Efeito de Compensação Cinético: Um Estudo de Caso

Roger Kober1\*, Marcio Schwaab1,Elisa B. Coutinho2, André L. Alberton3, José C. Pinto4

1Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Ramiro Barcelos, 2777 – Prédio 22202, Porto Alegre, RS, 90035-007, Brasil.

2Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil.

3Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, 20550-900, Brasil.

4Programa de Engenharia Química / COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Cidade Universitária - CP: 68502, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972, Brasil.

\*Email: roger.kober@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho foram avaliadas diferentes metodologias para a modelagem cinética da desidrogenação de cicloexano na presença de um catalisador de platina suportada em alumina, a fim de permitir a identificação de um efeito de compensação entre os parâmetros da equação de Arrhenius. Os resultados mostram que, ao separar os dados experimentais de acordo com suas condições reacionais e aplicar a equação de Arrhenius em sua forma tradicional, são obtidas estimativas com elevadas correlações e regiões de confiança alongadas, próximas a uma reta, levando à identificação de um efeito de compensação aparente. Este efeito de compensação, contudo, deixou de ser observado ao ser utilizada uma forma reparametrizada da equação de Arrhenius e contabilização das incertezas experimentais, devido à redução das correlações e incertezas das estimativas paramétricas. Por fim, foi mostrado que o uso de todos os dados experimentais simultaneamente levou aos melhores resultados, indicando que a separação destes em subconjuntos deve ser realizada de forma criteriosa, evitando a observação de um efeito de compensação aparente entre os parâmetros cinéticos da reação.

*Palavras-chave: efeito de compensação cinético, cinética química, desidrogenação.*

ABSTRACT - In this work, different methodologies were evaluated for the kinetic modeling of cyclohexane dehydrogenation in the presence of a platinum catalyst supported on alumina, aiming to identify a compensation effect among the parameters of the Arrhenius equation. The results show that, by separating the experimental data according to the reaction conditions and applying the Arrhenius equation in its traditional form, parameter estimates with high correlations and elongated confidence regions near a straight line were obtained, thus leading to the identification of an apparent compensation effect. However, this compensation effect was no longer observed after accounting for the uncertainties on the experimental measurements and reparameterization of the Arrhenius equation, due to the reduction of the correlations and uncertainties on the parametric estimates. Finally, it was shown that the use of all experimental data simultaneously led to the best results, indicating that the separation of the data points into subsets should be performed carefully, in order to avoid the observation of an apparent compensation effect among the kinetic parameters of the reaction.

*Keywords: kinetic compensation effect, reaction kinetics, dehydrogenation*

## Introdução

A avaliação do efeito da temperatura sobre a cinética reacional é comumente realizada através da aplicação da bastante difundida equação de Arrhenius e ajuste do modelo cinético proposto a dados obtidos experimentalmente (1-2). Para uma série de reações intimamente relacionadas, como, por exemplo, uma mesma reação avaliada na presença de diferentes catalisadores heterogêneos, podemos representar a equação de Arrhenius pela Equação (1), dada por

  (1)

onde *A*0,*i* é o fator pré-exponencal, *Ea* é a energia de ativação, *R* é a constante universal dos gases e *T* é a temperatura de reação, sendo o subscrito *j* utilizado para identificar a *j*-ésima reação na série de reações avaliadas (3-4).

Frequentemente é observada uma relação linear entre os parâmetros *ln*(*A*0,*j*) e *Ea*,*j* presentes na equação de Arrhenius, onde um aumento da energia de ativação é acompanhado por um aumento do fator pré-exponencial na série de reações relacionadas, mantendo *kj* relativamente constante. Este comportamento é denominado de efeito de compensação, sendo descrito pela primeira vez no contexto da catálise heterogênea por Constable, ao investigar a deshidrogenação de etanol na presença de diferentes catalisadores de cobre (5). Desde então, esta relação foi identificada em outras reações catalíticas, como a oxidação de CO (6), reforma a vapor do metano (7), hidrogenação de benzeno (8) e síntese de amônia (9).

Diferentes hipóteses para a existência do efeito de compensação foram propostas na literatura. No contexto de reações heterogêneas, por exemplo, algumas das possíveis razões para o efeito de compensação são a existência de uma superfície energeticamente heterogênea, variações na disponibilidade de reagentes na superfície e ou mesmo a termodinâmica de adsorção dos reagentes e produtos no catalisador (10-11). Apesar das diferentes explicações propostas, outros trabalhos apontam que, em muitos casos, o efeito de compensação pode não passar de um artefato matemático, introduzido pelo uso de modelos cinéticos impróprios (10-11) ou pela existência de erros experimentais aleatórios ou sistemáticos (3,12).

