível.
6	A queda de pressão desprezível ao longo do reator (ALMQVIST <i>et al.</i> , 2008).

Embora o leito de oxidação de um reator SNOX[®] tenha em sua composição de entrada outros componentes além do SO₂, será considerada apenas a reação de oxidação do SO₂ no leito, que segue o mecanismo de reação proposto por Almqvist *et al.* (2008). As Equações 109, 110 e 111 representam respectivamente os balanços molar na fase sólida para o SO₂, SO₃ e O₂. O balanço molar na fase gasosa para SO₂, SO₃ e O₂ é representado respectivamente pelas Equações 112, 113 e 114.

Balanço de matéria fase sólida

$$\frac{\partial C_{S,SO_2}}{\partial t} = a_v k_{m,SO_2} (C_{G,SO_2} - C_{S,SO_2}) - r_{SO_x} \quad (109)$$

$$\frac{\partial C_{S,SO_3}}{\partial t} = a_v k_{m,SO_3} (C_{G,SO_3} - C_{S,SO_3}) + r_{SO_x} \quad (110)$$

$$\frac{\partial C_{S,o_2}}{\partial t} = a_v k_{m,o_2} (C_{G,o_2} - C_{S,o_2}) - \frac{1}{2} r_{SO_x} \quad (111)$$

Balanço de matéria fase gasosa

$$\frac{\partial C_{G,SO_2}}{\partial t} = D_{L,SO_2} \frac{\partial^2 C_{G,SO_2}}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_{G,SO_2}}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} a_v k_{m,SO_2} (C_{G,SO_2} - C_{S,SO_2}) \quad (112)$$

$$\frac{\partial C_{G,SO_3}}{\partial t} = D_{L,SO_3} \frac{\partial^2 C_{G,SO_3}}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_{G,SO_3}}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} a_v k_{m,SO_3} (C_{G,SO_3} - C_{S,SO_3}) \quad (113)$$

$$\frac{\partial C_{G,o_2}}{\partial t} = D_{L,o_2} \frac{\partial^2 C_{G,o_2}}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_{G,o_2}}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} a_v k_{m,o_2} (C_{G,o_2} - C_{S,o_2}) \quad (114)$$

O coeficiente de transferência de massa, $k_{m,i}$, foi calculado por meio da Equação 115, tendo sido está adaptada a partir da correlação proposta por Nodehi (2006) apud Li (1986).

$$k_{m,i} = u \frac{0,725}{Re^{0.41} - 0,15} Sc_i^{-\frac{2}{3}} \quad (115)$$

Nas Equações 112-114, $D_{L,i}$ é o coeficiente de dispersão axial do componente 'i', o qual considera em seu cálculo os efeitos da geometria do leito e velocidade do gás, Equação 116 (DELGADO, 2006).

$$D_L = \frac{D_i}{\tau} + U \cdot \frac{d_p}{Pe_{\infty}^2} \quad (116)$$

Sendo:

- D_i é a difusividade do gás ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) calculada pela Equação 105;
- U é a velocidade intersticial do gás ($\text{m}.\text{s}^{-1}$);
- d_p é o diâmetro da partícula (m);
- Pe_∞ é o valor assintótico do número de Peclet para $Re \rightarrow \infty$ (adimensional);
- τ é a tortuosidade (adimensional).

3.7 BALANÇO DE ENERGIA NO LEITO 2 DO REATOR SNOX®

O balanço de energia sobre o leito oxidação do SO_2 foi realizado por meio da Equação 97. Aplicou-se a esta Equação as considerações mostradas na Tabela 15, com isso foram obtidos os balanços de energia para as fases sólida e gasosa Equações 117 e 118, respectivamente.

No balanço de energia na fase sólida (Equação 117), desprezou-se a variação de energia na fase sólida devido a convecção. Desta forma, a taxa de variação de energia na fase sólida é dependente da condução de calor na direção axial, da energia gerada durante a reação química de redução oxidação do SO_2 e a troca de calor entre as fases gás e sólida.

Como não há reação química na fase gasosa, o termo de geração de energia foi desconsiderado no balanço de energia na fase gasosa Equação 118. Portanto, a taxa de variação de energia na fase gasosa depende da troca de calor entre as fases, gasosa e sólida, do movimento do fluido na direção axial do leito e da condução de calor na direção axial.

Nas Equações 117 e 118, h , é o coeficiente de transferência de calor entre as fases gasosa e sólida, que foi obtido conforme Nodehi (2006) apud Li (1986), Equação 119.

Balanço de energia fase sólida

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{k_{ef,s}}{\rho_s c_{ps}} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{a_v h}{\rho_s c_{ps}} (T_G - T_s) + \frac{\Delta H_{R_{SO_x}} r_{SO_x}}{\rho_s c_{ps}} \quad (117)$$

Balanço de energia fase gasosa

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = \frac{k_{ef,G}}{\rho_G c_{pG}} \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2} - u \frac{\partial T_G}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} \frac{a_v h}{\rho_G c_{pG}} (T_G - T_s) \quad (118)$$

$$h = \frac{1,01 \cdot u \cdot \rho_G \cdot c_{pG} Pr^{2/3}}{(Re^{0,41} - 0,15)} \quad (119)$$

Segundo Eigenberger *et al.* (1972) *apud* Hong *et al.* (1997), a condutividade térmica efetiva das fases gasosa, $k_{ef,G}$, e sólida $k_{ef,S}$ podem ser consideradas iguais. Portanto, o valor de k_{ef} , pode ser calculado pela correlação proposta por Wakao e Kaguei (1982) *apud* Hong *et al.* (1997), Equação 120.

$$k_{ef} = k_G (7,9 + 0,8 \cdot Pr \cdot Re) \quad (120)$$

Em que k_G é a condutividade térmica na fase gasosa, calculada pela Equação (121). Nesta, Equação T_G é a temperatura da fase gasosa em Kelvin.

$$k_G = 6,7 \times 10^{-5} T_G + 0,0679 \quad (121)$$

3.8 IMPLEMENTAÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL DO MODELO E CONDIÇÕES DE CONTORNO

O modelo matemático do reator SNOX[®], consiste na junção das equações que compõem os leitos 1 e 2 do reator, resultando em um conjunto de equações diferenciais parciais. Por meio do método das linhas a solução da variável z em

cada ponto do reator foi obtida. Desta forma, gerou-se em cada um desses pontos um conjunto de equações diferenciais algébricas no leito 1 do reator SNOX®, leito RCS, e um conjunto de equações diferenciais ordinárias no leito 2 do reator SNOX®, leito de oxidação. Foram utilizados 20 pontos para discretizar cada um dos leitos do reator, totalizando 40 pontos ao longo de todo o reator.

Como o leito RCS tem seu comportamento descrito por um sistema de equações algébrico diferenciais de 1 ordem, para solução no tempo foi necessário utilizar um método matemático que fosse capaz de resolver esse tipo de sistema de equações. Entre os métodos que podem ser utilizados para resolução de equações diferenciais algébricas tem-se: método de diferenciação regressiva, método de diferenciação regressiva modificado estendido implícito, método de diferenciação regressiva modificado estendido com esparsidade e Runge-Kutta baseado nas fórmulas de quadratura de RADAU.

Pessanha, Portugal e Paz (2005) mostraram que o método BDF é indicado para resolução de EDAs rígidas. Portanto, esse foi o método escolhido para integração das equações que compõem o modelo matemático do reator, sendo aplicado por meio do *solver* ODE15s Matlab®, que tem seu código baseado em BDF (SHAMPINE, GLADWELL e THOMPSON 2003).

As condições iniciais e de contorno para os modelos matemáticos de cada um dos leitos catalíticos do reator SNOX® são definidas na Tabela 16.

Tabela 16: Condições iniciais e de contorno utilizadas na simulação.

Leito RCS	$z = 0 \begin{cases} C_{g,i} = C_{s,i} = C_i^0 & i = NO, NH_3, SO_3 \\ T_s = T_g = T_0 \\ \bar{\theta}_i = 0 & i = NH_3, SO_3 \end{cases}$ $t = 0 \begin{cases} C_{g,i} = C_{s,i} = C_i^0 & i = NO, NH_3, SO_3 \\ T_s = T_g = T_0 \\ \bar{\theta}_i = 0 & i = NH_3, SO_3 \end{cases}$
Leito de oxidação do SO₂	$z = 0 \begin{cases} D_{L,i} \frac{\partial C_G^i}{\partial z} = u(C_G^i - C_G^0) & i = SO_2, SO_3, O_2 \\ -k_{ef} \frac{\partial T_s}{\partial z} = a_v h(T_s^0 - T_s) \\ T_g = T_0 \end{cases}$ $t = 0 \begin{cases} C_{g,i} = C_{s,i} = C_i^0 & i = SO_2, SO_3, O_2 \\ T_s = T_g = T_0 \end{cases}$

4 METODOLOGIA

Este capítulo mostra a metodologia aplicada nas etapas desenvolvidas neste trabalho, exceto na modelagem do reator.

Os tópicos 4.1 e 4.2 apresentam as considerações realizadas na validação dos modelos matemáticos dos leitos catalíticos que compõem o reator SNOX®. Em seguida, apresenta-se o procedimento para simulação do reator SNOX®.

O procedimento adotado no estudo de análise de sensibilidade do modelo é mostrado no quarto tópico deste capítulo. Por fim, o último tópico mostra a metodologia aplicada para inferência das concentrações de NH_3 e NO , por meio de RNA e SVM.

4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO RCS

A validação do modelo matemático do primeiro leito catalítico do reator SNOX®, leito RCS, foi realizada a partir dos dados experimentais da concentração de NO na saída de um leito RCS apresentados por Tronconni *et al.* (1998), Tabela 43 no Anexo. O experimento foi realizado num reator em escala laboratorial, a Tabela 17 mostra as composições de entrada do reator, assim como as demais condições operacionais utilizadas no experimento.

Nesse experimento avaliou-se o comportamento da concentração de NO na saída do reator, para os seguintes valores da razão molar NH_3/NO ($\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$): 0,6, 0,8 e 1. No instante $t = 0 \text{ s}$, o reator foi alimentado com uma concentração inicial de amônia, correspondente ao valor de ($\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$), em $t = 500 \text{ s}$ a concentração de NH_3 na alimentação foi igualada a zero.

O tempo de simulação foi de 600 s, devido a quantidade de dados experimentais disponíveis para validação do modelo. Em seguida, o modelo matemático do leito RCS foi simulado para um tempo igual a 5 horas, afim de verificar a dinâmica da concentração de SO_3 ao longo desse leito.

Tabela 17: Parâmetros utilizados na simulação do leito RCS.

Condições operacionais	Valor
T_0	360 °C
$x_{NO} ppm$	560 ppm
$x_{SO_2} ppm$	1000 ppm
AV	33 m. h ⁻¹
Pressão	1,5 atm
L_{RCS}	0,15 m

Fonte: Tronconi *et al.* (1998)

4.2 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO DE OXIDAÇÃO DO SO₂

Para validar o modelo matemático do leito de oxidação do SO₂ foi realizada a simulação do modelo nas condições apresentadas na Tabela 18 (ALMQVIST *et al.*, 2008). Além desses parâmetros, também foram utilizados os parâmetros da Tabela 21 para validação do leito de oxidação do SO₂. O tempo de simulação do modelo matemático do leito foi igual 10000 s.

Tabela 18: Parâmetros utilizados na simulação do leito de oxidação do SO₂.

Condição operacional e Parâmetros geométricos do reator	Valor
Vazão de alimentação	32728 Nm ³ . h ⁻¹
Temperatura de alimentação	395 °C
Pressão	202,6 kPa
Fração molar SO ₂	0,0687
Fração molar O ₂	0,1045
Fração molar H ₂ O	0,0922
L_{SO_2}	1,1 m
D_{RSO_2}	6 m

Fonte: Almqvist *et al.* (2008)

4.3 SIMULAÇÃO DO REATOR SNOX®

Os modelos validados foram acoplados em um código computacional escrito em Matlab®/Simulink, dando origem ao modelo matemático do reator SNOX®. Este foi simulado nas condições operacionais apresentadas na Tabela 19, o tempo de simulação foi igual a 25 horas. Essas são as mesmas condições operacionais utilizadas pelo reator da unidade SNOX® instalada na refinaria de Gela na Itália (SCHOUBYE e JENSEN, 2007). Além dos gases mostrados na Tabela 19, considerou-se também na alimentação o gás nitrogênio.

O reator SNOX® é dividido em dois leitos catalíticos distintos. De acordo com Polk (2013) a primeira seção do reator SNOX®, leito RCS, tem menor área que a segunda seção do reator, leito de oxidação do SO₂ (Figura 21). A corrente gasosa, vinda da primeira seção do reator, ao chegar na segunda seção flui em paralelo pelos três leitos catalíticos que a compõem.

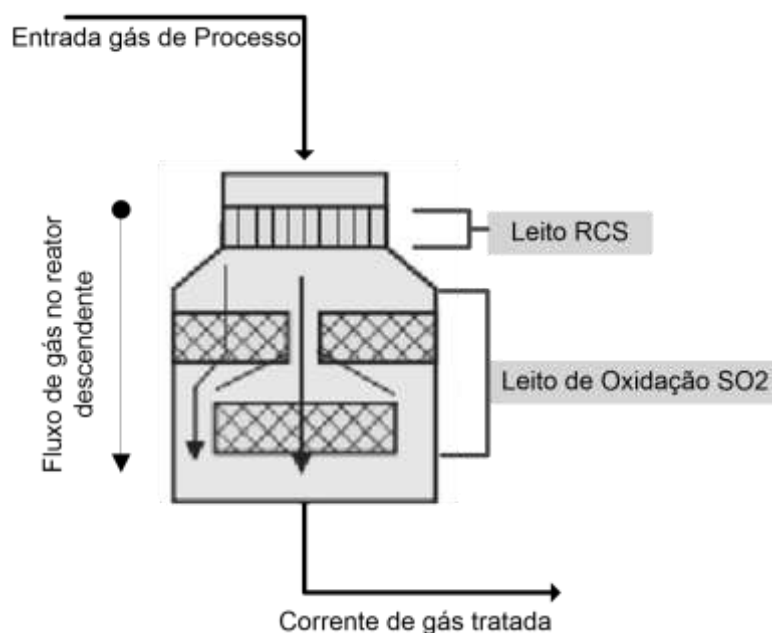


Figura 21: Esquema reator SNOX. Fonte: Adaptado de Polk (2013)

Tabela 19: Parâmetros utilizados na simulação do reator SNOX®.

Condição operacional	Valor
Vazão de alimentação	$9,71 \times 10^5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Temperatura de alimentação	$395 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão	152 kPa
Concentração NO_x na entrada do reator	$450 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$
Fração molar SO_2 na entrada do reator	0,002
Fração molar O_2 na entrada do reator	0,1
Fração molar H_2O na entrada do reator	0,09
\dot{m}_{NH_3}	$238 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$

Fonte: Schoubye e Jensen (2007).

Os parâmetros geométricos referentes ao leito 1, leito RCS, utilizados na simulação do reator SNOX® são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20: Variáveis referentes a geometria do leito RCS.

Parâmetro	Valor
C_{bm}	$466 \times 10^{-3} \text{ m}$
L_{bm}	$466 \times 10^{-3} \text{ m}$
L_{RCS}	2 m
H_{bm}	$0,5 \text{ m}$
N_{bm}	$3,60 \times 10^3$
A_{RCS}	70 m^2
s	$0,55 \times 10^{-3} \text{ m}$
d_h	$6,50 \times 10^{-3} \text{ m}$
ρ_s	$620 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
cp_s	$1,9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Devido à falta de dados referentes a área transversal do reator SNOX® determinou-se a área de seção transversal do segundo leito catalítico deste reator, leito de oxidação, a partir da velocidade superficial do gás, com base nos valores encontrados em Almqvist *et al.* (2008), Gosiewski (1993) e Hong *et al.* (1997).

Como a vazão de alimentação de uma unidade SNOX® está entre $3 \times 10^5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (Alencar e Boas, 2012) e $1 \times 10^6 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (Polk, 2013), para que a

velocidade de superficial do gás no leito esteja dentro da faixa verificada na literatura, que fica entre 0,1 e 1 m/s, é necessário que o diâmetro do leito de oxidação do SO_x esteja entre 20 e 25 m. Contudo, os leitos catalíticos projetados para oxidação de SO_2 , operando em condições industriais, têm diâmetro variando entre 5 e 8 metros Almqvist *et al.*(2008), Gosiewski (1993) e Hong *et al.* (1997).

Portanto considerou-se que o leito de oxidação é formado por 5 leitos catalíticos em paralelo, de acordo com o esquema mostrado na Figura 22. De modo que a taxa de alimentação é dispersa igualmente por esses leitos, sendo atribuído 8 m como o diâmetro de cada leito. As variáveis utilizadas na simulação referentes ao catalisador e a geometria do leito de oxidação do SO_2 são apresentadas na Tabela 21.

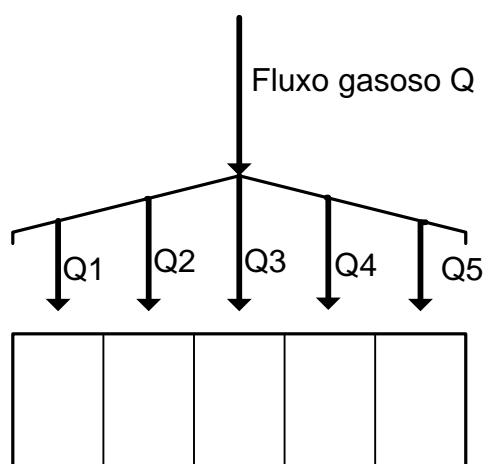


Figura 22: Representação fluxo de entrada de gás no leito 2 reator SNOX®. Fonte: Autor.

Tabela 21: Variáveis de projeto do leito de oxidação do SO_2 utilizadas na simulação.

Variável	Valor
$\varepsilon_{\text{SO}_2}$	0,6
L_{SO_2}	1,5 m
d_p	0,0124 m
ρ_s	350 kg.m ⁻³
cp_s	1,05.10 ³ J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Fonte: Almqvist *et al.* (2008).

4.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Neste tópico do trabalho, descreve-se a metodologia aplicada no estudo de análise de sensibilidade global do modelo. Esta análise foi realizada a partir do método de decomposição de variância. Através desse estudo foi possível determinar a influência que os parâmetros possuem sobre as concentrações de saída do modelo. Os parâmetros incluídos no estudo de análise de sensibilidade e uma breve justificativa de sua escolha, são apresentados na Tabela 22:

Tabela 22: Parâmetros avaliados no estudo de análise de sensibilidade.

Variável	Motivação para análise
P	Verificar se as variações na pressão de entrada do reator irão afetar de forma apreciável a composição do reator.
$\alpha_{NH_3/NO}$	Este parâmetro está diretamente relacionado à quantidade de amônia presente na alimentação, sua avaliação é fundamental para se verificar como essa variável pode afetar no abatimento de NOx, uma vez que deve ser fornecido ao processo.
Q	O tempo de residência dos efluentes atmosféricos no reator está diretamente relacionado a essa variável, assim como a transferência de calor e massa ao longo do leito catalítico.
T_0	Através da inclusão de T_0 no estudo de análise de sensibilidade será possível determinar-se, dentre as reações consideradas no modelo, quais são mais influenciadas por perturbações em T_0 .
x_{NOppm}	Determinar o quanto esse parâmetro influencia nas reações de redução e oxidação catalítica que ocorrem no leito RCS.
x_{SO_2ppm}	Determinar o quanto esse parâmetro influencia as reações de oxidação do SO_2 que ocorrem nos dois leitos catalíticos.
L_{RCS}	Este parâmetro está relacionado ao tempo de residência do gás efluente no leito de redução catalítica. Portanto, analisando-se a influência que esse parâmetro possui sobre a composição do leito, auxiliará no projeto do comprimento ótimo do leito.
L_{SOX}	Este parâmetro está relacionado ao tempo de residência do gás efluente no leito de oxidação.

Para se obter os índices de sensibilidade de primeira ordem e total foi necessário gerar um conjunto de dados referentes a cada variável de saída do modelo que foi estudada. Esses dados foram obtidos através da metodologia

descrita por Saltelli *et al.* (2012), em que são definidas três matrizes, A , B e C^i . Estas tem dimensão $a_i \times p_j$, em que cada linha a_i representa uma amostra com os valores dos parâmetros de entrada e cada coluna p_j é um parâmetro que está sendo avaliado no estudo.

A matriz C^i é formada pela junção das matrizes A e B , de modo que C^i contém todas as colunas da matriz B exceto a i -ésima coluna, que é substituída pela i -ésima coluna da matriz A .

As matrizes de entrada devem ser construídas de modo a garantir que os pontos de amostragem sejam distribuídos uniformemente no espaço de entrada do modelo. Portanto, as matrizes A e B foram obtidas a partir do *Latin Hypercube*, que é uma variação do método de Monte Carlo. Admitiu-se que o espaço de entrada, dos parâmetros relacionados à operação do reator, segue uma distribuição normal, com média e desvio padrão dados pela Tabela 23. Já o espaço de entrada dos demais parâmetros analisados segue uma distribuição uniforme, o intervalo utilizado é apresentado na Tabela 24.

Tabela 23: Distribuição de entrada normal utilizada na análise de sensibilidade

Parâmetro	Média	Desvio Padrão
$Q \text{ (Nm}^3/\text{h)}$	6×10^5	1×10^5
$T_0 \text{ (}^\circ\text{C)}$	370	8,4
$P \text{ (atm)}$	1,4	0,07
$x_{NO} \text{ ppm}$	320	60
$x_{SO_2} \text{ ppm}$	10000	400
$\alpha_{NH_3/NO}$	1	0,17

Tabela 24: Distribuição de entrada uniforme utilizada na análise de sensibilidade

Parâmetro	Limite inferior	Limite superior
$L_{RCS} (m)$	0,15	2
$L_{SOX} (m)$	1,00	2,5

Os dados foram inseridos num código computacional em ambiente Matlab®. Através das funções *lhsdesign* e *lhsnorm*, pertencentes ao Matlab®, foi gerado dois conjuntos de dados com 3000 amostras para compor as matrizes A e B , e a partir dessas duas foi obtida C^i . Sendo assim, cada matriz continha 1000 linhas e 11 colunas.

A partir dos dados gerados pelas matrizes de entrada os índices de sensibilidade total (S_i^T) e de primeira ordem (S_i) puderam ser calculados, respectivamente pelas Equações 122 e 123. Estas equações são o resultado numérico das Equações 56 e 57. De acordo com Sobol *et al.* (2007), essas expressões numéricas permitem o cálculo dos índices de sensibilidade do modelo com maior exatidão, assim como reduzem o número de simulações necessárias para se obter um valor preciso.

$$S_i = \frac{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{A_j} y_{C_j}^i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{A_j} y_{B_j}}{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{A_j}^2 - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{A_j} y_{B_j}} \quad (122)$$

$$S_i^T = 1 - \frac{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{B_j} y_{C_j}^i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{A_j} y_{B_j}}{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{A_j}^2 - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_{A_j} y_{B_j}} \quad (123)$$

A Figura 23 mostra um algoritmo que sumariza a implementação do código computacional para análise de sensibilidade global do modelo.