Como mostrado por Barrie (3), um efeito de compensação aparente pode ser observado devido às altas correlações obtidas entre as estimativas dos parâmetros *ln*(*A*0) e *Ea* ao realizar o ajuste da equação de Arrhenius na forma linear ou não linear. Estas altas correlações resultam em regiões de confiança das estimativas paramétricas bastante estreitas, se aproximando a uma linha reta e resultando na observação de um efeito de compensação, mesmo que os valores reais para *ln*(*A*0) e *Ea* na série de reações seja constante. Em um segundo trabalho, Barrie (12) mostra que um efeito de compensação aparente também é observado quando os valores de *kj* ou *ln*(*kj*) apresentam um erro sistemático, o qual pode ser constante ou função de variáveis do processo, como a temperatura. Ademais, os autores mostram que casos em que uma taxa de reação global é utilizada para a estimativa de *ln*(*A*0) e Ea, no lugar de modelos que descrevam a reação de forma mais próxima à realidade, também geram um efeito de compensação aparente.

As correlações entre as estimativas dos parâmetros da equação de Arrhenius podem ser reduzidas através da reparametrização desta equação e seleção de uma temperatura de referência apropriada, o que pode auxiliar na eliminação de efeitos de compensação aparentes (13-14). Além disso, a utilização de métodos matemáticos apropriados para o ajuste de um ou mais modelos cinéticos, contabilizando as incertezas das medidas experimentais de conversão, pressão parcial ou concentração das espécies envolvidas na reação, pode auxiliar na seleção de modelos e obtenção de estimativas paramétricas com menores incertezas e correlações, tendo em vista que frequentemente estas incertezas experimentais não são caracterizadas e podem variar com as condições experimentais utilizadas (15-16).

Levando em consideração os aspectos discutidos, este trabalho tem por objetivo demonstrar como o uso rigoroso de ferramentas estatísticas impacta a análise de parâmetros cinéticos de uma reação heterogênea. Para isso, serão analisados dados experimentais da desidrogenação de cicloexano na presença de um catalisador heterogênea, utilizando métodos estatísticos para determinar a possibilidade da existência de um efeito de compensação entre os parâmetros cinéticos em diferentes condições reacionais.

## Experimental

As reações de desidrogenação do cicloexano foram conduzidas em um reator de quartzo em U contendo um catalisador de platina suportada em alumina, com uma concentração de 5% em massa. Um saturador contendo cicloexano foi responsável pela alimentação do reator, utilizando uma corrente de H2 para o arraste e diluição do reagente de interesse. A composição do gás de saída do reator foi determinada através de cromatografia gasosa.

A malha experimental foi definida através de um plano experimental fatorial a dois níveis, com adição de quadruplicatas no ponto central. As variáveis controladas nos experimentos foram a massa de catalisador, temperatura do saturador e a temperatura de reação, variadas entre 10 e 20 mg, 10 a 20 °C e 250 a 350 °C, respectivamente. Para a avaliação da presença de um efeito de compensação, estes experimentos foram subdivididos de acordo com os valores de massa de catalisador e temperatura do saturador utilizados, variando a temperatura de reação em passos de 25 °C dentro da faixa experimental mencionada.

Para a discussão proposta neste trabalho foi realizada a modelagem da cinética reacional através da integração da equação diferencial apresentada na Equação (2) onde *XCE* é a conversão de cicloexano, *mcat* é a massa total de catalisador no reator, *rCE* é a taxa de reação do cicloexano, *η* é a massa de catalisador relativa à massa total no reator e *FCE*0 é a vazão molar de cicloexano alimentada ao reator.

  (2)

A taxa de reação utilizada para este estudo é apresentada na Equação (3), onde *Keq* é a constante de equilíbrio da reação, computada segundo a relação apresentada por Kokes *et al*. (17), *PCE* é a pressão parcial de cicloexano, *PBZ* é a pressão parcial de benzeno e *PH2* é a pressão parcial de hidrogênio no reator.

  (3)

A dependência de *k* com a temperatura de reação foi avaliada utilizando a Equação (1) ou através de uma forma reparametrizada da equação de Arrhenius (13), conforme apresentado na Equação (4), dada por

  (4)

onde *ln*(*Aref,j*) é o fator pré-exponencial avaliado em uma temperatura de referência *Tref*. Neste trabalho, uma temperatura de referência igual a 300 °C foi utilizada. Em todos os casos *A0* e *Aref* apresentaram unidades de mol/g∙min∙bar, enquanto *Ea* apresentou unidades de kJ/mol∙K.

As estimativas para os parâmetros cinéticos *ln*(*A0*), *ln*(*Aref*) e *Ea* foram obtidas através da minimização da Equação (5), ao considerar as incertezas nas medidas experimentais constantes, ou da Equação (6), nos casos onde estas incertezas foram determinadas para cada condição experimental. Nestas equações *N* corresponde ao número de pontos experimentais e *XCE*,*i* à conversão de cicloexano na *i*-ésima condição experimental. Nesta equação, os superscritos *exp* e *mod* se referem às medidas experimentais ou às predições obtidas pela substituição das Equações (1) ou (4) na Equação (3) e integração da Equação (2). A minimização das funções objetivo foi realizada com auxílio do método de otimização por Enxame de Partículas aliado ao método de Gauss-Newton, conforme apresentado na literatura (18)

  (5)

  (6)

A variância da conversão para cada ponto experimental foi determinada pela Equação (7), que estabelece como esta variância muda com a conversão (16). Para o uso desta equação, foram obtidas estimativas para os parâmetros de *C* e , através do ajuste da Equação (7) às medidas da variância determinadas pelas réplicas do ponto central da malha experimental.