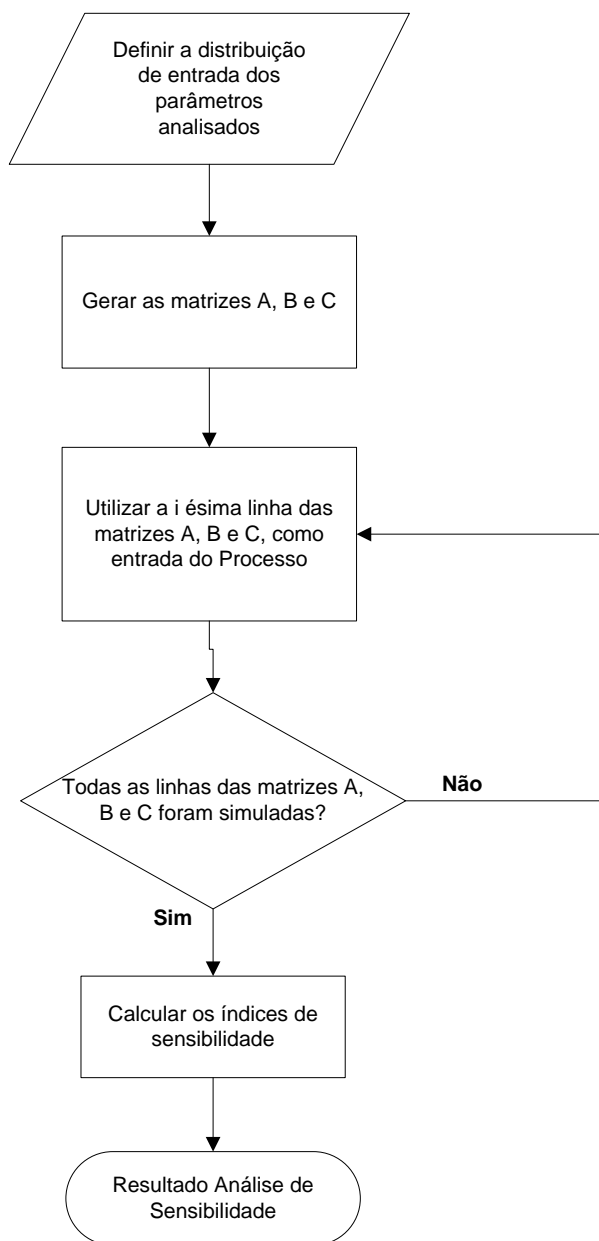


Figura 23: Fluxograma das etapas envolvidas na análise de sensibilidade. Fonte: Autor.

4.5 INFERÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO E SO₃

Neste tópico do trabalho é descrita a metodologia aplicada para a realização da inferência das concentração de NO e SO₃ na saída do reator. A inferência destas variáveis foi realizada a partir de redes Neurais artificiais e máquinas de vetor de suporte aplicadas para regressão.

A primeira etapa na elaboração dos inferenciadores consistiu na escolha de quais variáveis do processo podem ser utilizadas como entrada para os inferenciadores. Esta análise é fundamental para se obter bons resultados, pois o uso de variáveis com pouca influência sobre a variável estimada pode ocasionar num estimador ineficiente.

As variáveis do processo que serão avaliadas como entrada para os inferenciadores são mostradas a seguir:

- Variáveis diretamente manipuladas são aquelas em que seu valor é modificado por um sinal de entrada gerado pelo operador. Consideradas neste trabalho como: vazão, temperatura de alimentação e razão molar NH_3/NO ;
- Variáveis não-diretamente manipuláveis tem seus valores relacionados às alterações nas entradas do processo. Variáveis deste tipo fornecem informações sobre a dinâmica do processo, além disso, geralmente essas variáveis são de simples medição, como por exemplo, a temperatura ao longo do reator e a pressão;
- Variáveis que sofrem perturbação do processo, são as entradas do processo que não podem ser manipuladas pelo operador e sofrem influência de fatores externos, como por exemplo, as concentrações de gases efluentes na corrente de entrada do reator. Uma vez que o valor destas depende do grau de contaminação da carga que será processada na refinaria.

A escolha de quais variáveis devem ser utilizadas como entrada para cada inferenciador foi realizada por meio do estudo de análise de sensibilidade e pela avaliação da covariância cruzada ($\text{Cov}_{x,y}$) entre as variáveis de entrada do reator e a variável inferida, e essa foi calculada pela Equação 124.

$$\text{Cov}_{x,y}(\delta) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N [(x^2(k) - \bar{x}^2) \cdot (y^2(k - \delta) - \bar{y}^2)] \quad (124)$$

Em que:

- N é o número de elementos do vetor
- δ é o número de atrasos do sinal
- x e \bar{x} são respectivamente o vetor de entrada e seu valor médio
- y e \bar{y} são respectivamente o vetor de saída e seu valor médio

Os dados utilizados na elaboração dos inferenciadores foram gerados a partir do modelo matemático desenvolvido neste trabalho. De modo que a capacidade de predição do inferenciador está relacionado ao estudo de identificação da dinâmica do reator.

Nesse estudo foram gerados sinais randômicos na entrada do processo com magnitudes variando entre 5 e 20%. Afim de obter-se uma dinâmica mais nítida em relação a cada uma das entradas, estas foram perturbadas cada uma por vez.

O intervalo de tempo no qual a magnitude dos sinais de entrada foi modificado, também chamado de tempo de comutação do sinal, assim como o tempo de amostragem foram determinados a partir da constante de tempo do processo. As constantes de tempo para a concentração de NO e SO₃ na saída do reator em relação as entradas do processo foram obtidas através do método da curva de resposta.

Zanata (2005) utiliza o tempo de amostragem igual a um décimo da menor constante de tempo do processo, já o tempo de comutação é igual a três vezes o valor do período de amostragem. Entretanto, apenas a constante de tempo utilizada seguiu a mesma metodologia aplicada por Zanata, o tempo de comutação utilizado foi igual a sete vezes o período de amostragem. Esta mudança no tempo de comutação foi necessária, pois com tempos de comutação menores os inferenciadores não foram capazes de prever bem a dinâmica do processo.

4.5.1 Treinamento dos inferenciadores

Afim de melhorar a capacidade dos inferenciadores de prever a dinâmica das concentrações de saída do reator, foram utilizados como entrada para o inferenciador, além das medidas do processo no instante de amostragem t , medidas com atraso. Desta forma foram gerados três conjuntos de dados para treinamento das redes neurais e SVM, os quais são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25: Dados utilizados como entrada na inferência.

Rede neural	SVM	Dados para treinamento
REDE 01	SVM 01	Dados no instante t : $u(t)$
REDE 02	SVM 02	Dados no instante t até $t-5$: $u(t), u(t-1), \dots, u(t-5)$
REDE 03	SVM 03	Dados no instante t até $t-n$: $u(t), u(t-1), \dots, u(t-n)$

4.5.2 Treinamento da rede neural

As redes neurais foram treinadas e simuladas no software Matlab®. A rede implementada foi uma rede *feedforward* de múltiplas camadas, que utilizou como algoritmo de treinamento Levenberg-Marquardt.

A escolha da melhor topologia é um fator de grande relevância no projeto de uma rede neural por estar diretamente relacionada à qualidade da estimativa realizada pela rede neural. Sendo assim, a melhor topologia foi obtida através do Software AV Analisador Virtual, que atribui diferentes topologias para a rede e avalia seu desempenho a partir do erro quadrático médio durante o treinamento da rede. As funções de ativação utilizadas no estudo foram as seguintes: sigmoidal e tangente hiperbólica. Estas foram escolhidas por serem não lineares, o que melhora o desempenho da rede na inferência de processos não lineares.

Foram avaliadas redes neurais com uma camada interna com o número de neurônios dessa camada variando no intervalo entre 10 e 25 neurônios.

4.5.3 Treinamento da máquina de vetor de suporte

As máquinas de vetor de suporte foram treinadas e simuladas no Software Matlab®, através da Biblioteca LIBSVM. Esta foi escrita em C++, e permite o uso de

máquinas de vetor de suporte tanto para a classificação como para a regressão, mais detalhes sobre LIBSVM, pode ser visto em Chang e Lin (2013).

Para o treinamento e a simulação utilizou-se as funções *svmtrain* e *svmpredict* contidas na Biblioteca LIBSVM. A função para representar o *Kernel* foi a função de base radial gaussiana. Na etapa de treinamento foram especificados os valores dos seguintes parâmetros necessários para se obter o modelo SVM:

- Parâmetro C ;
- Parâmetro $\gamma = 1/\sigma^2$ da função de base radial gaussiana, Equação 69.

Determinou-se como função para o núcleo do produto interno a função de base radial. Segundo Chang e Lin (2013), esta função permite o mapeamento de dados não lineares, e poucos parâmetros precisam ser definidos durante o treinamento, como por exemplo, C e γ . Ademais, a função de base radial gaussiana tem como característica pouca dificuldade numérica, pois está limitada entre 0 e 1.

Os valores de C e γ foram selecionados através de algoritmos genéticos, neste estudo o número máximo de gerações foi igual a 100 e o número de indivíduos por geração foi igual a 60. O conjunto de dados utilizados para treinamento foi dividido em duas partes, sendo 80 % utilizados para o aprendizado e a outra parte para a validação. De modo que os valores de C e γ que geraram um modelo com menor erro durante a validação e aprendizado, sejam os escolhidos para compor o modelo de regressão da SVM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo mostra os resultados obtidos na modelagem matemática e simulação do reator de uma unidade SNOX®. Os resultados estão divididos em 5 tópicos que mostram os experimentos computacionais realizados no trabalho.

Os dois primeiros tópicos abordam os resultados obtidos na validação dos modelos matemáticos de cada leito catalítico que compõem o reator de abatimento de emissões atmosféricas. O primeiro leito catalítico, leito RCS, será nomeado como leito 1 e o leito de oxidação do SO₂ como leito 2. Após a validação do modelo matemático dos dois leitos catalíticos, estes foram acoplados em um código computacional, de modo que as variáveis de saída do leito 1 serão as entradas do leito 2.

O quarto tópico deste capítulo mostra os resultados da análise de sensibilidade para o reator SNOX®. E o último tópico mostra os resultados obtidos durante o treinamento e simulação dos inferenciadores.

5.1 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO RCS

A Figura 24 mostra o resultado da simulação realizada para validar o modelo matemático no leito RCS, que foi alimentado inicialmente com uma quantidade de amônia correspondente ao valor de $\alpha_{NH_3/NO}$ igual 0,6, 0,8 e 1, em $t = 500\text{ s}$ a alimentação de amônia torna-se igual a zero. Sob estas condições, as conversões máximas do NO na saída do leito, para valores de $\alpha_{NH_3/NO}$ iguais a 0,6, 0,8 e 1, foram, respectivamente, 43,75%, 58,57%, 68,39%. Sendo assim, quanto menor o valor de $\alpha_{NH_3/NO}$ menor é a conversão do NO, já que a quantidade de amônia disponível na alimentação também é menor

A variação em $\alpha_{NH_3/NO}$ implica também na resposta do modelo, tanto na partida do processo como em sua parada, momento que interrompe-se o fornecimento de amônia na entrada. Segundo Tronconi *et al.* (1998), a injeção de

amônia ao sistema torna a resposta mais lenta, deste modo quanto maior o valor de $\alpha_{NH_3/NO}$ mais lenta será a resposta do processo.

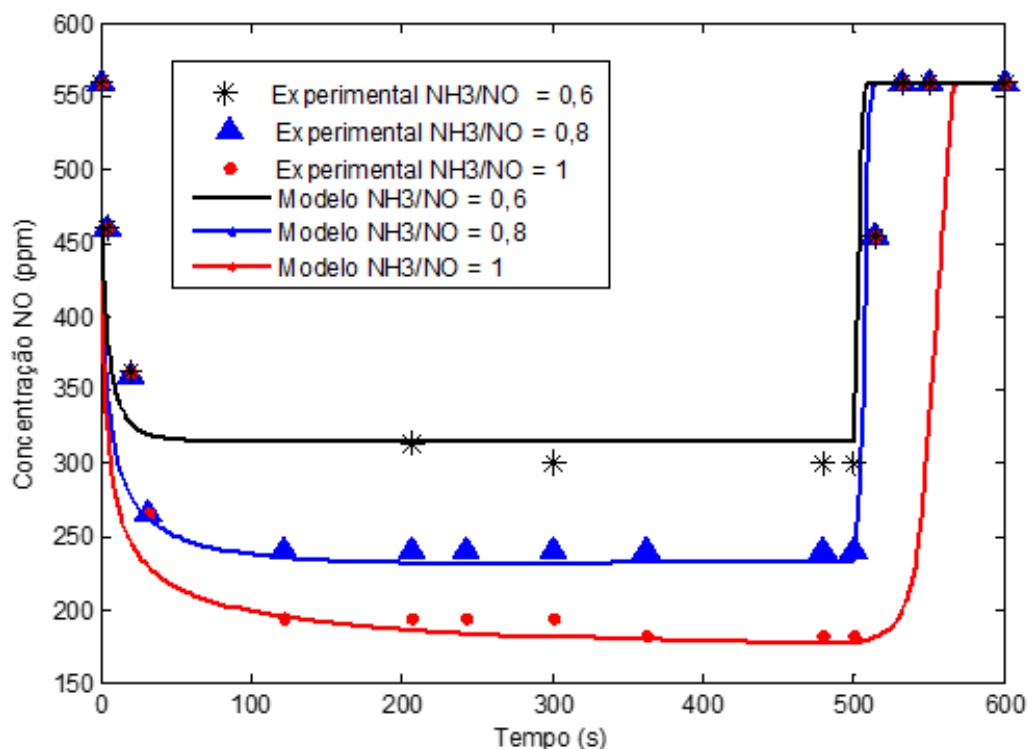


Figura 24: Concentração de NO na saída do leito RCS ao longo do tempo.

A validade do modelo matemático do reator RCS foi aferida através do erro médio quadrático normalizado entre o resultado experimental e o modelo matemático. Verificou-se que para valores de $\alpha_{NH_3/NO} = 0,6$ e $\alpha_{NH_3/NO} = 0,8$ o erro é menor do que para $\alpha_{NH_3/NO} = 1$. Como pode ser visto na Figura 24, para $\alpha_{NH_3/NO} = 1$ a resposta do modelo é mais lenta do que a resposta real, ocasionando o maior erro nessa condição de processo.

Portanto, o modelo matemático desenvolvido é válido para simular a dinâmica do leito RCS do reator SNOX® em condições industriais. No entanto, ressalta-se que na condição de parada do reator o NRMS é igual a 11,88 para $\alpha_{NH_3/NO} = 1$, como pode ser visto na Tabela 26.

Tabela 26: Erro quadrático médio normalizado obtido na validação do modelo.

$\alpha_{NH_3/NO}$	NRMS
0,6	3,00
0,8	2,66
1,0	11,88

O efeito que ($\alpha_{NH_3/NO}$) tem sobre a temperatura de saída do leito RCS é apresentado na Figura 25. Assim como ocorreu com a concentração de NO, o aumento em alfa também tornou a resposta da temperatura mais lenta. Como pode ser observado na Figura 25, quanto maior o valor de $\alpha_{NH_3/NO}$ maior é o incremento de temperatura na saída do leito, pois a reação DeNO_x é exotérmica.

Nas condições experimentais mostradas na Tabela 10, avaliou-se a concentração de NO no leito catalítico ao longo do tempo no leito RCS para $\alpha_{NH_3/NO} = 1$ (Figura 26). Nesta, observa-se a diminuição da concentração do NO ao longo do leito devido sua reação com a amônia. Com isso, a quantidade de amônia adsorvida na superfície catalítica (Figura 27) também diminui, o que está de acordo com o resultado apresentado por Tronconi *et al.* (1998).

A Figura 28 mostra o fator de efetividade da reação de redução do NO. Nesta observa-se que o valor do fator de efetividade é maior na saída do que na entrada do reator, pois a medida que os reagentes são consumidos no leito catalítico, o efeito da difusividade no poro catalítico sobre a reação química torna-se menor. Como pode ser visto na Equação 81, o módulo de Thiele para reação de redução do NO depende da superfície catalítica coberta pela amônia, à medida que esta diminui o módulo de Thiele também diminui e o fator de efetividade da reação aumenta.

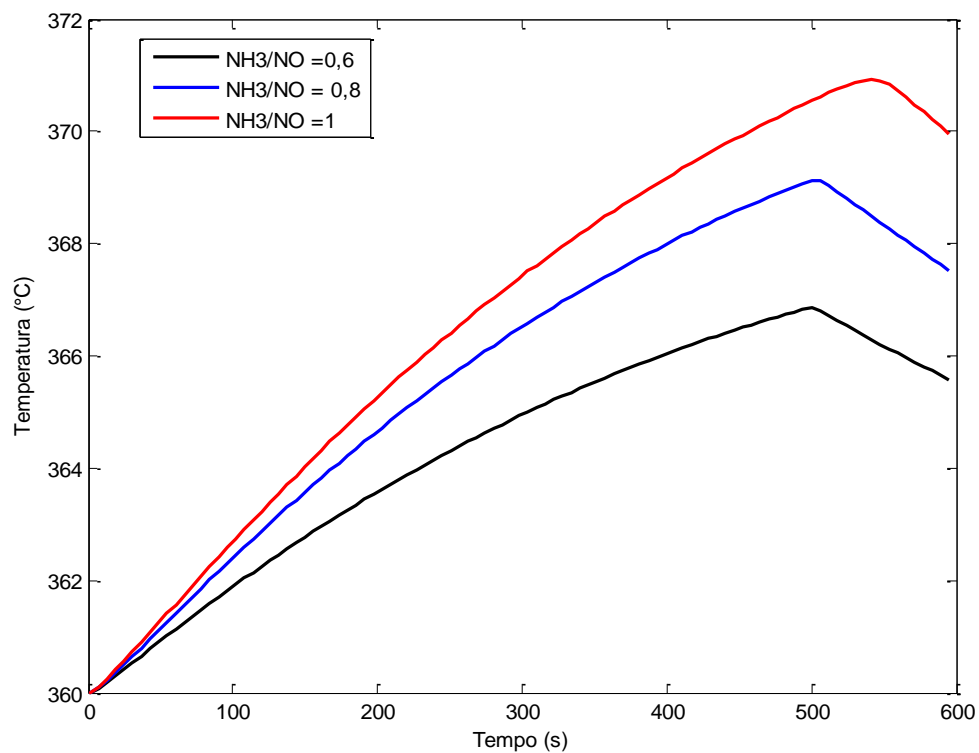


Figura 25: Temperatura na saída do leito RCS ao longo do tempo.

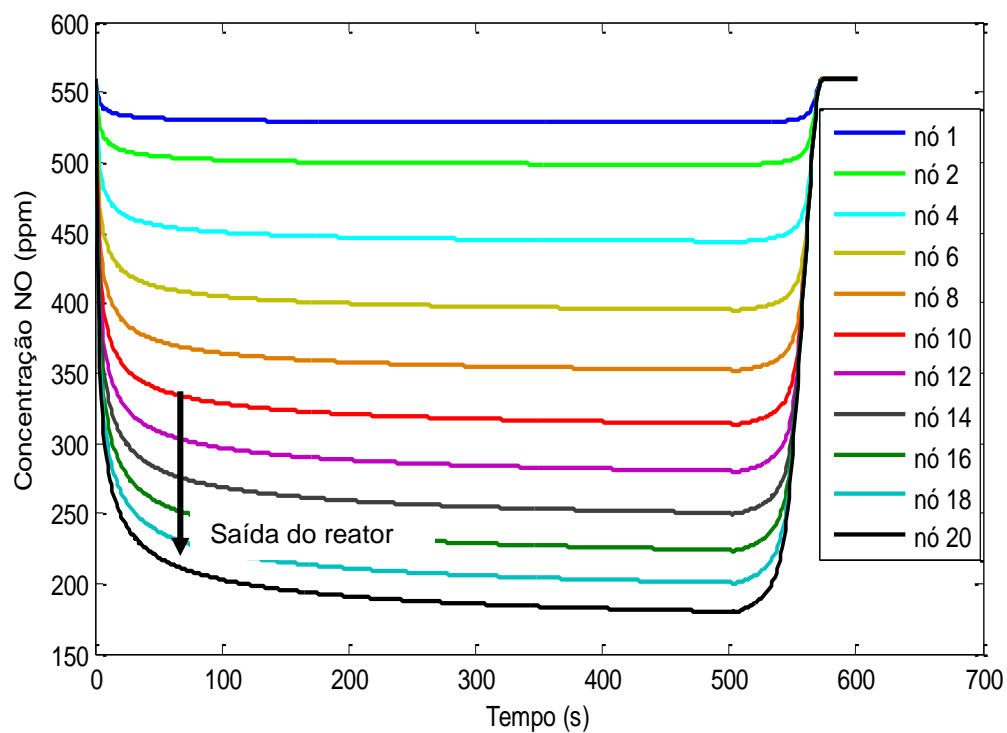


Figura 26: Concentração de NO no leito RCS, ao longo do tempo, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

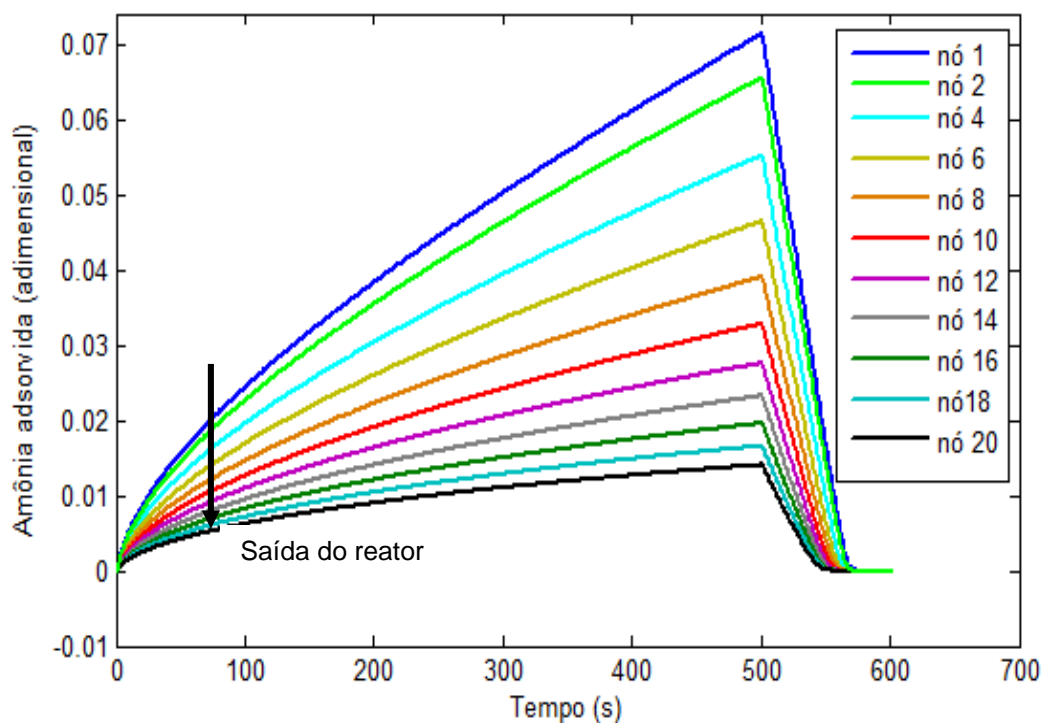


Figura 27: Superfície coberta por amônia no leito RCS, ao longo do tempo, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

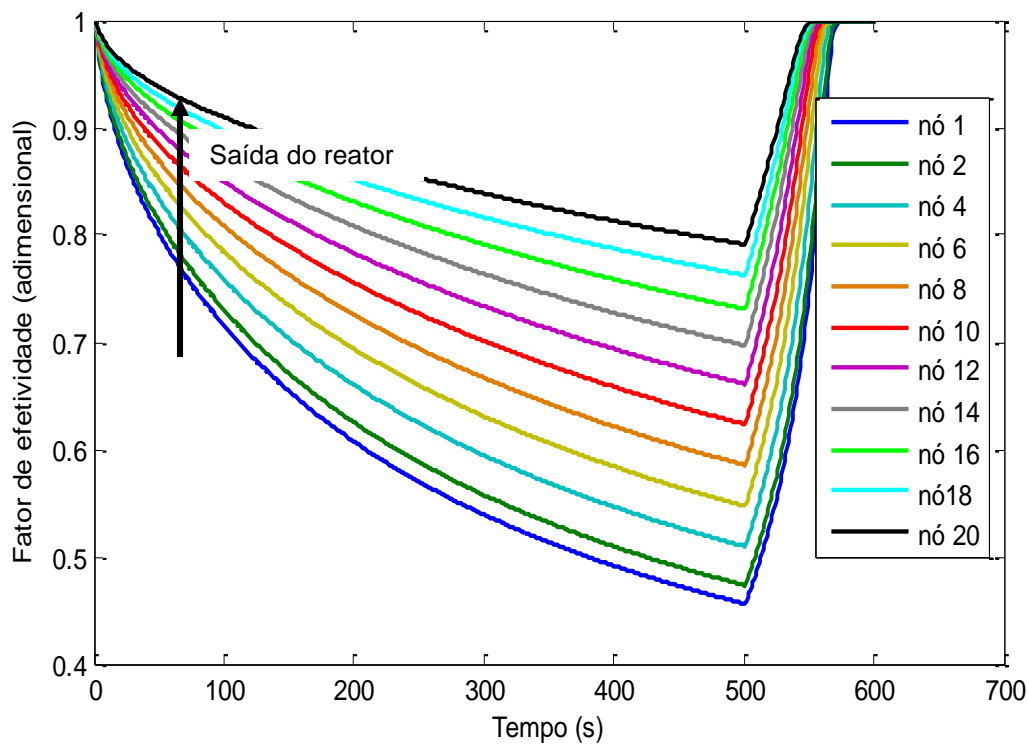


Figura 28: Fator de efetividade para reação de redução do NO no leito RCS ao longo do tempo, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

Também verificou-se a concentração de SO_3 ao longo do tempo no leito RCS (Figura 29). Nesta observa-se que a concentração de SO_3 aumenta ao longo do leito, e quando a injeção de amônia no leito é interrompida, no tempo igual a 500s, a concentração de SO_3 cai abruptamente, e em seguida sobe para valores bem acima daqueles verificados antes da interrupção no fornecimento de amônia. Isto ocorre devido a competição entre o NH_3 e o SO_3 pelos sítios catalíticos, que deixa de existir na ausência de amônia no leito. Esse resultado está de acordo com o mecanismo cinético proposto para essa reação por Tronconi *et al.* (1999).

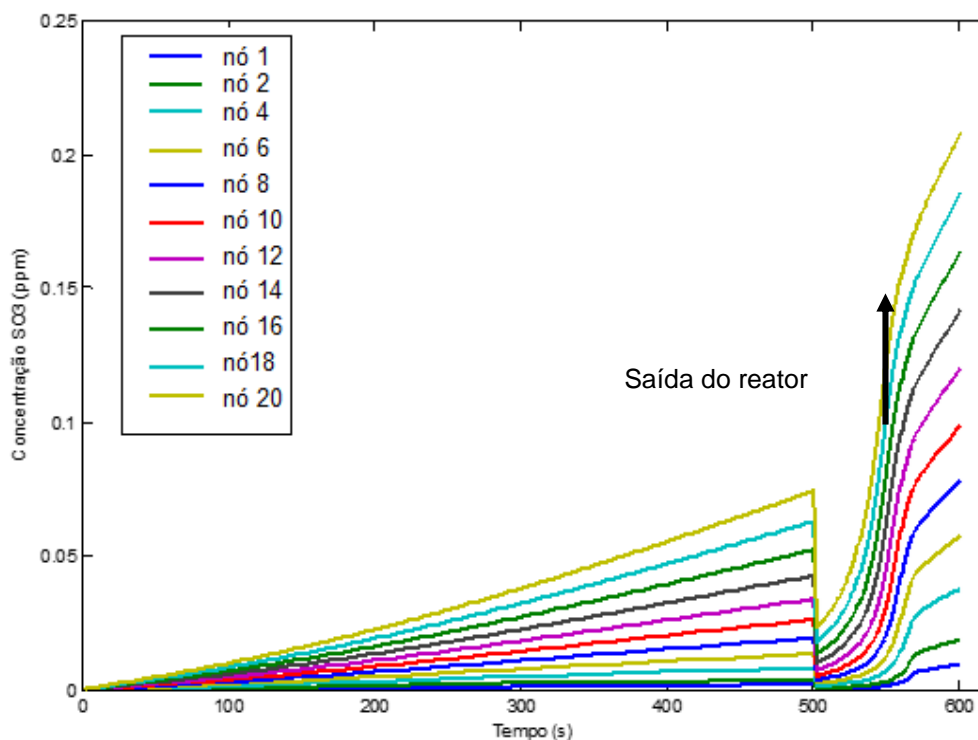


Figura 29: Concentração de SO_3 no leito RCS, ao longo do tempo, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

A não injeção de amônia no leito catalítico ocasionou a interrupção na reação DeNOx, no entanto verificou-se que a concentração de SO_3 aumenta na ausência de amônia. Para estudar melhor o comportamento da concentração de SO_3 ao longo do leito RCS, simulou-se o modelo matemático nas condições da Tabela 17. O tempo de simulação foi de cinco horas sem interrupção na injeção de amônia na entrada do reator, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

O perfil de concentração do SO_3 na fase gasosa está relacionado a superfície catalítica coberta pelo SO_3 ($\bar{\theta}_{\text{SO}_3}$), e a concentração de NH_3 na fase sólida, Equações 25 e 26. Verifica-se na Figura 30 que a concentração de SO_3 atinge seu valor máximo no leito após uma hora de simulação, e em seguida essa concentração cai lentamente até valores próximos a zero. A concentração máxima de SO_3 é obtida na saída do leito, pois esta é a região com maiores valores para $\bar{\theta}_{\text{SO}_3}$ (Figura 31), esta variável tem efeito promotor sobre a reação de dessorção do SO_3 . O instante em que a concentração de SO_3 na saída do leito começa a diminuir é o mesmo instante em que a concentração de amônia na superfície sólida aumenta como pode ser visto na Figura 32, isto comprova o efeito inibidor que a amônia exerce sobre a reação de oxidação do SO_2 .

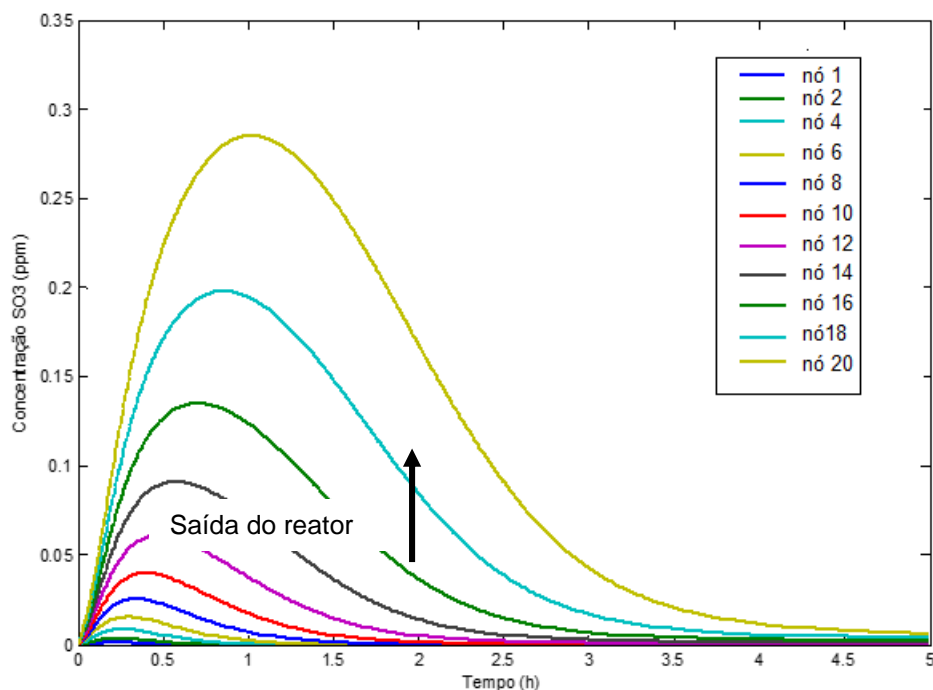


Figura 30: Concentração de SO_3 no leito RCS, durante 5 horas de simulação, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

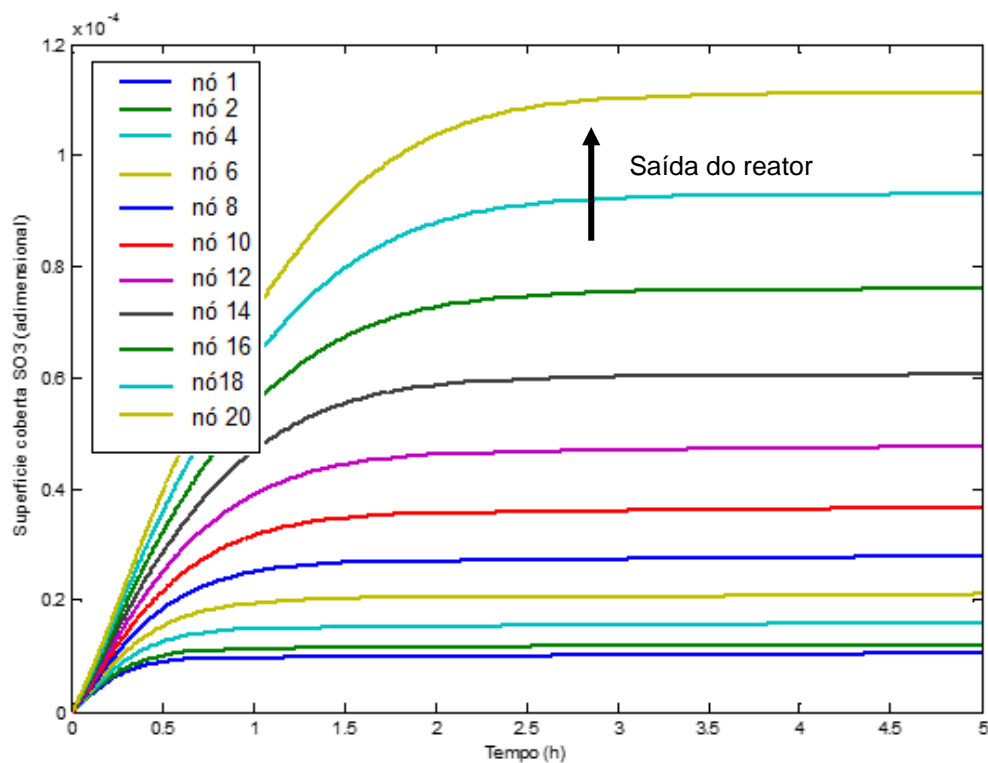


Figura 31: Superfície catalítica coberta pelo SO_3 no leito RCS, durante 5 horas de simulação, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

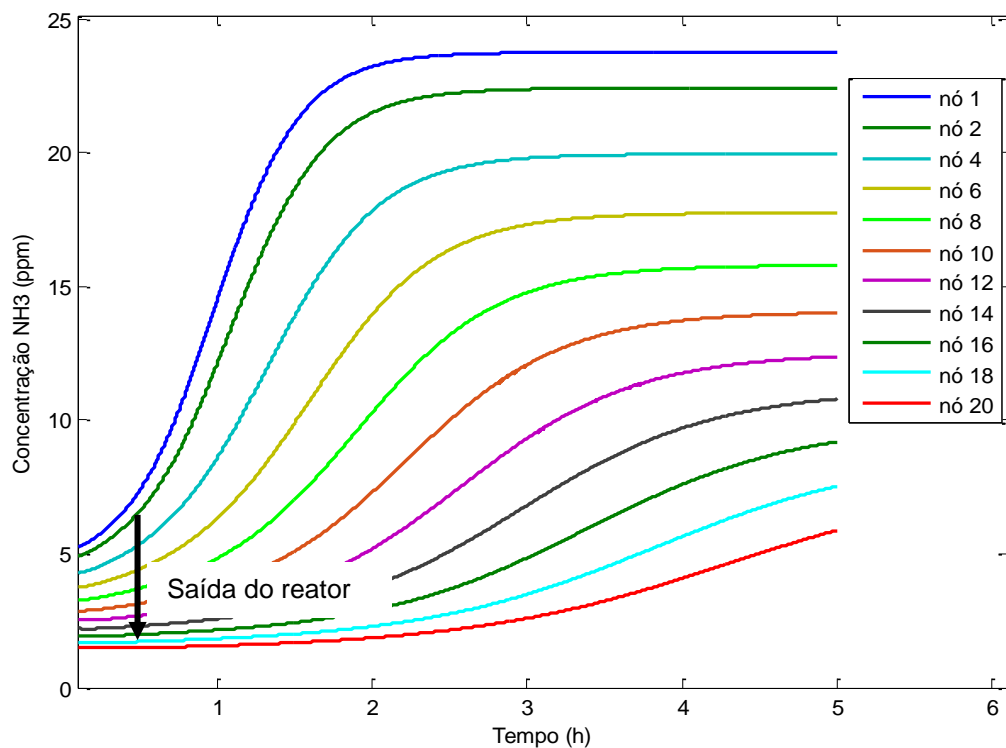


Figura 32: Concentração de amônia na fase sólida no reator RCS, durante 5 horas de simulação, para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$.

5.2 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO LEITO DE OXIDAÇÃO DO SO₂

Para a validação do leito de oxidação do SO₂, utilizou-se na simulação as condições operacionais mostradas na Tabela 18. Sob estas condições de entrada, foi obtido o perfil de temperatura na saída deste leito Figura 33. A partir destes resultados, determinou-se o erro entre a temperatura de saída obtida pelo modelo matemático para o leito de oxidação, T= 535°C, e a temperatura de saída do leito de oxidação relatada por Almqvist *et al.* (2008), T=547°C. O erro calculado foi de 2,2% para saída do modelo do leito de oxidação do SO₂, elaborado no presente trabalho. Sendo assim, esse modelo é válido para simular a dinâmica do leito de oxidação do SO₂ que compõe o reator SNOX[®].

Para as mesmas condições utilizadas na validação do modelo foram obtidos os perfis de concentração do SO₃ e SO₂ ao longo do reator e do tempo, Figura 34 e Figura 35, respectivamente. Verificou-se que a maior parte do SO₂ contido na alimentação é convertida nos instantes iniciais da simulação, portanto, a reação de oxidação do SO₂ é uma reação rápida, estando este resultado de acordo com Almqvist *et al.* (2008).

Na Figura 36, apresenta-se a variação da taxa de reação ao longo do tempo e comprimento do reator. Ao analisar o comportamento da taxa de reação ao longo do leito, observa-se que esta é maior próximo a entrada do leito e diminui até alcançar seu valor mínimo na saída. Como a reação de oxidação do SO₂ é reversível (Equação 92) para baixas concentrações de SO₃, a taxa de reação alcança seu valor máximo, pois o termo da reação que representa a reação inversa ($P_{SO_3} / K_p P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}$) assume valores desprezíveis. No entanto, o aumento da concentração de SO₃ aumenta o efeito inibidor da reação inversa, consequentemente ocorre redução no valor da taxa de reação de oxidação.

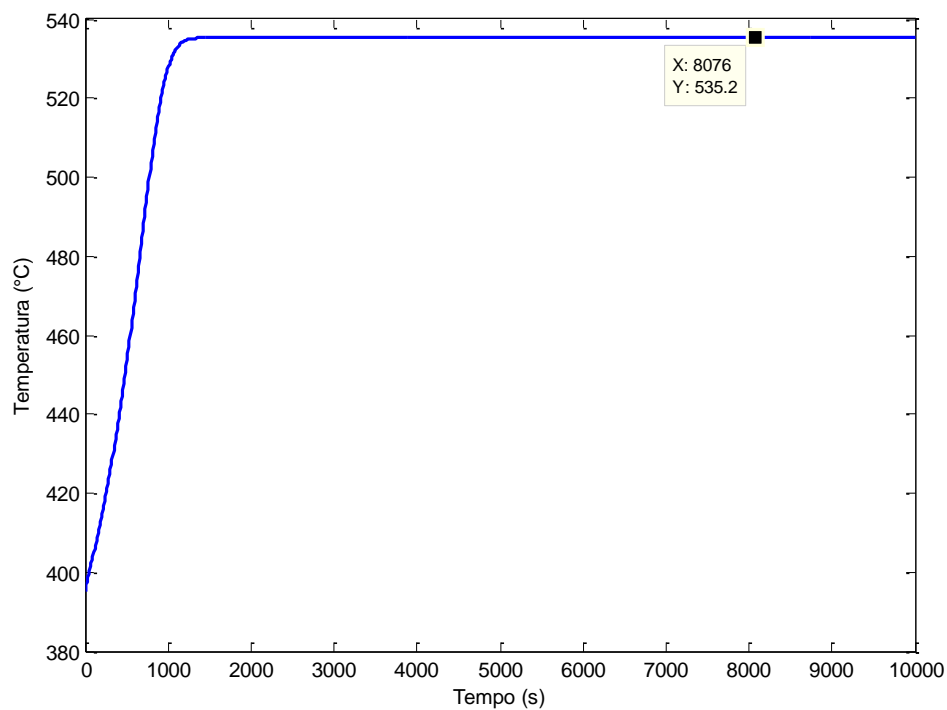


Figura 33: Perfil de temperatura na fase gasosa no leito de oxidação do SO_2 .

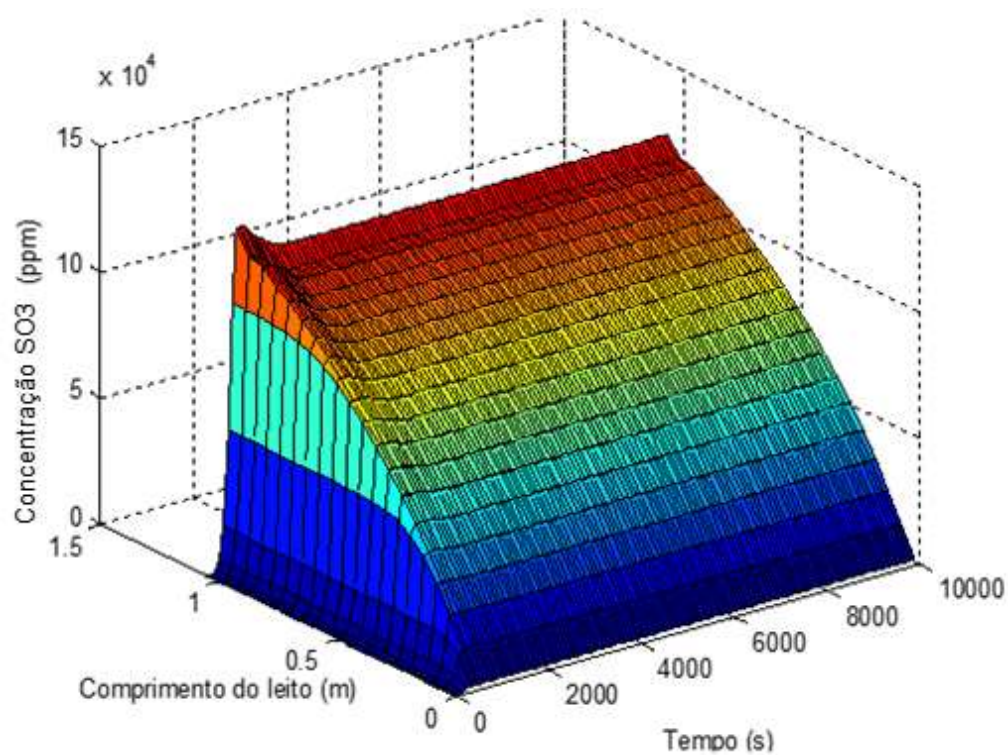


Figura 34: Perfil de concentração do SO_3 ao longo do espaço, e ao longo do tempo no leito de oxidação do SO_2 .

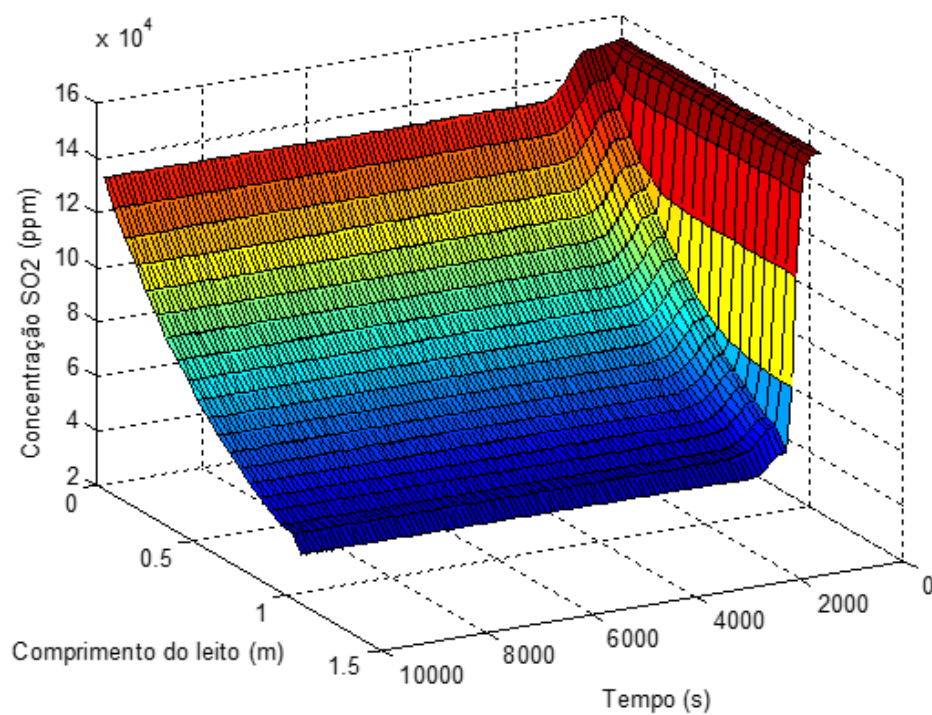


Figura 35: Perfil de concentração do SO_2 ao longo do espaço, e ao longo do tempo no leito de oxidação do SO_2 .

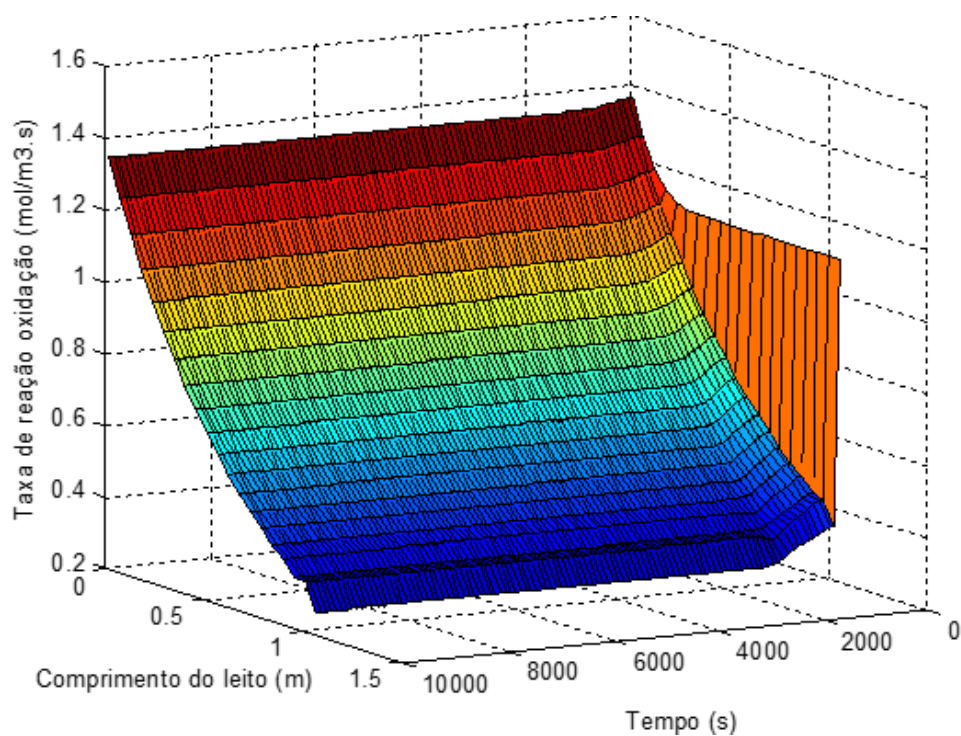


Figura 36: Taxa de reação de oxidação do SO_2 ao longo do espaço, e ao longo do tempo no leito de oxidação do SO_2 .

5.3 MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO REATOR SNOX®

Este tópico apresenta os resultados da simulação computacional do reator de abatimento de emissões atmosféricas. Apesar do tempo total de simulação ter sido de 25 horas, optou-se por plotar os perfis de temperatura e concentração naqueles intervalos de tempo em que a variação desses perfis é mais relevante.

A Figura 37 apresenta o perfil de temperatura na fase gás no primeiro leito do reator SNOX®, leito RCS. Observa-se que ocorre aumento na temperatura do leito, devido ao caráter exotérmico da reação de redução do NO_x. A temperatura nesse leito saiu de seu valor inicial 395°C para 404°C, uma variação de temperatura ao longo do leito de 9°C. Esta variação é menor do que a variação de temperatura obtida durante validação do leito RCS, que foi de 11°C. No entanto, o teor de NO_x na entrada do leito SNOX® foi 239 ppm, inferior ao teor de NO utilizado na validação do leito, 560 ppm. Na Figura 36, observa-se ainda que após 1 hora de simulação a temperatura na saída do leito torna-se constante.

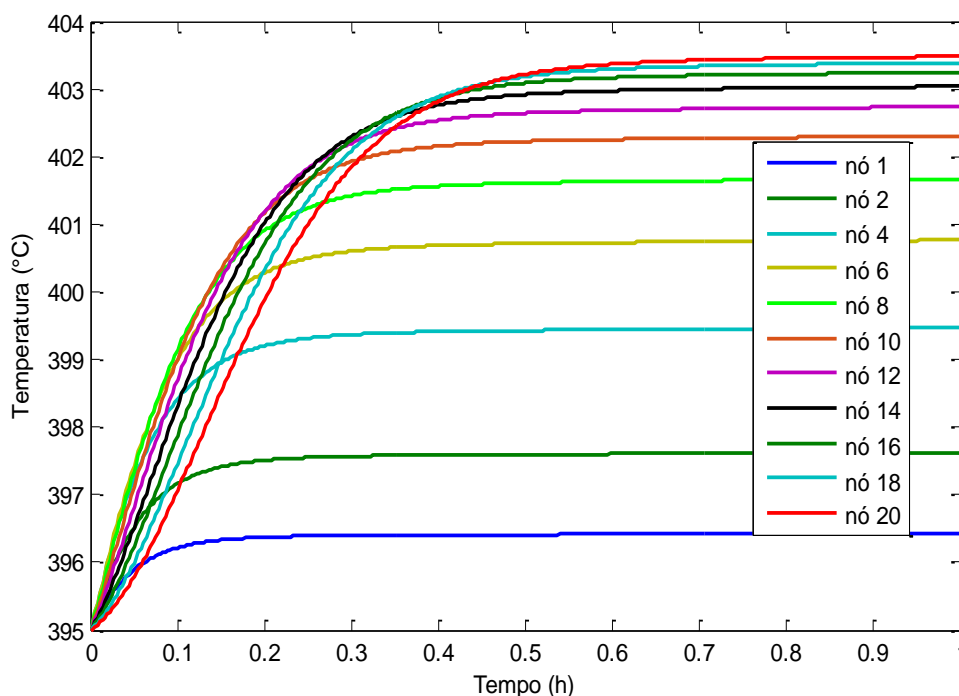


Figura 37: Perfil de temperatura na fase gasosa no leito 1 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

O perfil de temperatura ao longo do tempo em vários pontos do segundo leito do reator SNOX®, leito de oxidação do SO₂, é apresentado na Figura 38. Nesta observa-se que a temperatura ao longo do leito aumentou aproximadamente 14°C. Esta variação de temperatura foi inferior a obtida na validação do leito de oxidação, 140 °C. Entretanto, a fração molar inicial do SO₂ na validação do leito de oxidação, 0,0687, foi maior que a fração molar inicial utilizada na simulação do reator SNOX®, 0,002. A menor fração de SO₂ na alimentação conduz a uma menor taxa de reação, consequentemente, por causa do caráter exotérmico da reação, há menor elevação na temperatura ao longo do leito.

A temperatura de saída do reator SNOX® foi 409°C. Este valor está de acordo com a temperatura de saída do reator SNOX® mostrada em Polk (2013), que foi de 410°C, para uma fração de SO₂ na alimentação do reator entre 0,2% e 0,4%.

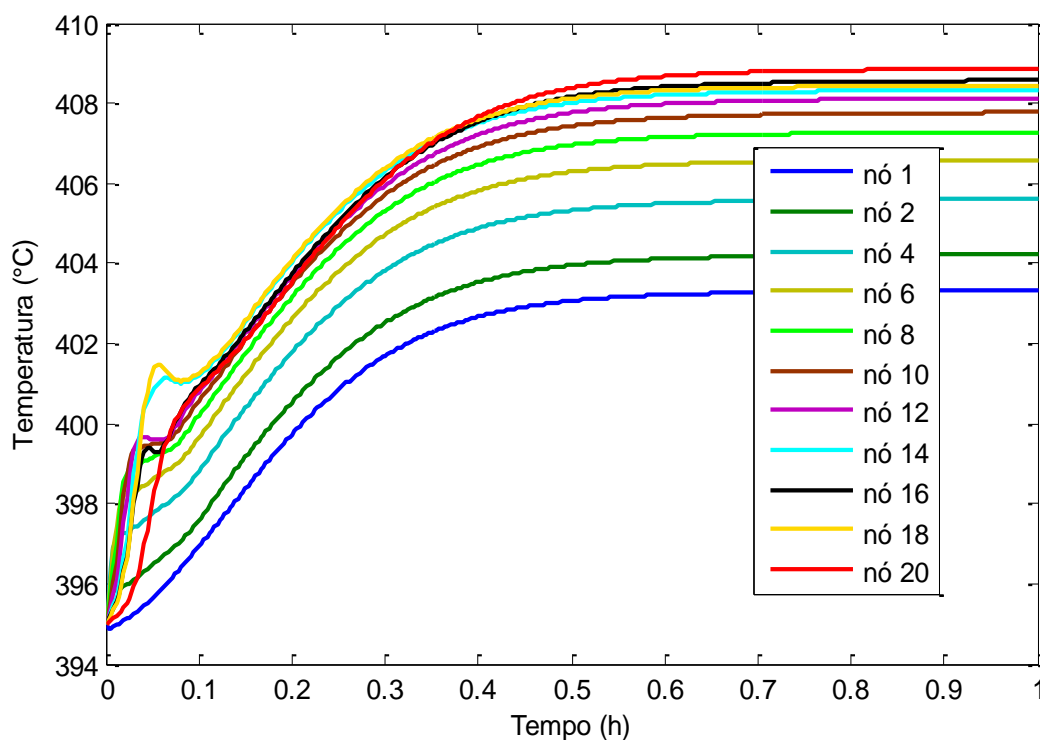


Figura 38: Perfil de temperatura na fase gasosa no leito 2 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

O perfil de concentração do NO ao longo do tempo em vários pontos do primeiro leito do reator SNOX[®] pode ser visto na Figura 39. Segundo Tronconi *et al.* (1998), o NO é fracamente adsorvido pelo catalisador, com isso a reação de redução é rápida ocasionando a rápida diminuição na concentração do NO na saída do leito. Portanto, A concentração de NO é reduzida ao longo do leito até alcançar o estado estacionário em menos de uma hora. A partir desse instante a concentração de NO na saída do leito é 14,8 mg.(Nm)⁻³, o que corresponde a uma conversão do NO próxima a 97%. Caso a entrada do reator SNOX[®] fosse alimentado apenas com gases oriundos de caldeiras queimando gás de refinaria, a concentração desse efluente estaria de acordo com o estabelecido pela resolução CONAMA 382.

O comportamento da taxa de reação de redução do NO_x no primeiro leito do reator SNOX[®] ao longo do tempo pode ser observado na Figura 40. De acordo com esta Figura, a taxa de redução do NO_x atinge seu valor máximo na entrada do leito, aproximadamente 0,12 mol.m⁻³.s⁻¹, e diminui ao longo do leito até alcançar seu valor mínimo na saída, 0,004 mol.m⁻³.s⁻¹. Sendo assim, a medida que a concentração de NO e o valor da superfície catalítica coberta pela amônia diminuem, a taxa da reação DeNO_x também irá diminuir, pois a taxa de reação é diretamente proporcional a essas variáveis (Equação 79). Embora, o fator de efetividade também seja proporcional a taxa de reação e este tem seu valor máximo na saída, verifica-se que o valor da taxa de reação na saída do leito sofre pouca influência do fator de efetividade.

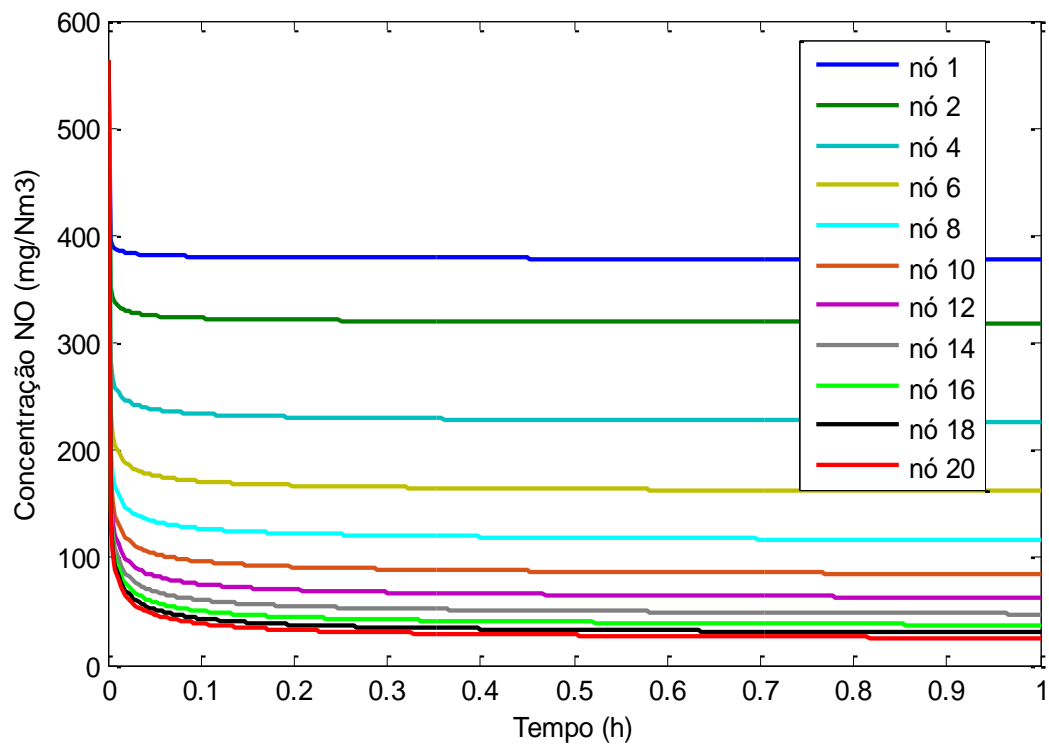


Figura 39: Perfil de Concentração NO na fase gasosa no leito 1 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

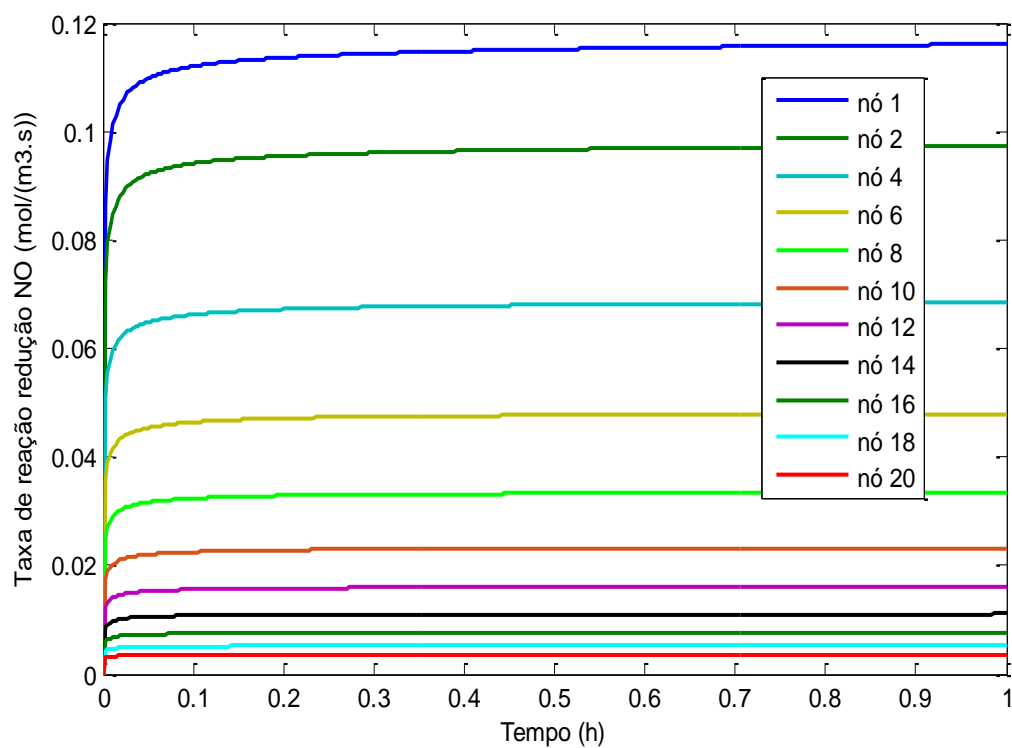


Figura 40: Taxa de reação do NO no leito 1 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

A Figura 41 mostra o perfil de concentração de amônia ao longo do tempo em diferentes pontos do primeiro leito do reator SNOX®. Observa-se que na entrada do leito a concentração de amônia diminui rapidamente e permanece praticamente constante ao longo do tempo nessa região. Este resultado está de acordo com Lietti *et al.* (2000), que mostraram que nos instantes iniciais, durante a partida do leito, ocorre a competição pela amônia entre a reação de redução do NO_x e a adsorção no leito. Isto ocasiona esse comportamento da concentração de amônia na entrada do reator.

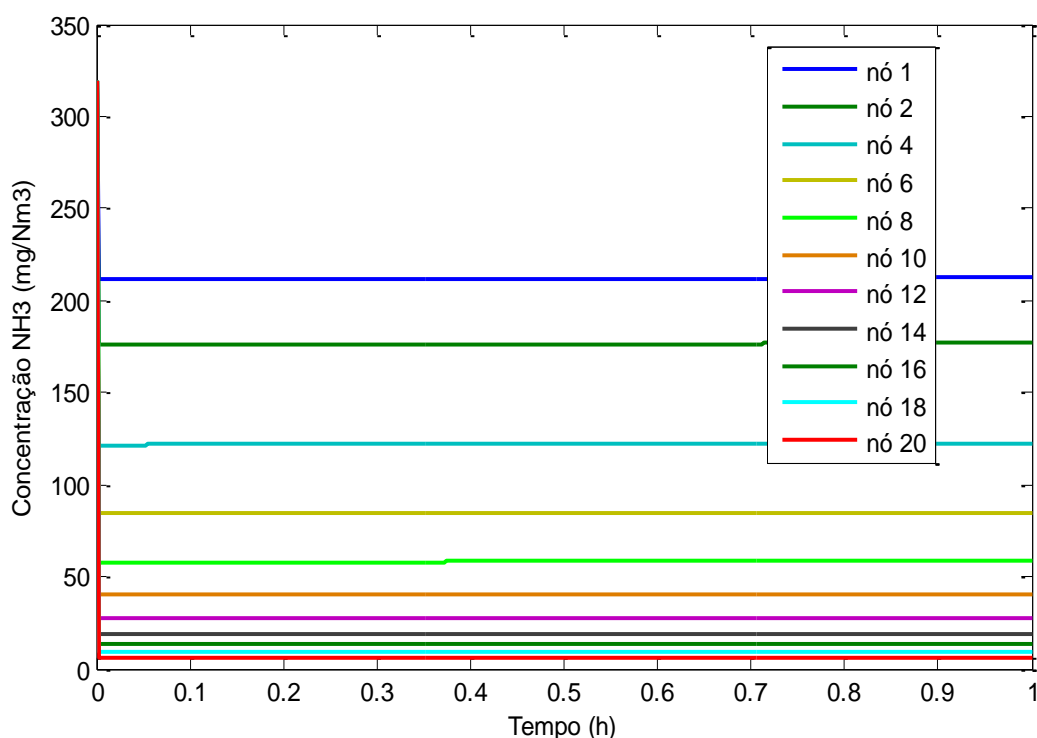


Figura 41: Perfil de Concentração NH₃ na fase gasosa no leito 1 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

A superfície catalítica coberta pela amônia ($\bar{\theta}_{NH_3}$) ao longo do tempo em diferentes pontos do leito é mostrada na Figura 42. Nesta, observa-se que nos instantes iniciais $\bar{\theta}_{NH_3}$ é igual a zero em todo o leito catalítico e aumenta na entrada do leito até atingir o seu valor máximo, 0,23. Este comportamento é similar ao verificado durante a validação do modelo matemático do leito. No entanto, a superfície catalítica coberta na entrada do leito obtida na validação foi menor,

0,07, pois o intervalo de tempo simulado na validação não foi suficiente para alcançar a saturação de amônia no leito.

Também pode ser visto na Figura 42, que $\bar{\theta}_{NH_3}$ na saída do leito é igual a zero nas primeiras horas de simulação e só após cinco horas de simulação o valor de $\bar{\theta}_{NH_3}$ na saída do leito começa a aumentar. Este resultado está de acordo com o efeito competitivo entre a reação de adsorção da amônia e a reação de redução do NO mostrado em Lietti *et al.* (2000), já que o aumento em $\bar{\theta}_{NH_3}$ ocorre após a concentração de NO na saída do leito atingir o estado estacionário.

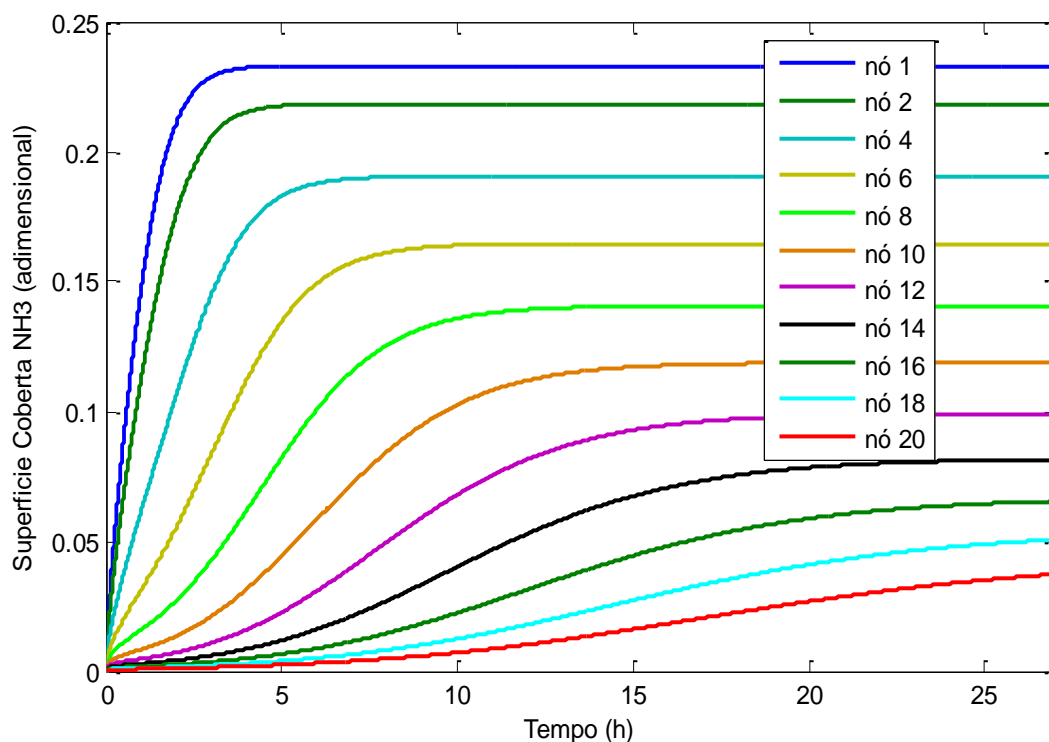


Figura 42: Superfície catalítica coberta pelo NH_3 no leito 1 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

A Figura 43 apresenta o perfil de concentração do SO_3 ao longo do tempo em diferentes pontos do primeiro leito do reator SNOX®. Verifica-se que a concentração máxima do SO_3 , $287 \text{ mg.}(\text{Nm})^{-3}$, foi alcançada na saída do leito após três horas de simulação. Como discutido anteriormente, este comportamento

ocorre devido ao efeito competitivo entre a concentração de amônia na superfície catalítica e o SO_3 .

Além disso, observa-se na Figura 43 que, mesmo após 25 horas de simulação, a concentração do SO_3 na superfície catalítica não permanece constante em nenhum ponto do leito, diferentemente daquilo observado com as concentrações de NO e NH_3 . Segundo Lietti *et al.* (2000), isto ocorre pois o acúmulo de gás na superfície catalítica é mais lento para reação de oxidação do que para reação DeNO_x .

Após 25 horas de simulação a concentração do SO_3 na saída do leito foi próxima a $100 \text{ mg} \cdot (\text{Nm})^{-3}$, este valor corresponde a uma conversão de SO_2 próxima a 1%, estando de acordo com o resultado relatado por Forzatti *et al.* (1999).

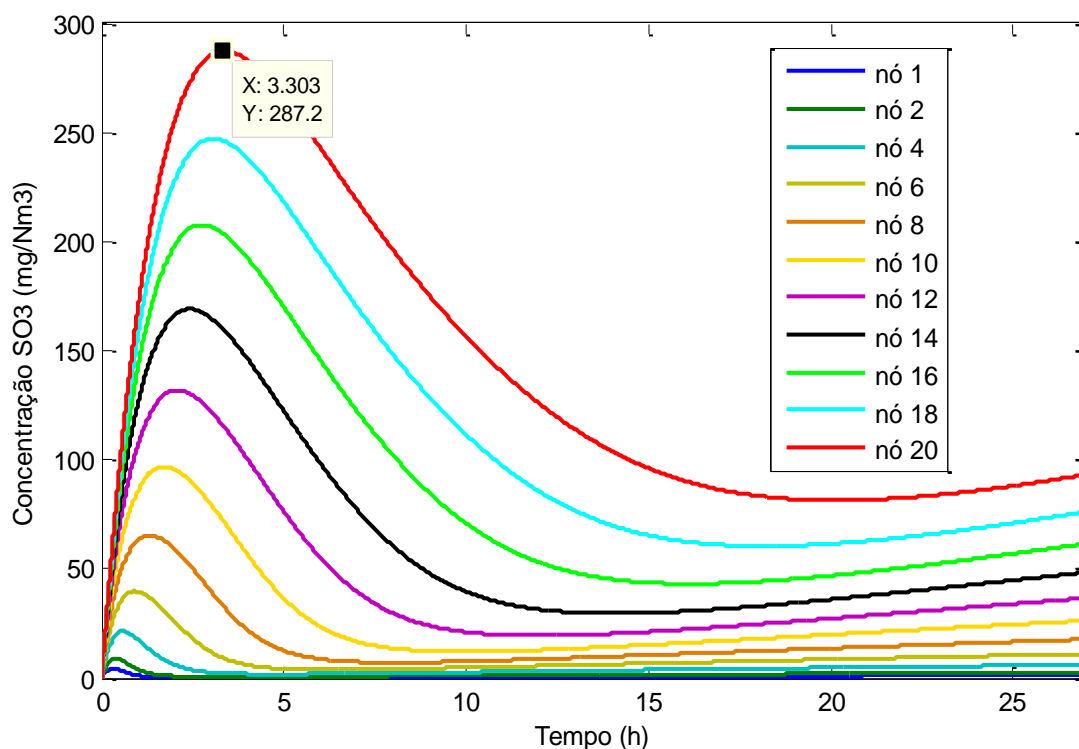


Figura 43: Perfil de concentração SO_3 na fase gasosa no leito 1 do reator $\text{SNOX}^{\text{®}}$, ao longo do tempo.

Observa-se na Figura 44 que a taxa de oxidação do SO_2 na saída do segundo leito do reator $\text{SNOX}^{\text{®}}$ torna-se constante nos instantes iniciais da

simulação. Pois, segundo Almqvist *et al.* (2008), a reação de oxidação neste leito é uma reação rápida, diferente da reação de oxidação do SO_2 no leito RCS que é uma reação lenta (TRONCONI *et al.*, 1999). Verifica-se ainda que assim como na validação do modelo do leito de oxidação, o aumento na concentração do SO_3 na saída do leito ocasionou a diminuição da taxa de reação, pois essa reação é reversível.

A Figura 45 mostra o perfil de concentração do SO_2 ao longo do tempo em diferentes pontos do segundo leito do reator SNOX[®], leito de oxidação do SO_2 . Pode-se observar que, ao contrário do que ocorre no leito primeiro leito do reator SNOX[®], a concentração do SO_2 no segundo leito diminuiu apreciavelmente, saindo de seu valor inicial de entrada de $82000 \text{ mg.}(\text{Nm})^{-3}$ para $278 \text{ mg.}(\text{Nm})^{-3}$, o que corresponde a uma conversão de 96,6% do SO_2 , estando o resultado de acordo com Schoubye e Jensen (2007). Estes mostram que, nas condições operacionais mostradas da Tabela 19, a conversão do SO_2 na saída do reator SNOX[®] é igual a 96,5%.

A Figura 46 mostra o perfil de concentração do SO_3 ao longo do tempo em diferentes pontos do leito de oxidação. Como pode ser observado nesta Figura, a concentração de SO_3 aumenta ao longo do leito, sendo a concentração do SO_3 no estado estacionário próxima a $10000 \text{ mg.}(\text{Nm})^{-3}$.

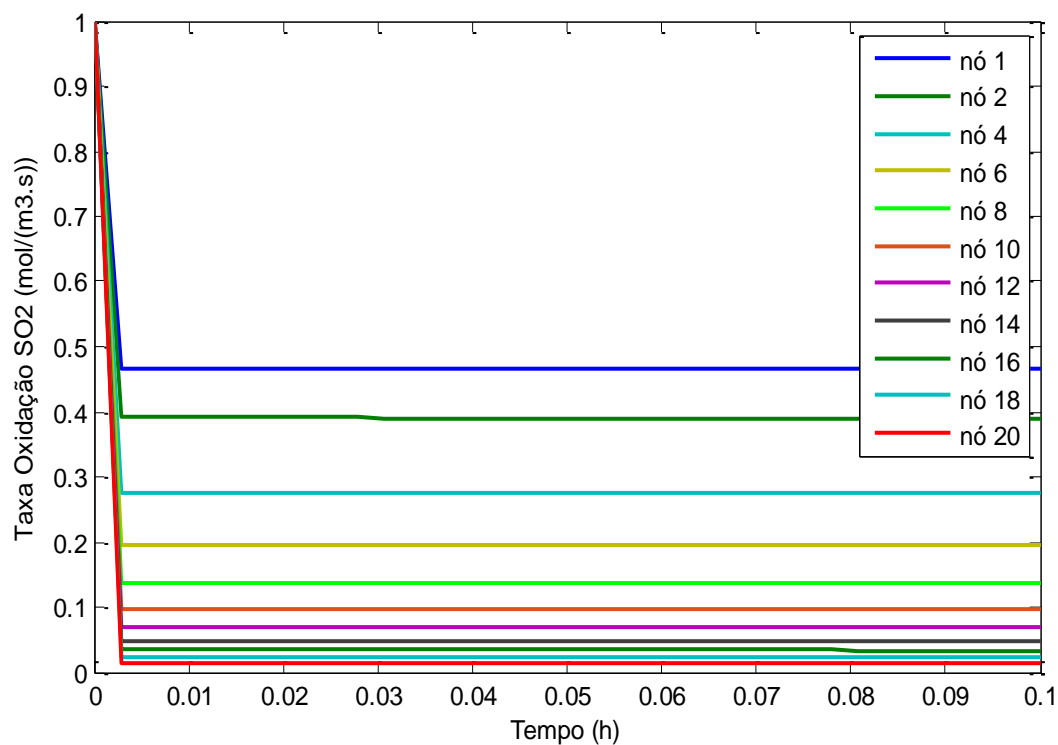


Figura 44: Taxa de reação de oxidação do SO_2 no leito 2 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

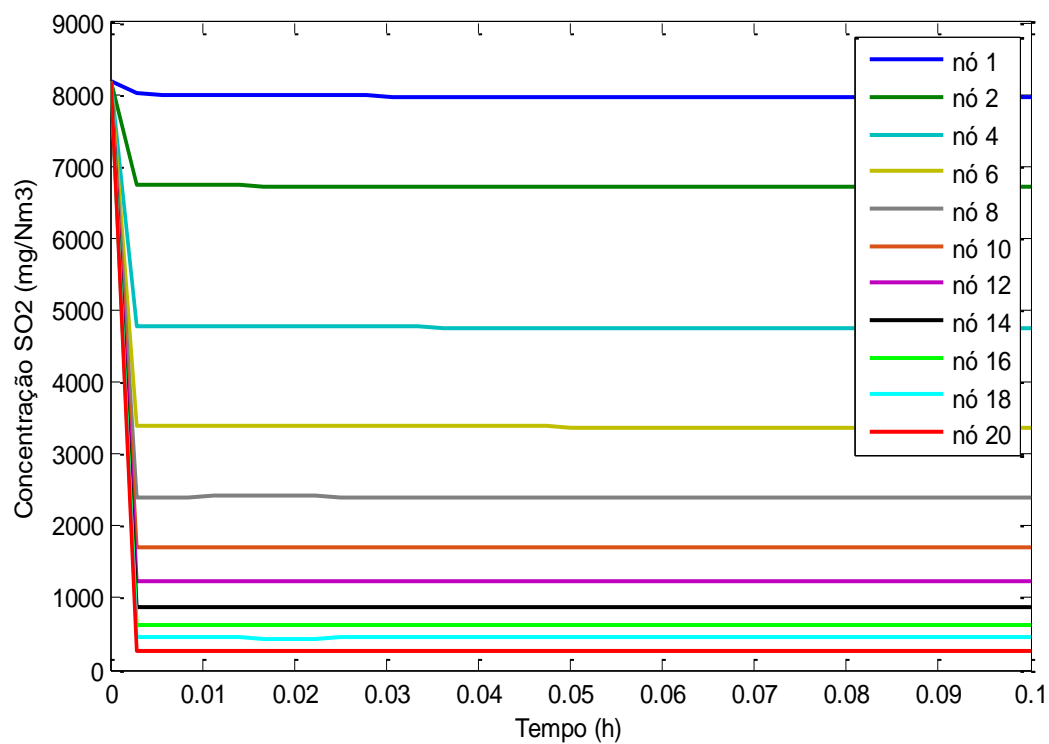


Figura 45: Perfil de concentração SO_2 na fase gasosa no leito 2 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

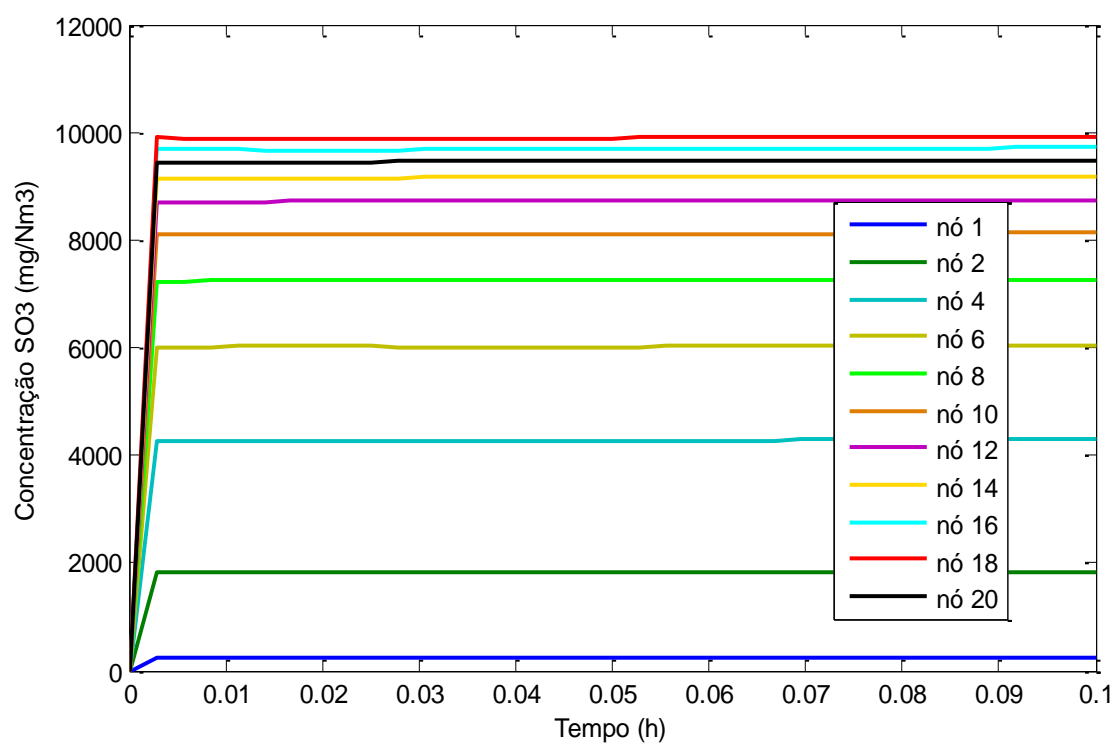


Figura 46: Perfil de concentração SO_3 na fase gasosa no leito 2 do reator SNOX®, ao longo do tempo.

5.4 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

Este tópico apresenta os resultados da análise de sensibilidade do modelo frente a perturbação dos parâmetros. As saídas do modelo analisadas foram a concentração de NO, de NH₃ e de SO₃ na saída do primeiro leito, e as concentrações de SO₂ e de SO₃ na saída do segundo leito catalítico.

O conjunto de dados utilizados para calcular os índices de sensibilidade, cujo total de amostras corresponde a 3000, foi obtido após aproximadamente 108 horas num computador com processador Intel core i7-4510U CPU 2 GHz.

Os índices de sensibilidade de primeira ordem e total foram calculados na saída de cada leito catalítico, e são apresentados por meio de Tabelas. Aqueles índices de sensibilidade de primeira ordem que tiveram maior variação ao longo dos leitos catalíticos tiveram seu comportamento representado por meio de gráficos.

5.4.1 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de NO

A Tabela 27 mostra os índices de sensibilidade de primeira ordem, S^i , e total, S^T , na saída do leito RCS para concentração de NO. Dentre os parâmetros avaliados, os que têm maior influência sobre a concentração de NO na saída do reator são: L_{RCS} , $\alpha_{NH_3/NO}$ e x_{NOppm} .

Dentre estes resultados presumia-se que x_{NOppm} apresentasse maior influência sobre a concentração do NO na saída do leito, uma vez que esta variável determina a concentração de entrada do reagente no processo. Entretanto, a variável que mais afeta a concentração de saída do NO é o comprimento do leito, pois apresenta maior valor de S^i .

Além destes, outros parâmetros também têm o valor de S^i diferente de zero, tais como: Q, T₀ e P. Portanto, estes também afetam o valor da

concentração do NO na saída, embora este efeito seja bem menor do que o apresentado pelas demais variáveis discutidas anteriormente.

A Tabela 27 também mostra que os valores de S^i e S^T calculados para x_{SO_2ppm} são iguais a zero, logo este parâmetro não influencia na concentração de NO na saída do leito RCS. Este resultado está de acordo com o esperado, devido a conversão de SO_2 no leito RCS ser baixa e o leito de oxidação ser o segundo leito do reator.

Tabela 27: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o NO na saída do leito 1.

Parâmetro	S^i_{NO}	S^T_{NO}
Q	0,02	0,02
T_0	0,01	0,02
P	0,01	0,02
x_{NOppm}	0,06	0,09
x_{SO_2ppm}	0,00	0,00
$\alpha_{NH_3/NO}$	0,11	0,14
L_{RCS}	0,75	0,79

A Figura 47 mostra a variação dos índices de sensibilidade de primeira ordem relacionados a concentração de NO, para aqueles parâmetros que tiveram variação no valor de S^i_{NO} mais expressiva ao longo do leito RCS.

Como pode ser visto na Figura 47, na região de entrada do leito a concentração de NO se mostra mais sensível a x_{NOppm} do que na saída, pois a concentração de NO ao longo do reator diminui devido ao seu consumo pela reação de redução. Outro parâmetro que tem sua influência sobre a concentração de NO diminuída ao longo do leito é a pressão.

O parâmetro $\alpha_{NH_3/NO}$ se torna mais influente próximo a saída do leito, já que esta variável está relacionada a quantidade de amônia presente no leito, de modo que quanto maior o valor de $\alpha_{NH_3/NO}$ maior será a quantidade de amônia disponível para reação de redução do NO_x .

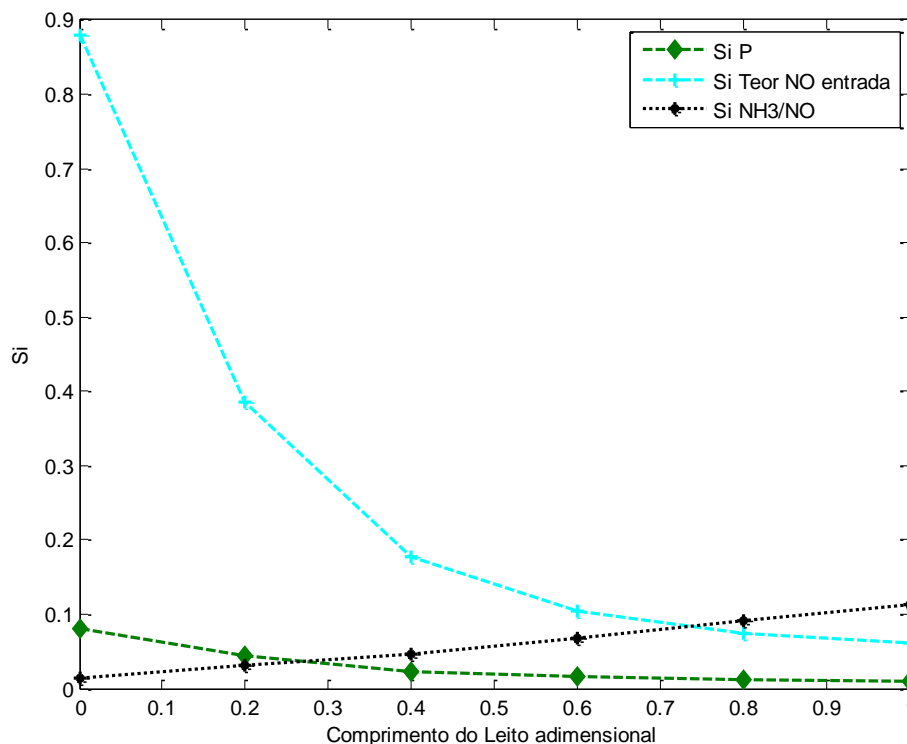


Figura 47: Índices de sensibilidade de primeira para o NO ao longo do leito 1.

5.4.2 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de NH_3

Como pode ser visto na Tabela 28, o parâmetro mais influente sobre a concentração de saída do NH_3 é L_{RCS} . Este comportamento já era esperado, já que L_{RCS} está relacionado a área disponível para adsorção de amônia, que, conseqüentemente, afeta a quantidade de sítios catalíticos ativos. Além desse parâmetro, também tiveram efeito direto sobre a concentração do NH_3 na saída do leito os seguintes parâmetros: x_{NOppm} , $\alpha_{NH_3/NO}$ e Q ; já que estes apresentaram valor de $S^i_{NH_3}$ diferente de zero.

x_{SO_2ppm} , T_0 e P apresentaram $S^i_{NH_3}$ iguais a zero. Porém, como o valor de $S^T_{NH_3}$ foi não nulo, o efeito que esses parâmetros têm sobre a concentração de NH_3 é indireto e ocorre devido a interação desses com os demais parâmetros do modelo. A influência que x_{SO_2ppm} tem sobre a concentração de NH_3 no leito RCS é

devido a oxidação do SO_2 para SO_3 no leito RCS, e ocorre devido a competição entre o SO_2 e o NH_3 pelos sítios catalíticos.

Tabela 28: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o NH_3 na saída do leito 1.

Parâmetro	$S^i_{\text{NH}_3}$	$S^T_{\text{NH}_3}$
Q	0,02	0,03
T_0	0,00	0,02
P	0,00	0,03
x_{NOppm}	0,04	0,06
$x_{\text{SO}_2\text{ppm}}$	0,00	0,02
$\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$	0,03	0,06
L_{RCS}	0,85	0,93

A Figura 48 mostra a variação dos índices de sensibilidade de primeira ordem relacionados a concentração de NH_3 na saída do leito RCS.

Diferente do que ocorre com a concentração de NO , que torna-se mais sensível a $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$ próximo a saída do reator, a concentração de NH_3 é mais sensível a esse parâmetro na região de entrada do leito, uma vez que a concentração de NH_3 na entrada do reator depende de $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$.

x_{NOppm} é um parâmetro de grande influência sobre a concentração de NH_3 na entrada do leito, o que é demonstrado pelo valor de $S^i_{\text{NH}_3}$, como pode ser observado na Figura 48. Estando este resultado de acordo com o que foi apresentado anteriormente, já que a reação de redução do NO_x pela amônia ocorre principalmente na região de entrada do leito RCS.

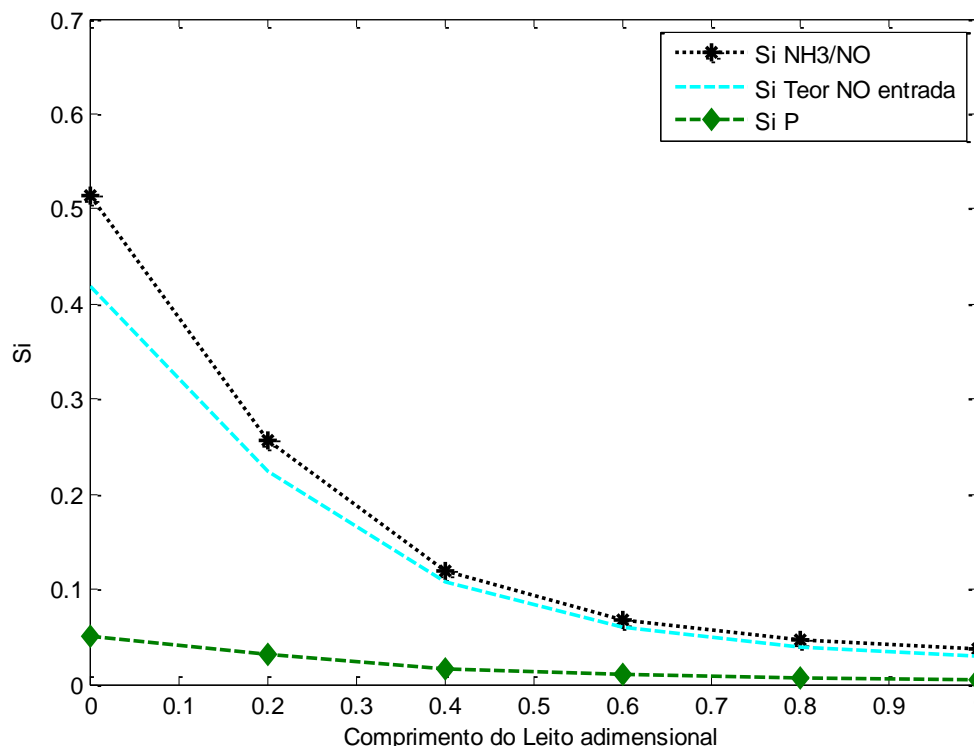


Figura 48: Índices de sensibilidade de primeira para o NH_3 ao longo do leito 1.

5.4.3 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de SO_3 na saída do primeiro leito do reator.

De acordo com a Tabela 29, os parâmetros com maior índice de sensibilidade de primeira ordem para concentração do SO_3 na saída do leito RCS são: L_{RCS} , T_0 e Q . Portanto, esses parâmetros têm maior influência sobre a concentração de SO_3 na saída do primeiro leito catalítico do que os demais parâmetros avaliados.

Dentre as concentrações de saída do leito RCS analisadas essa foi a que mostrou maior índice de sensibilidade de primeira ordem com relação a T_0 . Isto evidencia que a reação de oxidação do SO_2 no leito RCS tem maior correlação com T_0 do que a reação de redução catalítica do NO_x .

Tabela 29: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o SO_3 na saída do leito 1.

Parâmetro	$S^i_{\text{SO}_3}$	$S^T_{\text{SO}_3}$
Q	0,09	0,11
T_0	0,12	0,15
P	0,01	0,03
x_{NOppm}	0,00	0,01
$x_{\text{SO}_2\text{ppm}}$	0,01	0,04
$\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$	0,02	0,02
L_{RCS}	0,71	0,76

A Figura 49 mostra o valor do índice de sensibilidade de primeira ordem da concentração de SO_3 ao longo do leito RCS calculado para T_0 e $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$. Observa-se nessa figura que próximo a entrada do leito o parâmetro com maior índice de sensibilidade é $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$, logo esse parâmetro tem maior influência na concentração de SO_3 na entrada do leito. Isto ocorre devido a competição entre o SO_3 e o NH_3 pelo mesmo sítio catalítico ativo e, como mostrado anteriormente, a entrada do leito se caracteriza como a região com maior quantidade de amônia adsorvida na entrada do leito RCS. Já na saída do leito, a quantidade de amônia adsorvida é menor e o efeito que a concentração de NH_3 tem sobre a concentração do SO_3 diminui.

Ainda de acordo com a Figura 49, observa-se que a influência de T_0 sobre a concentração de NH_3 diminui com o comprimento do reator.

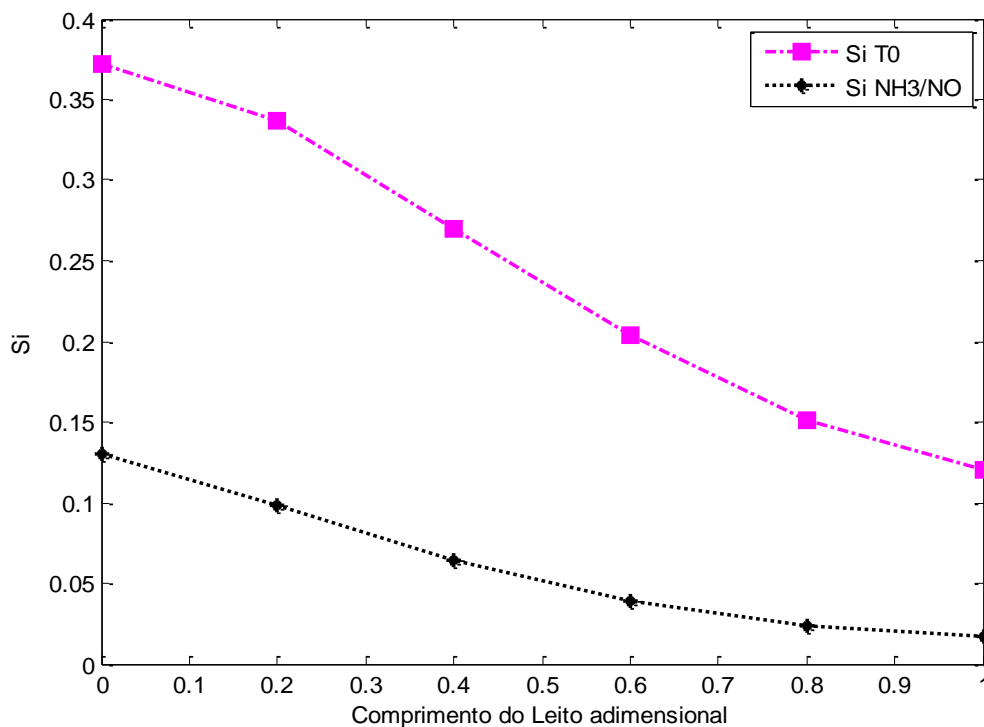


Figura 49: Índices de sensibilidade de primeira para o SO_3 ao longo do leito 1.

5.4.4 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de SO_2

Os índices de sensibilidade total e de primeira ordem para a concentração do SO_2 na saída do reator são apresentados na Tabela 30. Observa-se que dentre os parâmetros mostrados na Tabela o de maior influência sobre a concentração de SO_2 na saída do reator é L_{SO_2} seguido por Q e $x_{\text{SO}_2 \text{ ppm}}$, cujos índices de sensibilidade total e de primeira ordem tiveram maior destaque sobre os demais. Por isso, além de influenciar diretamente na concentração do SO_2 , esses parâmetros também interagem entre si e com os demais parâmetros de entrada.

Além desses parâmetros, a pressão também tem efeito direto sobre a concentração de SO_2 na saída do leito de oxidação. Porém seu efeito é menor do que o dos demais, pois a concentração do SO_2 na saída é pequena ocasionando uma baixa pressão parcial desse gás na saída o que minimiza os efeitos da pressão em sua conversão.

Os outros parâmetros apresentam o valor de $S^i_{SO_2}$ igual a zero e $S^T_{SO_2}$ não nulo, sendo assim o efeito que esses parâmetros têm sobre a concentração de SO_2 é devido apenas a interação destes com os demais parâmetros do modelo. É importante ressaltar que, diferente do que ocorre com a reação de oxidação do SO_2 no leito RCS em que T_0 influi diretamente no produto desta reação, a conversão de SO_2 na saída do leito de oxidação não é afetada diretamente por T_0 .

Tabela 30: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o SO_2 na saída do leito 2.

Parâmetro	$S^i_{SO_2}$	$S^T_{SO_2}$
Q	0,19	0,40
T_0	0,00	0,12
P	0,01	0,13
x_{NOppm}	0,00	0,11
x_{SO_2ppm}	0,09	0,23
$\alpha_{NH_3/NO}$	0,00	0,11
L_{RCS}	0,00	0,11
L_{SO_2}	0,43	0,81

Como pode ser observado na Figura 50, na entrada do leito a concentração de SO_2 é mais sensível a pressão do que na saída do leito, pois nesta região a concentração de SO_2 é maior. Sendo assim, a pressão parcial do SO_2 é maior nesta região do leito afetando a conversão do SO_2 . Este mesmo fenômeno também explica a maior sensibilidade da concentração de SO_2 na entrada do leito de oxidação em relação a sua saída.

O valor de $S^Q_{SO_2}$ aumentou ao longo do leito mostrando que a velocidade do gás no leito de oxidação é uma variável que influi consideravelmente sobre a concentração do SO_2 na saída do leito. Pois a velocidade do gás irá afetar a transferência de massa do SO_2 no leito catalítico, principalmente em pequenas concentrações devido a difusão do gás na fase sólida.

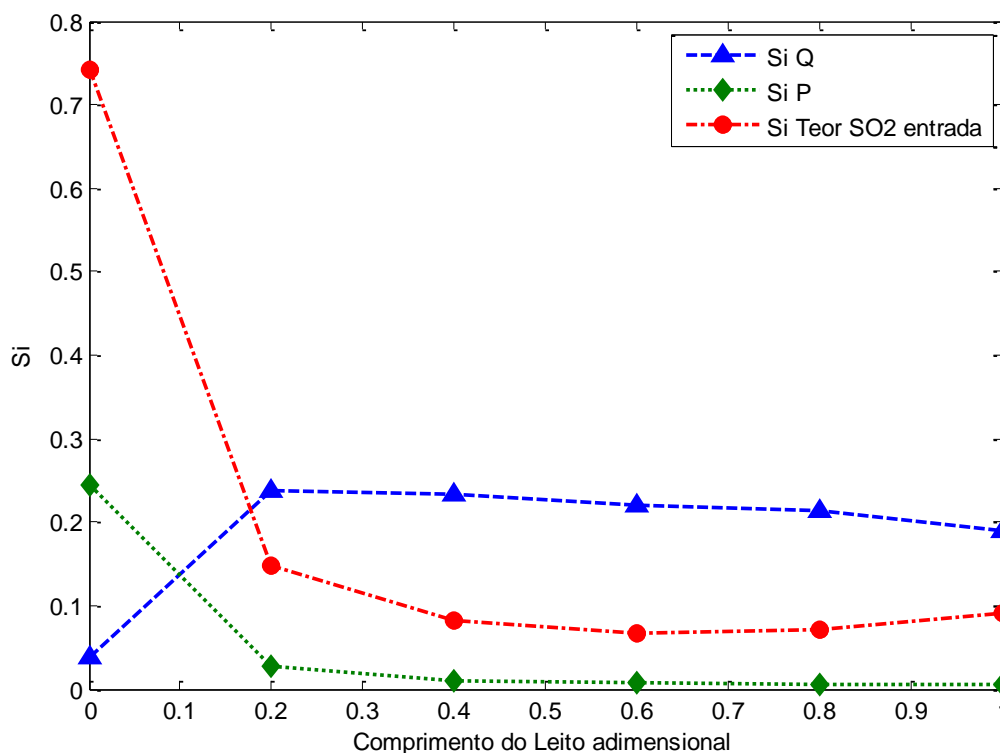


Figura 50: Índices de sensibilidade de primeira para o SO_2 ao longo do leito 2.

5.4.5 Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para concentração de SO_3

A Tabela 31 apresenta os índices de sensibilidade total e de primeira ordem para a concentração de SO_3 na saída do leito de oxidação. Nesta observa-se que todos os parâmetros avaliados influenciam diretamente a concentração do SO_3 . Este resultado difere do que foi apresentado para concentração do SO_2 , pois parâmetros como x_{NOppm} , $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$ e L_{RCS} afetam na conversão do SO_3 no primeiro leito.

Uma vez que o SO_3 é o produto da reação de oxidação os seguintes parâmetros: $x_{\text{SO}_2\text{ppm}}$ e P; comportam-se de maneira diferente daquilo que foi verificado para a concentração do SO_2 . Portanto, como pode ser visto na Tabela 31, esses parâmetros influenciam fortemente o valor da concentração de SO_3 na saída do leito de oxidação.

Outro fato relevante foi o valor de $S_{SO_3}^i$ relacionado a T_0 , embora esta variável tenha influenciado diretamente na concentração do SO_3 na saída do leito, torna-se evidente a interferência que o primeiro leito catalítico do reator tem sobre T_0 na sensibilidade das concentrações de saída do leito de oxidação. Observa-se que a sensibilidade da concentração do SO_3 na saída do leito de oxidação é menor em relação a T_0 quando comparado ao efeito que este tem sobre a concentração de SO_3 no leito RCS.

Tabela 31: Índices de sensibilidade de primeira ordem e total para o SO_3 na saída do leito 2.

Parâmetro	$S_{SO_3}^i$	$S_{SO_3}^T$
Q	0,03	0,04
T_0	0,04	0,03
P	0,25	0,24
x_{NOppm}	0,03	0,04
x_{SO_2ppm}	0,73	0,79
$\alpha_{NH_3/NO}$	0,03	0,04
L_{RCS}	0,03	0,05
L_{SO_2}	0,04	0,03

A Figura 51 mostra que a influência de Q sobre a concentração de SO_3 diminui ao longo do leito. Apesar de $S_{SO_3}^Q$ ao longo do leito se comportar de maneira diferente de $S_{SO_2}^Q$, este resultado ressalta a importância de Q sobre a concentração de um determinado componente em baixas concentrações como foi o caso do SO_2 .

A pressão como pode ser observado na Figura 50 teve seu efeito sobre a concentração de SO_3 aumentado ao longo do reator. Pois próximo a saída do leito a pressão parcial do SO_3 aumenta, como a reação de oxidação é reversível esse aumento na pressão parcial de SO_3 provoca o consumo deste gás, e portanto variações na pressão total do reator provocarão alterações na pressão parcial do SO_3 , e com isso afetarão a concentração de SO_3 na saída do leito como mostrado no estudo de análise de sensibilidade.

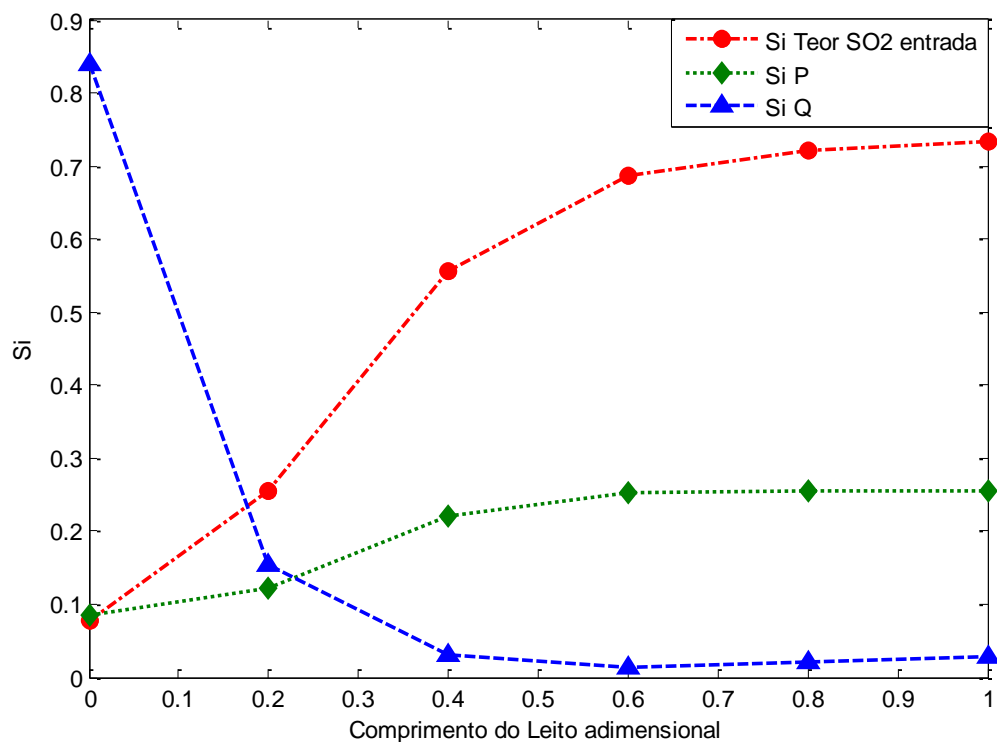


Figura 51: Índices de sensibilidade de primeira para o SO₂ ao longo do leito 2.

5.5 INFERÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NO E SO₃

Neste tópico é apresentado o resultado da inferência via redes neurais e SVM das concentrações de NO e SO₃ na saída do reator.

A primeira etapa no desenvolvimento do inferenciador consistiu em verificar quais variáveis operacionais de entrada do processo interferem na resposta dinâmica das concentrações de saída do reator.

As variáveis de entrada e saída do processo utilizadas como parâmetros de entrada para inferir a concentração do NO na saída do reator são mostradas na Tabela 32. Dentre essas, as 5 primeiras tiveram seu efeito sobre a concentração de saída de NO determinado pelo estudo de análise de sensibilidade. Este resultado foi confirmado pela análise de covariância cruzada ao ser aplicado um degrau no sinal de entrada dessas variáveis, como pode ser visto na Figura 52. Nesta observa-se que todas as variáveis apresentaram o mesmo valor de

covariância cruzada em módulo e o atraso na resposta dessas valores estão próximos.

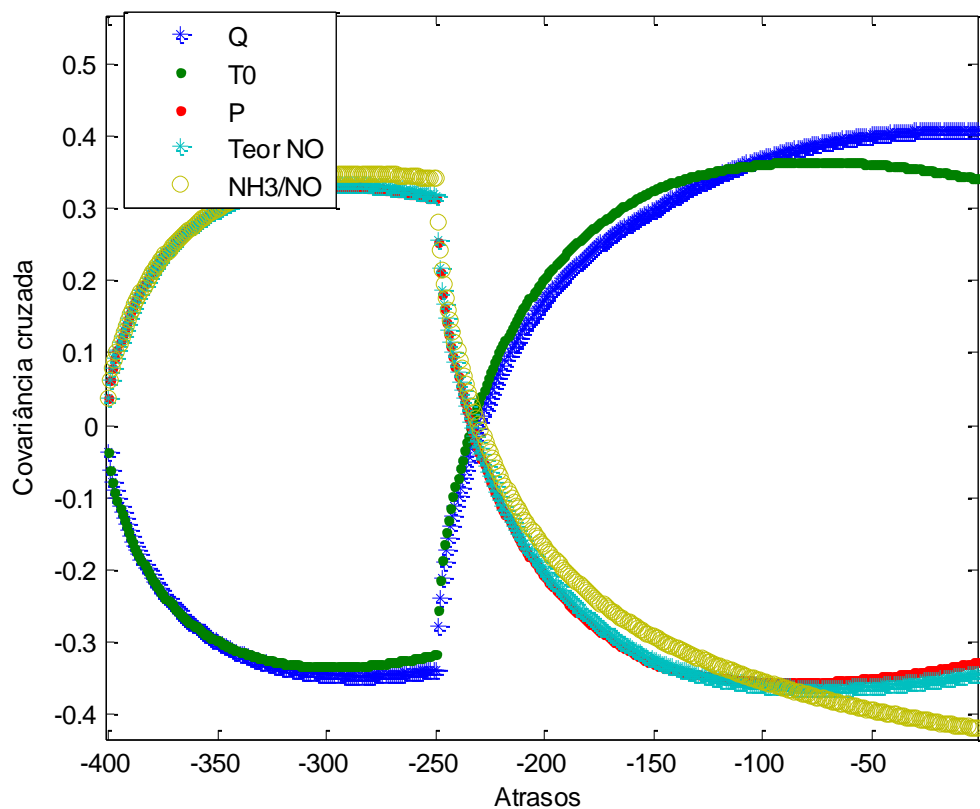


Figura 52: Covariância cruzada concentração de NO.

Além das variáveis de entrada do processo utilizou-se as temperaturas ao longo do leito RCS como entrada do inferenciador. Embora estas apresentem correlação cruzada semelhante as demais variáveis de entrada, o atraso na resposta ao degrau é menor do que nas variáveis de entrada, o que mostra a influência que as temperaturas no leito têm nos instantes anteriores sobre a concentração de NO na saída do reator.

Tabela 32: Variáveis utilizadas como entrada para inferir a concentração de NO.

Variável inferenciada	Variável de entrada do inferenciador
Concentração de NO	Q
	T_0
	P
	x_{NOppm}
	$\alpha_{NH3/NO}$
	T_{sL1}

As variáveis utilizadas para inferir a concentração de SO_3 na saída do reator são apresentadas na Tabela 33. Embora o estudo de análise de sensibilidade mostre que a concentração de SO_3 é sensível a todas variáveis de entrada do reator, estas não foram selecionadas como entrada para o inferenciador. Foram selecionadas apenas aquelas que são mostradas na Tabela 33, esta seleção fundamentou-se na covariância cruzada, Figura 53. Nesta pode-se observar que as variáveis de maior covariância são a pressão e o teor de SO_2 na entrada do reator, já as demais têm covariância muito menor. Apesar da temperatura de alimentação ter covariância similar as demais variáveis, ela foi selecionada devido sua relação com as temperaturas ao longo do reator utilizadas como entrada para os inferenciadores.

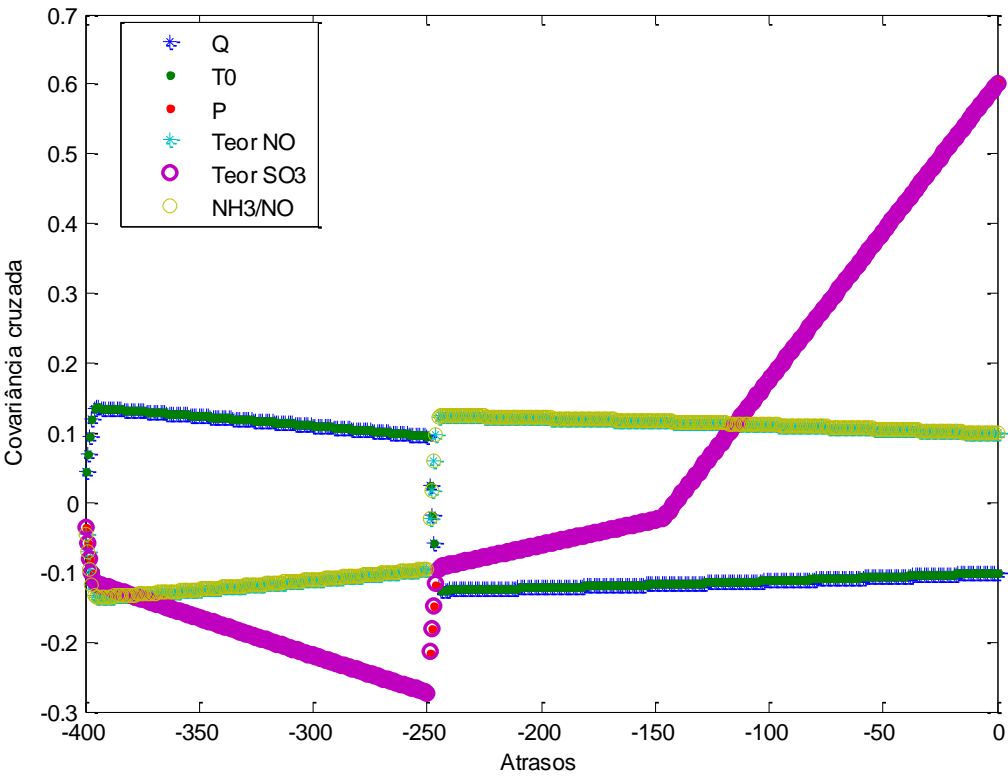


Figura 53: Covariância cruzada da Concentração de SO₃.

Tabela 33: Variáveis utilizadas como entrada para inferir a concentração de SO₃.

Variável inferenciada	Variável de entrada do inferenciador
Concentração de SO ₃	T ₀
	P
	x_{SO_2ppm}
	T _{SL1} , T _{1L2} , T _{2L2} , T _{3L2} T _{4L2} , T _{SL2}

Para cada uma das variáveis de entrada selecionadas determinou-se a constante de tempo das concentrações de saída associadas as elas. As constantes de tempo são apresentadas na Tabela 34. Observa-se que a constante de tempo relacionada as temperaturas de alimentação têm sua ordem de

grandeza maior que a pressão, a vazão e a concentração de SO_2 na entrada, essa maior constante de tempo decorre da transferência de calor entre o gás e o leito catalítico que atua retardando a resposta de saída diante perturbações em T_0 . Além desta variável, a constante de tempo associada a $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$ também foi elevada, neste caso devido à alta capacidade de adsorção de amônia pelo leito RCS. No caso da inferência da concentração de NO, isto ocasionou dificuldades na identificação da dinâmica do processo, como será visto na próxima seção deste trabalho.

Tabela 34: Constantes de tempo do processo.

Variável de entrada	τ_{NO}	τ_{SO_3}
Q	6	-----
T_0	420	855
P	6	8
x_{NOppm}	6	-----
$\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}}$	586	-----
$x_{\text{SO}_2\text{ppm}}$	-----	8

Como a menor constante de tempo associada a concentração de NO na saída do leito foi de 6 segundos utilizou-se durante a etapa de aquisição de dados do processo um tempo para amostragem de 0,6s. O sinal de temperatura usado durante a aquisição de dados é mostrado na Figura 54.

Enquanto que, para aquisição de dados para treinamento dos inferenciadores para concentração de SO_3 foi utilizado um tempo de amostragem de 0,8s.

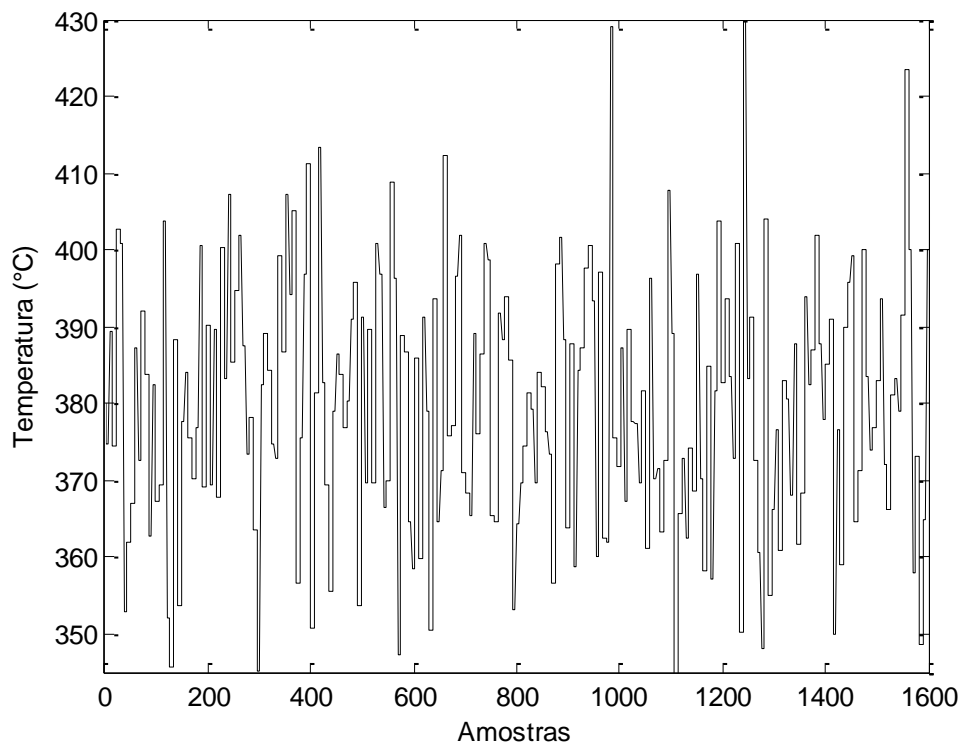


Figura 54: Temperatura de entrada utilizada para gerar dados para inferência.

5.5.1 Inferência da concentração de NO

Neste tópico são apresentados os resultados da inferência da concentração de NO na saída do leito. A Tabela 35 mostra o número de neurônios na camada interna e o erro quadrático médio normalizado (NRMS) obtido no treinamento das redes neurais utilizadas para inferir a concentração de NO na saída do leito RCS.

Tabela 35: Número de neurônios da rede e NRMS no treinamento.

Inferência NO	NRMS treino	Número de neurônios na camada interna
REDE01	0,167	15
REDE02	0,05	20
REDE03	0,02	15

O valor de NRMS obtido pela SVM durante o treinamento pode ser observado na Tabela 36. Observa-se que dentre os inferenciadores desenvolvidos

aqueles com ordem de preditor igual a dez, SVM 03 e REDE 03, foram os que tiveram menor erro durante o treinamento, logo os atrasos de tempo incluídos na entrada auxiliaram o inferenciador a reproduzir o comportamento temporal do processo.

Tabela 36: NRMS no treinamento da SVM.

Inferência SVM	NRMS treino
SVM01	0,11
SVM02	0,08
SVM03	0,02

A fim de avaliar a performance dos inferenciadores foram aplicados vários degraus aleatórios na entrada do reator. O instante de aplicação e a magnitude dos degraus para $\alpha_{NH_3/NO}$ pode ser observado na Figura 55. Os erros obtidos durante a simulação são mostrados na Tabela 37.

Tabela 37: NRMS obtido na inferência da concentração de NO.

Inferência NO	NRMS simulação
REDE01	0,19
REDE02	0,24
REDE03	0,24
SVM01	0,37
SVM02	0,34
SVM03	0,33

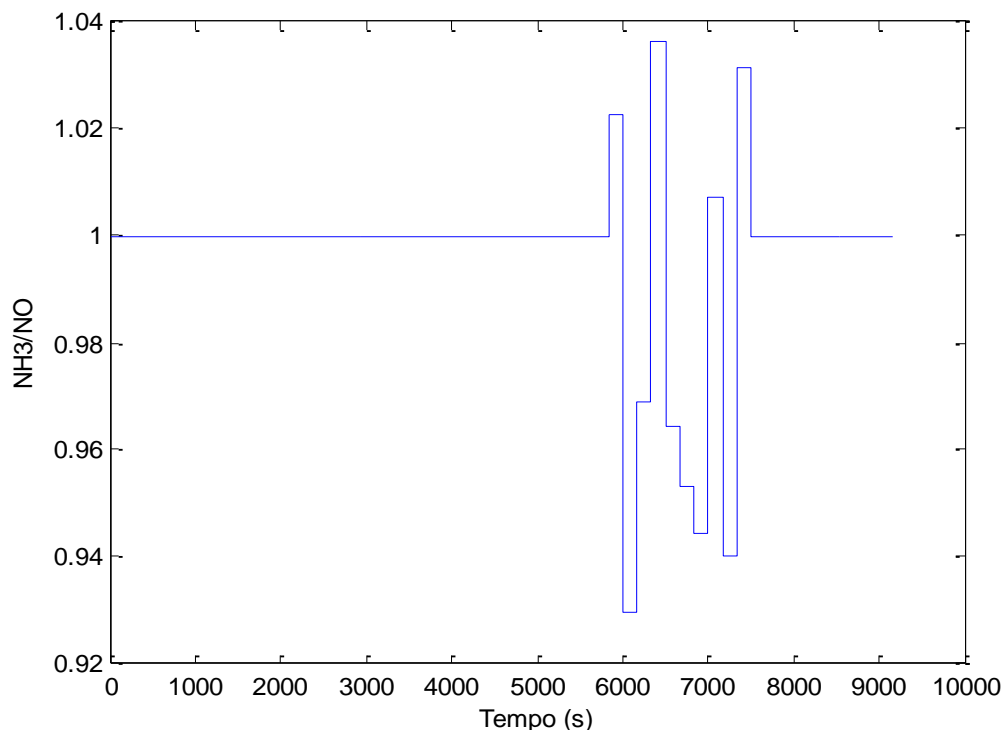


Figura 55: Degraus em $\alpha_{NH_3/NO}$ aplicados na entrada do reator.

Na Figura 56 compara-se o resultado obtido pela simulação da rede com os valores do processo. Nessa Figura observa-se que o valor simulado pelas redes é semelhante a concentração de NO do processo, exceto entre os instantes 6000 e 8000 segundos, intervalo de tempo no qual foi aplicado degraus no valor de $\alpha_{NH_3/NO}$. O que demonstra a dificuldade do inferenciador em captar a dinâmica do processo em relação a essa variável de entrada.

Dentre as variáveis de entrada do processo, $\alpha_{NH_3/NO}$ e T_0 apresentaram constantes de tempo elevadas, quando comparadas as demais variáveis de entrada. Isto ocasionou dificuldade do inferenciador em reproduzir a dinâmica do processo em relação a $\alpha_{NH_3/NO}$. Embora T_0 também tenha constante de tempo elevada, a sua dinâmica foi bem reproduzida devido a inclusão da temperatura do leito como variável de entrada do inferenciador, cujo comportamento está correlacionado a T_0 .

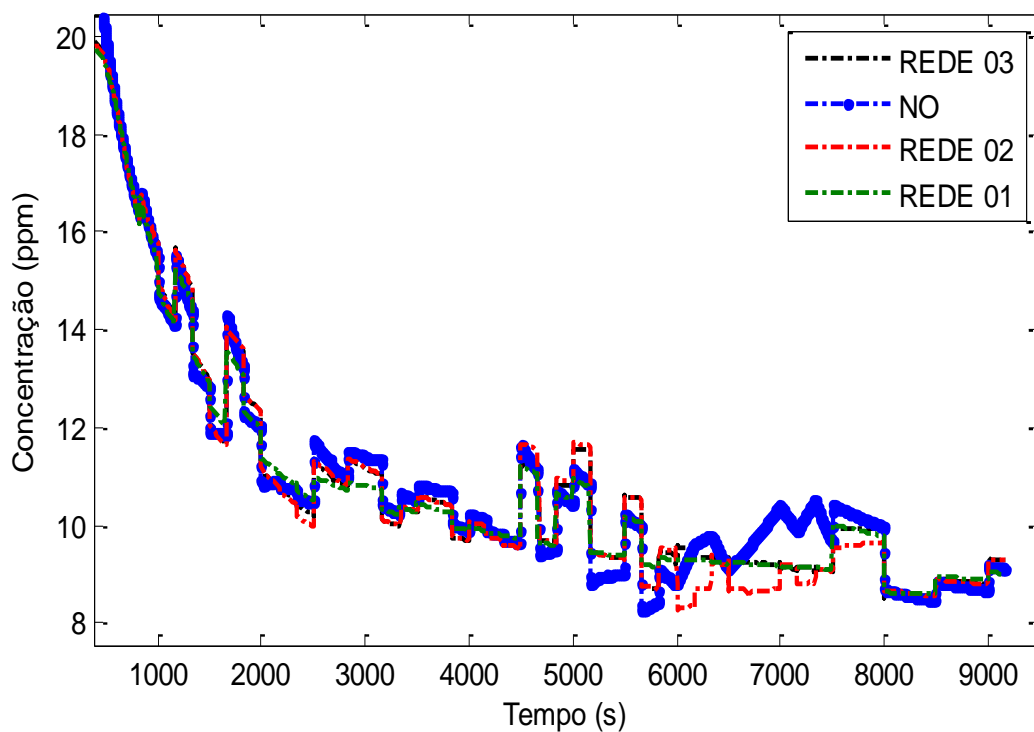


Figura 56: Concentração de NO na saída do reator.

Comparando-se os resultados obtidos por SVM, Figura 57, e redes neurais, Figura 56, observa-se que os instantes iniciais da simulação foram melhor preditos pelas redes neurais, enquanto que a resposta aos degraus na entrada do processo foi semelhante para os dois inferenciadores.

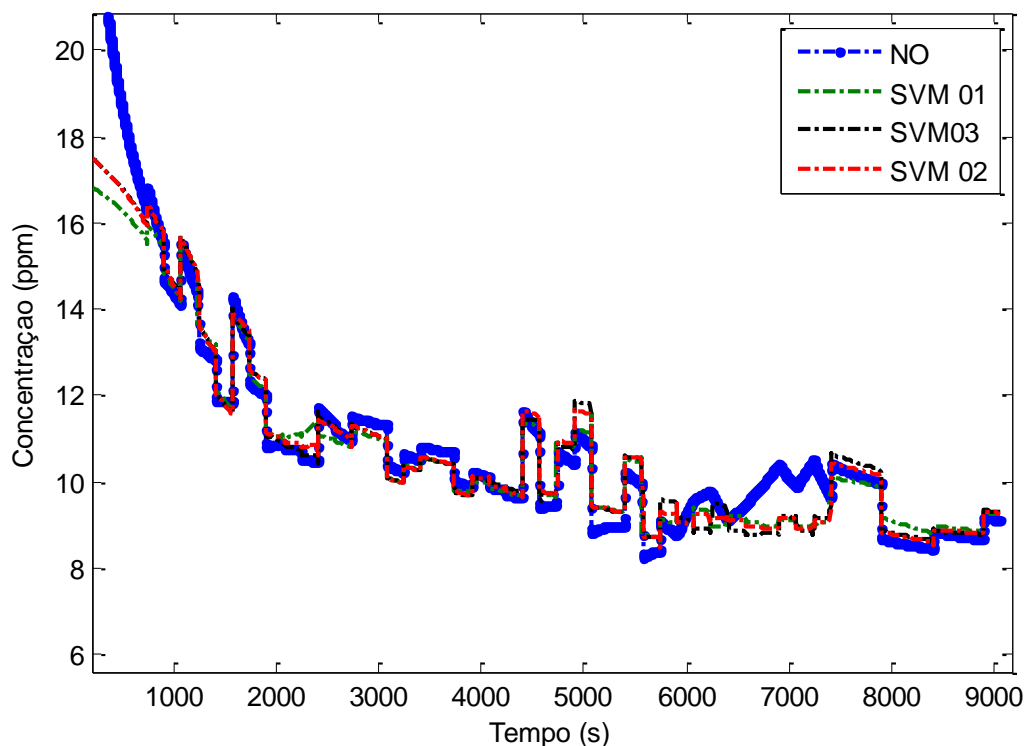


Figura 57: Concentração de NO na saída do leito inferenciada por SVM.

5.5.2 Inferência da concentração de SO_3

O número de neurônios na camada interna e o erro quadrático médio normalizado (NRMS) obtidos no treinamento das redes neurais são apresentados na Tabela 38. A Tabela 39 mostra o valor de NRMS no treinamento da SVM. Observa-se que dentre os inferenciadores desenvolvidos aqueles com ordem de preditor igual a dez, SVM 03 e REDE 03, foram os que tiveram menor erro durante o treinamento, logo os atrasos de tempo incluídos na entrada auxiliaram o inferenciador a reproduzir o comportamento temporal do processo.

Com relação ao erro obtido durante o treinamento, observa-se que a SVM teve eficácia superior as redes neurais, o que mostra a melhor capacidade de generalização desse método de aprendizado de máquina.

Também foi avaliado o erro da inferência na simulação do processo. Nesse experimento foram aplicados degraus nas seguintes variáveis de entrada do

processo: P , T_0 e $x_{SO_2 ppm}$. A Figura 58 mostra os sinais de entrada aplicados na pressão do reator.

A Tabela 40 mostra o erro quadrático médio dos inferenciadores sobre a estimativa da concentração de SO_3 na saída do reator. Observa-se nessa Tabela que aqueles inferenciadores com menor ordem do preditor apresentaram maior erro durante simulação. As redes neurais com menor ordem do preditor mostraram performance superior a SVM na simulação. A SVM com ordem do preditor igual a dez apresentou menor erro do que as redes neurais.

Tabela 38: Número de neurônios da rede e NRMS no treinamento.

Inferência SO_3	NRMS treino	Número de neurônios na camada interna
REDE01	0,80	20
REDE02	0,28	15
REDE03	0,08	13

Tabela 39: NRMS no treinamento da SVM.

Inferência SVM	NRMS treino
SVM01	0,78
SVM02	0,22
SVM03	0,01

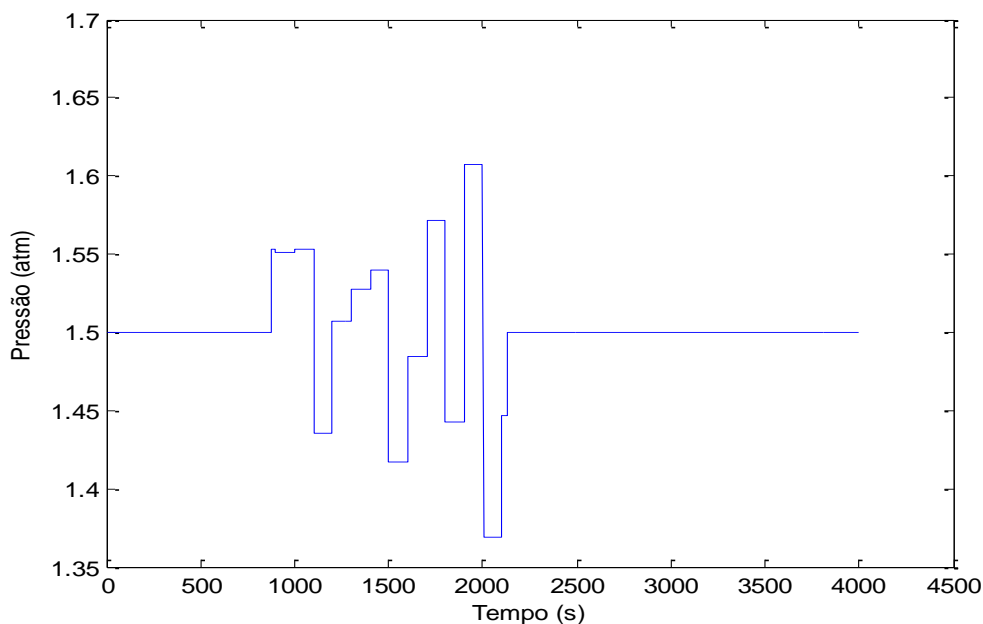


Figura 58: Perturbações na pressão do reator.

Tabela 40: NRMS obtido na inferência da concentração de SO_3 .

Inferência SO_3	NRMS simulação
REDE01	1,28
REDE02	0,25
REDE03	0,10
SVM01	2,41
SVM02	0,39
SVM03	0,07

As Figuras 59 e 60 mostram os perfis de concentração de SO_3 na saída do reator simulado e inferido pelas redes neurais e SVM, respectivamente. Observa-se que ambos os inferenciadores conseguiram reproduzir bem a dinâmica do processo.

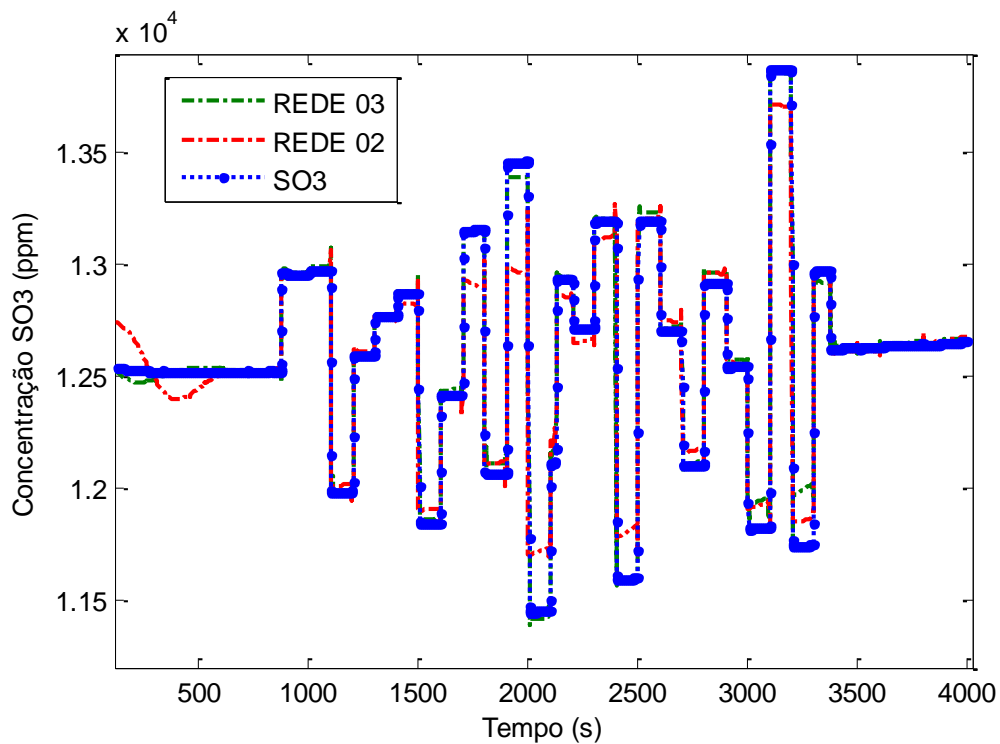


Figura 59: Concentração de SO_3 na saída do leito inferenciada por redes neurais.

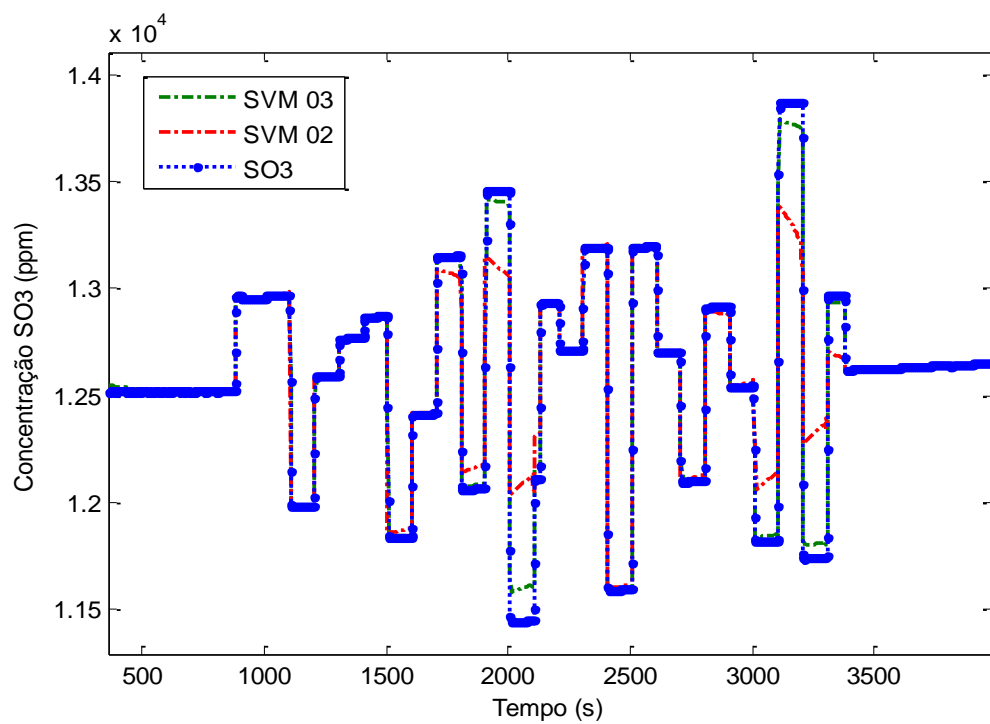


Figura 60: Concentração de SO_3 na saída do leito, inferenciada por SVM.

6 CONCLUSÕES E PESPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto a modelagem e simulação de um reator de uma unidade de abatimento de emissões atmosféricas. No transcorrer das atividades relacionadas a este objetivo principal, foi necessário a realização de atividades como: validação do modelo matemático e análise de sensibilidade paramétrica do reator.

Na primeira etapa do trabalho foi realizada a modelagem matemática dos dois leitos catalíticos que compõem o reator de abatimento de emissões atmosféricas. O NRMS obtido durante a validação do modelo matemático do leito RCS variou entre 2,66 e 11,88, o maior erro foi obtido para $\alpha_{\text{NH}_3/\text{NO}} = 1$. O erro obtido na validação do modelo do leito de oxidação foi de 2,2%. O erro obtido na validação dos leitos foi considerado aceitável, com isso os modelos matemáticos foram utilizados para modelar o reator SNOX[®].

Na simulação do reator SNOX[®] verificou-se que a variação de temperatura ao longo do reator foi de 14°C. A elevação na temperatura foi maior no leito 2 do reator, pois a fração de SO₂ na entrada do reator é maior do que a fração de NO, ocasionando a maior variação de temperatura no leito de oxidação.

A conversão de NO foi de 97%, a região de entrada do leito RCS foi a região com maior quantidade de sítios catalíticos ocupados pela amônia. Com isso, a reação de oxidação de SO₂ no primeiro leito do reator SNOX[®] ocorre preferencialmente próximo a saída deste leito, sendo também esta região com o maior número de sítios catalíticos ocupados pelo SO₃.

No segundo leito catalítico a reação de oxidação mostrou-se uma reação rápida, a conversão obtida nas condições de processo estudadas foi de 96,6%, esta conversão foi igual a apresentada em Polk (2013) para um reator SNOX[®] instalado numa refinaria na Itália. Sendo assim, o modelo do reator mostrou-se capaz de representar bem o comportamento do processo.

No estudo de análise de sensibilidade verificou-se que o parâmetro de maior influência sobre as concentrações de saída do leito 1 do reator, leito RCS, foi o comprimento do leito. Dentre as variáveis operacionais do reator, $\alpha_{NH_3/NO}$ foi a variável que mais influenciou no valor das concentrações de saída do leito 1, pois seu valor está relacionado a quantidade de NH_3 injetada na entrada do reator.

No leito 2 do reator, leito de oxidação, verificou-se que as variáveis operacionais de entrada do reator com maior influência sobre as concentrações de SO_2 e SO_3 foram x_{SO_2ppm} e P. A temperatura de alimentação do reator tem pouca influência sobre a concentração de saída do SO_3 no leito 2, o que difere do resultado apresentado no leito 1.

A inferência da concentração de SO_3 é melhor realizada para maiores valores da ordem do preditor. Já a inferência da concentração de NO mostrou menor dependência em relação a esse parâmetro. Ao comparar o erros obtidos durante a inferência observou-se que a capacidade de prever a dinâmica das concentrações de saída do reator foi similar para ambos inferenciadores.

6.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Obter dados experimentais do processo e validar o modelo do reator SNOX[®] em diferentes condições operacionais transientes.
- Incluir no modelo matemático do reator taxas de reação que contemplem um número maior de reações que ocorrem no processo.
- Acoplar o modelo matemático do reator SNOX[®] em estudos de simulação que englobem toda a unidade SNOX[®].
- Utilizar o modelo matemático para desenvolvimento de um controlador MPC para o processo.
- Utilizar o modelo em problemas de otimização em tempo real da planta.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, J. R. B., BOAS, M. C. V. Mecanismos de corrosão esperados nas plantas de SNOX da RNEST. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**. Rio de Janeiro, Brasil. 2012. CD ROM.

ALMQVIST, M., ANDERSSON, N., JÖNSSON, J.. Simulation of a WSA process for SO₂ containing off gases from the metallurgical industry. 2008. Disponível em: <http://www.chemeng.lth.se/ket050/Finalreport2008/TopsoWSA2008.pdf>. Acesso em: 12/12/2015.

BAUKAL, C; WAIBEL, D.; WEBSTER, T.. Plant-Wide NO_x Reduction Strategies. **Proceedings of the Twenty-Eighth Industrial Energy Technology Conference**, New Orleans, 2006.

BELFIORE, L. A.. **Transport Phenomena for Chemical Reactor Design**. 1º ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>. Acesso em: 30/04/2016.

Braga, A. P.. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. 1º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 262 p.

CARDON, A., MÜLLER, D. N. Introdução às redes neuronais artificiais. 1994. Disponível em: < www.inf.ufrgs.br/~danielnm/docs/intro_rna.pdf >. Acesso em: 09/01/2016.

CARVALHO, A. C. P. L. F., BRAGA, A. P., LUDERMIR, T. B.. Computação evolutiva. In: Rezende, S. O.. **Sistemas Inteligentes Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Manole, cap. 9, 1ºed. 2005

CHLADOVA, L. S.. **Evaluation of Selective Catalytic Reduction for Marine Two-Stroke Diesel Engines**. [Dissertation]. Aalborg: Aalborg University; 2010. 131p.

CHEN, C.T; TAN, W.L; Mathematical modeling, optimal design and control of an RCS reactor for NO_x removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. Vol. 43, 409–419, 2012.

CHRISTENSEN, T., LAVICH, R., MICHELS, L.. Snox™ – New Integrated Refinery Sulphur Treatment Concept and Why Petrobras Chose this Type of Solution for their New Rnest Refinery in Pernambuco, Brazil. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**; Rio de Janeiro, Brasil. 2010. CD ROM.

CHANG, C. C., LIN, C. J.. LIBSVM: a library for support vector machines. *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology*, 2:27:1--27:27, 2013.
Disponível em: <<http://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin/libsvm>>. Acessado em: 30/07/2015.

DELGADO, J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. **Heat Mass Transfer**. Vol. 42, 279–310, 2006.

DEPCIK , C., ASSANIS, D.. One-dimensional automotive catalyst modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**. Vol. 31, 308–369, 2005.

DHANUSHKODI, S. R.; MAHINPEY, N.; WILSON, M.. Kinetic and 2D reactor modeling for simulation of the catalytic reduction of NO_x in the monolith honeycomb reactor. **Process Safety and Environmental Protection**. Vol. 86, 303-309, 2008.

DUMESIC, J.A., TOPSØE, N.Y., TOPSØE, H., CHEN, Y., SLABIAK, T.. Kinetics of Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Vanadia/Titania. **Journal of Catalysis**. Vol.163, 409-417, 1996.

EFE, M. O. A Comparison of ANFIS, MLP and SVM in Identification of Chemical Processes. **IEEE International Symposium on Intelligent Control**. Saint Petersburg, Russia. 2009.

FAGHIHI, E. M., SHAMEKHI, A. H.. Development of a neural network model for selective catalytic reduction (RCS) catalytic converter and ammonia dosing optimization using multi objective genetic algorithm. **Chemical Engineering Journal**. Vol.165, 508–516, 2010.

FORZATTI, P., TRONCONI, E., CAVANNA, A., ORSENIGO, C.. Transient Kinetics of SO₂ Oxidation Over RCS-DeNO_x Monolith Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 38, 2593-2598, 1999.

FORZATTI, P.. Present status and perspectives in de-NOX RCS catalysis. **Applied Catalysis A: General**. Vol.222, 221–236, 2001.

FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B.. **Chemical reactor Analysis and Design**. 1.ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1979. 801p.

GOSIEWSKI, K.. Dynamic modelling of industrial SO₂ oxidation reactors Part I. Model of hot and cold start-ups of the plant. **Chemical engineering and Processing**. Vol.32, 111-129, 1993.

GUPTA, N., BALAKOTAIAH, V.. Heat and mass transfer coefficients in catalytic monoliths. **Chemical engineering science**. Vol. 56, 4771-4786, 2001.

HAYKIN, S. **Neuronal Networks – A Comprehensive Foundation**. Prentice Hall, 2 ed., 2004.

HONG, R., LI, X., LI, H., YUAN, W. Modeling and simulation of SO₂ oxidation in a fixed-bed reactor with periodic flow reversal. **Catalysis Today**. Vol. 38, 47–58, 1997.

HOLM, H. J., LINDENHOFF, P. Combating NO_x from refinery sources using RCS. 2010.
http://www.topsoe.com/sites/default/files/combating_nox_from_refinery_sources_using_RCS.ashx.pdf. Acesso em: 30/04/2016.

IVANCIUC, O. Applications of Support Vector Machines in Chemistry. **Reviews in computational chemistry**. Volume 23. Wiley, Weinheim, pp. 291-400, 2007.

JAMIL, R., MING, L., JAMIL, I., JAMIL, R. Application and Development Trend of Flue Gas Desulfurization (FGD) Process: A Review. **International Journal of Innovation and Applied Studies**. Vol. 4 No. 2 Oct. 2013, pp. 286-297.

JIANG, Z; CHUNG, K.S; KIM, G.R; CHUNG, J.S.. Mass transfer characteristics of wire-mesh honeycomb reactors. **Chemical Engineering Science**. Vol. 58, 1103 – 1111, 2003.

KISS, A. A., BILDEA, C.S., GRIEVINK, J.. Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 158, 241-249, 2010.

LAUSEN, J. K. Details in advanced in sulfur recovery by the WSA process. 2007. http://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_wsa_process_principles_0.pdf. Acesso em: 30/04/2016.

LIETTI, L., NOVA, I., TRONCONI, E., FORZATTI, P. Unsteady-State kinetics of DeNO_x RCS catalysis. In: Abraham, A. M., Hesketh, R. P. **Reaction engineering for Pollution Prevention**. Amsterdam: Elsevier, p. 85-112, 2000.

NA, H. **Physics basic modeling of urea selective catalytic reduction systems**. [Dissertation]. Massachusetts: Massachusetts institute of technology; 2010. 100p.

NODEHI, A., MOUSAVIAN, M. A. Simulation and optimization of an adiabatic multi-bed catalytic reactor for the oxidation of SO₂. **Chemical Engineering and Technology**. Vol. 30(1), 84–90, 2007.

NOVA, I., BERETTA, A., GROPPI, G., LIETTI, L., TRONCONI, E., FORZATTI, P. Monolithic catalysts for NO_x removal from stationary sources. In: Cybulski, A., Moulijn, J. A.. **Structured Catalysts and Reactors (Chemical Industries)**. Estados Unidos: CCR Press, cap.6, 2^oed. 2006.

PAI, P. F. System reliability forecasting by support vector machines with genetic algorithms. **Mathematical and Computer Modelling**. Vol. 43, 262–74, 2006.

PESSANHA, J. E. O., PORTUGAL, C., PAZ, A. A. Técnicas de solução de sistemas de equações diferenciais e algébricas: Aplicação em sistemas de engenharia elétrica. **Revista controle e automação**. Vol. 16 n°3, 359-372, 2005.

PIMENTA, M.F. **Flue gas desulphurization through wet limestone process-adding acids and bases to the limestone suspension**. [Dissertação]. Porto: Universidade do porto. 2010.

PIANESI, F., SARRAZIN, F., WAGENER, T. A Matlab toolbox for Global Sensitivity Analysis. **Environmental Modelling & Software**. Vol. 70, 80-85, 2015.

POLK, P. WSA & SNOXTM technology for the production of sulfuric acid in power plants. 2013. Disponível em: http://www.mcilvainecompany.com/Universal_Power/SubRCSiber/PowerDeRCSiptionLinks/Patrick%20Polk,%20Haldor%20Topsoe%20-%201-17-13.pdf. Acesso em: 10/11/2015.

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

POZO, A., CAVALHEIRO, A. F., ISHIDA, C., SPINOSA, E., RODRIGUES, E. M.. Computação evolutiva. Disponível em:
<http://www.inf.ufpr.br/aurora/tutoriais/Ceapostila.pdf>. Acesso em: 12/07/2016.

RATTO, M., PAGANO, A., YOUNG, P. State Dependent Parameter metamodelling and sensitivity analysis. **Computer Physics Communications**. Vol. 177, 863–876, 2007.

RUGGERI, M. P., NOVA, I., TRONCONI, E. Experimental and modeling study of the impact of interphase and intraphase diffusional limitations on the DeNOx efficiency of a V-based extruded catalyst for NH₃–RCS of Diesel exhausts. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 207, 57–65, 2012.

SALTELLI, A. Making best use of model evaluations to compute sensitivity indices. **Computer Physics Communications**. Vol.145, 280–297, 2002.

SALTELLI, A., RATTO, M., TARANTOLA, S., CAMPOLONGO, F.. **Sensitivity Analysis in Practice A Guide To Assessing Scientific Models**. 1^oed. Londres: Wiley, 2004.

SALTELLI, A., RATTO, M., TARANTOLA, S., CAMPOLONGO, F., GATELLI, D. **Sensitivity Analysis: The Primer**. 1^oed. Londres: Wiley, 2008.

SALTELLI, A., RATTO, M., TARANTOLA, S., CAMPOLONGO, F. Sensitivity Analysis for Chemical Models. **Chemical Reviews**. Vol.112, 1–21, 2012.

SANTOS, A., BAHAMONDE, A., SHMID, M., AVILA, P., OCHOA, F. G. Mass transfer influences on the design of selective catalytic reduction (RCS) monolithic reactors. **Chemical Engineering and Processing**. Vol.37, 117-124, 1998.

SHAMPINE, L. F., GLADWELL, I., THOMPSON, S. **Solving ODEs with Matlab**. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.

SHARMA, G. **Modeling of Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using four modern catalysts**. [Dissertation]. Texas: Texas A&M University; 2004. 108p.

SCHOUBYE, P., JENSEN, F.E. SNOX™ flue gas treatment for boilers burning petcoke makes petcoke more attractive for power and heat generation. 2007. Disponível em: http://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_snox_petcoke_boilers.ashx_1.pdf. Acesso em: 12/12/2015.

SILVA, I. N., SPATTI, D. H., FLAUZINO, R. A. **Redes Neurais Artificiais para engenharia e ciências aplicadas**. São Paulo: Artliber, 2010.

SILVA, E., OLIVEIRA, A. C. Dicas para a configuração de redes neurais. 2015. Disponível em: http://equipe.nce.ufrj.br/thome/grad/nn/mat_didatico/dicas_configuracao_rna.pdf. Visitado em: 30/12/2015.

SILVESTON, P. L., STEGASOV, A. N., KIRILLOV, V.. Modelling of catalytic SO₂ oxidation for continuous and periodic liquid flow through a trickle bed. **Chemical Engineering Science**. Vol. 49(22), 3699–3710, 1994.

SIT, C. W. **Application of Artificial Neuronal Network – Genetic Algorithm in Inferential Estimation and Control of a Distillation Column**. [Dissertação]. Malasia: Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering. University Technology. 2005.

SMOLA, A. J., SCHOLKOPF, B. A Tutorial on Support Vector Regression. **Statistics and Computing**. Vol.14, 199–222, 2004.

SOBOL, I. M.. Sensitivity analysis for non-linear mathematical models. **Mathematical Modelling and Computational Experiment**. Vol. 1, 407–414, 1993.

SOBOL, I.M. Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates. **Mathematics and Computers in Simulation**. Vol. 55, 271–280, 2001.

SOBOL, I.M., TARANTOLA, S., GATELLI, D., KUCHERENKO, S.S., MAUNTZ, W. Estimating the approximation error when fixing unessential factors in global

sensitivity analysis. **Reliability Engineering and System Safety**. Vol. 92, 957–960, 2007.

SØRENSEN, P. A., MØLLERHØJ, M., & CHRISTENSEN, K. A. New dynamic models for simulation of industrial SO₂ oxidation reactors and wet gas sulfuric acid plants. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 278, 421-429, 2014.

SVACHULA, J., FERLAZZO, N., FORZATTI, P., TRONCONI, E. Selective reduction of NO_x by NH₃ over honeycomb DeNO_xing catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 32: 1053-1060, 1993a.

SVACHULA, J., ALEMANY, L. J., FEDAZZO, N., FORZATTI, P., TRONCONI, E., BREGANI, F. Oxidation of SO₂ to SO₃ over honeycomb DeNO_xing catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 32, 826-830, 1993b

TRONCONI, E., LIETTI, L., MALLOGGI, S., FORZATTI, P. Experimental and Theoretical Investigation of the Dynamics of the RCS - Denox Reaction. **Chemical Engineering Science**. Vol.51, 2965-2970, 1996.

TRONCONI, E., FORZATTI, P., CAVANNA, A. Unsteady Analysis of NO Reduction over Selective Catalytic Reduction De-NO_x Monolith Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 37, 2341-2, 1998.

TOPSOE, N. Y.. Catalysis for NO_x abatement Selective catalytic reduction of NO_x by ammonia: fundamental and industrial aspects. 1997. Disponível em: http://www.topsoe.com/sites/default/files/catalysis_for_nox_abatement_cattech_1997.ashx_1.pdf. Acesso em: 12/12/2015.

UBEROI, M., PEREIRA, C.J. External mass transfer coefficients for monolith catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 35, 113-116, 1996.

ULLAH, U., WALDRAM, P., BENNET, C.J., TRUEX, T. Monolithic reactors: mass transfer measurements under reacting conditions. **Chem. Eng. Sci.** Vol. 47, 2413–2418, 1992.

VAPNIK V. **The Nature of Statistical Learning Theory**. New York: Springer, 1995.

VOTRUBA, J., MIKUS, O., NGUEN, K., HLAVACEK, V., SKRIVANEK, J. Heat and mass transfer in honeycomb catalysts II. **Chem. Eng. Sci.** Vol. 30, 201–206, 1974.

WINANDY, C. E. Algoritmos para aprendizagem supervisionada. Disponível em: <http://winandy.site.voila.fr/IA_ApSuperv_NotasAula.pdf>. Consultado em: 09/01/2016.

ZUBEN, J. V. Processamento Dinâmico em Redes neuronais Artificiais: Redes neuronais Recorrentes. Disponível em: ftp://ftp.dca.fee.unicamp.br/pub/docs/vonzuben/ia353_05/topico10_05.pdf, Consultado em: 09/01/2016.

ANEXOS

As Equações do balanço de matéria e energia utilizadas na modelagem do reator e os respectivos leitos são mostradas na Tabela 41. As correlações referentes a transferência de calor e massa no reator são mostrados na Tabela 42.

Tabela 41: Equações utilizadas na Modelagem do reator de abatimento de emissões atmosféricas.

Leito Catalítico	Equação
Leito RCS	$\frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} - k_{m,i} S_v (C_{g,i} - C_{s,i})$
Leito RCS	$\frac{k_{m,i}}{a} (C_{g,i} - C_{s,i}) - r_j$
Leito RCS	$(1 - x^*) \Omega_{NH_3} \frac{\partial \bar{\theta}_{NH_3}}{\partial t} = r_{ads} - r_{des} - r_{NO}$
Leito RCS	$\frac{\partial C_{SO_3,i}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{SO_3,i}}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} (r_{ads,SO_3} - r_{des,SO_3})$
Leito RCS	$\frac{\partial \bar{\theta}_{SO_3}}{\partial t} = r_{ads,SO_3} - r_{des,SO_3} + r_{SO_2}$
Leito RCS	$\frac{\partial T_g}{\partial t} = -u \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{h S_v}{\varepsilon \rho_g c_{pg}} (T_g - T_s)$
Leito RCS	$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{S_v h}{\rho_s c_{ps}} (T_g - T_s) + \frac{\sum_j \Delta H_j R_j}{\rho_s c_{ps}}$
Leito RCS	$r_{NO} = \eta_{NO} k_{NO} C_{s,NO} \bar{\theta}_{NH_3}$
Leito RCS	$\eta_{NO} = \frac{\tanh(\varphi_{NO})}{\varphi_{NO}} \frac{(1 - \sinh(\varphi_{NO} x^*))}{\cosh(\varphi_{NO})}$
Leito RCS	$\varphi_{NO} = s \sqrt{\frac{k_{NO} \bar{\theta}_{NH_3}}{D_{ef,NO}}}$
Leito RCS	$r_{ads} = \eta_{NH_3} k_{ads} C_{s,NH_3} (1 - \bar{\theta}_{NH_3})$
Leito RCS	$r_{des} = \eta_{NH_3} k_{des} \bar{\theta}_{NH_3} (1 - x^*)$
Leito RCS	$\eta_{NH_3} = \frac{\tanh(\varphi_{NH_3})}{\varphi_{NH_3}}$
Leito RCS	$\varphi_{NH_3} = s \sqrt{\frac{k_{ads}(1 - \bar{\theta}_{NH_3}) - k_{des} \bar{\theta}_{NH_3} / C_{s,NH_3}}{D_{ef,NH_3}}}$

Tabela 39. Continuação.

Leito Catalítico	Equação
Leito RCS	$x^* = \frac{1}{\varphi_{NH_3}} \ln \left(0,01 \cosh(\varphi_{NH_3}) + \sqrt{1 \times 10^{-4} \cosh^2(\varphi_{NH_3}) - 1} \right)$
Leito RCS	$r_{SO_2} = \frac{k_{SO_2} C_{SO_2} C_{O_2}^{\alpha_{O_2}} C_{H_2O}^{-\alpha_{H_2O}}}{1 + K_{NH_3} C_{NH_3}(x)} [1 + k_{NO,SO_3} C_{NO}(x)]$
Leito RCS	$\bar{r}_{ads,SO_3} = k_{ads,SO_3} C_{SO_3} (1 - \bar{\theta}_{SO_3} - \theta_{H_2O})$
Leito RCS	$\bar{r}_{des,SO_3} = k_{des,SO_3} C_{SO_3} \frac{\bar{\theta}_{SO_3}}{1 + K_{NH_3,SO_3} C_{NH_3}^* / \varphi_{NH_3}}$
Leito RCS	$C_i(x) = C_{s,i} \frac{\cosh(\varphi_i x^*)}{\cosh(\varphi_i)}$
Leito RCS	$\theta_{H_2O} = \frac{K_{H_2O} C_{H_2O}}{1 + K_{H_2O} C_{H_2O}}$
Leito de Oxidação SO ₂	$\frac{\partial C_S^i}{\partial t} = a_v k_{m,i} (C_G^i - C_S^i) + v_i R_{SO_x}$
Leito de Oxidação SO ₂	$\frac{\partial C_G^i}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_G^i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_G^i}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} a_v k_{m,i} (C_G^i - C_S^i)$
Leito de Oxidação SO ₂	$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{k_{ef,s}}{\rho_s c_{ps}} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \frac{a_v h}{\rho_s c_{ps}} (T_g - T_s) + \frac{\Delta H_{R_{SO_x}} R_{SO_x}}{\rho_s c_{ps}}$
Leito de Oxidação SO ₂	$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{k_{ef,g}}{\rho_g c_{pg}} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - u \frac{\partial T_g}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon_{SO_2}}{\varepsilon_{SO_2}} \frac{a_v h}{\rho_g c_{pg}} (T_g - T_s)$
Leito de Oxidação SO ₂	$r_{SO_x} = k_1 \cdot \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{0,5}}{1 + k_2 (P_{SO_2} + P_{SO_3})} \cdot (1 - \beta)$
Leito de Oxidação SO ₂	$K_{eqSO_2} = \exp(-10,68 + 11300/T)$

Tabela 42: Correlações para cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa no reator.

Correlação	Equação
Coeficiente de transferência de massa no leito RCS	$k_{m,i} = \frac{D_i}{d_h} 0,705 \cdot Sc_i^{0,56} (Re \frac{d_h}{L})^{0,43}$
Coeficiente de transferência de calor no leito RCS	$h = \frac{k}{d_h} 0,5071 (Re \frac{d_h}{L})^{\frac{2}{3}}$
Coeficiente de transferência de massa no leito de Oxidação SO ₂	$k_{m,i} = u \cdot \frac{0,725}{Re^{0,41} - 0,15} \cdot Sc_i^{-\frac{2}{3}}$
Coeficiente de transferência de calor no leito de Oxidação SO ₂	$h = \frac{1,01 \cdot u \cdot \rho_G \cdot c_{pG} \cdot Pr}{(Re^{0,41} - 0,15)}$
Condutividade térmica da fase gás no leito de Oxidação SO ₂	$k_G = 6,7 \times 10^{-5} \cdot T_G + 0,0679$
Condutividade térmica efetiva no leito de Oxidação SO ₂	$k_{ef} = k_G (7,9 + 0,8 \cdot Pr \cdot Re)$
Difusividade efetiva no leito de oxidação do SO ₂	$D_L = \frac{D_i}{\tau} + U \cdot \frac{d_p}{Pe_{\infty}^2}$

Tabela 43: Resultados experimentais e simulados utilizados na validação do modelo RCS.

Tempo	$\alpha_{NH_3/NO} = 0,6$		$\alpha_{NH_3/NO} = 0,8$		$\alpha_{NH_3/NO} = 1,0$	
	Modelo	Experimental	Modelo	Experimental	Modelo	Experimental
0	560	560	560	560	560	560
4	460	460	460	460	460	460
20	364	363	364	363	364	363
207	313	313	232	241	186	195
302	315	300	232	241	182	195
480	315	300	233	241	177	182
500	315	300	233	241	177	182
515	560	455	560	455	182	455
532	560	560	560	560	196	560
550	560	560	560	560	333	560
600	560	560	560	560	560	560