  (7)

As incertezas das estimativas paramétricas foram determinadas pela computação da matriz de covariâncias dos parâmetros, **Vθ**, dada pela Equação (8). Nesta equação, **B** é a matriz de sensibilidades do modelo, que é constituída pelas derivadas do modelo em relação aos seus parâmetros, e **V**y-1 é a matriz de covariâncias das medidas experimentais de *XCE*. Além de fornecer os valores das variâncias e covariâncias das estimativas paramétricas, a matriz **Vθ** foi também utilizada para a determinação das regiões de confiança dos parâmetros, para um nível de confiança de 95%.

  (8)

## Resultados e Discussão

As estimativas obtidas para os parâmetros *ln*(*A*0) e *Ea* através da minimização da Equação (5) e utilização da equação de Arrhenius na forma não reparametrizada – Equação (1) – são apresentadas na Figura 1. Nesta figura, cada par *ln*(*A*0)-*Ea* é representado por um ponto obtido a partir de um subconjunto de reações com mesmos valores de massa de catalisador e temperatura do saturador. A reta da regressão de *ln*(*A*0) *vs* *Ea* é dada pela linha pontilhada. Em uma rápida inspeção é possível observar uma relação linear entre estes parâmetros, onde um aumento de *Ea* é acompanhado pelo aumento de *ln*(*A*0). Isso é evidenciado pelo valor de *R*², igual a 0.9705, e pelo valor positivo obtido para a inclinação da regressão de *ln*(*A*0) *vs* *Ea*, indicando que há um efeito de compensação para a reação estudada, ao serem alteradas algumas variáveis experimentais.



**Figura 1.** Efeito de compensação entre *ln*(*A*0) e *Ea*.

Para avaliar a possibilidade de que o efeito de compensação apresentado na Figura 1 seja um efeito aparente, foram calculadas as regiões de confiança para cada um dos pares *ln*(*A*0)-*Ea*. Estas regiões de confiança são apresentadas na Figura 2. Como é possível notar, ao utilizar a função objetivo de mínimos quadrados – Equação (5) – são obtidas regiões de confiança alongadas, características de casos com elevadas correlações entre as estimativas paramétricas. Devido a esta correlação e geometria das regiões de confiança, flutuações nos valores estimados dos parâmetros *ln*(*A*0) e *Ea* se encontram em um espaço muito próximo ao de uma linha reta, levando a um feito de compensação aparente (3).



**Figura 2.** Regiões de confiança para as estimativas de *ln*(*A0*) e *Ea*.

Ainda, é possível observar que há uma sobreposição das regiões de confiança para cada par *ln*(*A*0)-*Ea*. Isso determina que estas estimativas podem ser consideradas estatisticamente equivalentes entre si. Estes resultados mostram que, apesar de em uma primeira inspeção ser possível observar uma aparente relação linear entre os parâmetros *ln*(*A*0) e *Ea*, a avaliação das regiões de confiança, que contabilizam as correlações entre as estimativas dos parâmetros e suas incertezas, mostra que na realidade não é possível afirmar que de fato há uma alteração nos valores obtidos para os parâmetros estimados. Ou seja, apenas são observadas flutuações nestes valores decorrentes da existência de incertezas nas medidas experimentais da variável de resposta do sistema, neste caso, a conversão de cicloexano.

A fim de avaliar o efeito da reparametrização da equação de Arrhenius e da contabilização das incertezas das medidas experimentais sobre a modelagem cinética da reação estudada, estimativas de *ln*(*Aref*) e *Ea* foram obtidas através do uso de Equação (4) e da minimização da função objetivo dada pela Equação (6). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3. Similar ao caso anterior, nesta figura a estimativa de cada par *ln*(*Aref*)-*Ea* é representada por um ponto, enquanto a linha pontilhada representa a reta de regressão de *ln*(*Aref*) *vs* *Ea*. É possível observar que agora não há uma relação clara entre os parâmetros estimados, o que é evidenciado pelo valor baixo de *R*² para a regressão de *ln*(*Aref*) *vs* *Ea*, neste caso igual a 0,0245. Portanto, fica evidente que a aparente relação linear entre os parâmetros da equação de Arrhenius é eliminada ao reperametrizar esta equação.



**Figura 3.** Efeito de compensação entre *ln*(*Aref*) e *Ea*.

Analisando as regiões de confiança para os parâmetros *ln*(*Aref*) e *Ea*, é possível notar que, neste caso, regiões menos alongadas são obtidas, o que é característico de parâmetros com menores correlações. Comparado ao uso da Equação (1), onde correlação entre 0,959 e 0,999 foram obtidas entre os parâmetros *ln*(*A*0) e *Ea*, o uso da Equação (4) leva a parâmetros com correlações entre -0,439 e -0,307, permitindo uma avaliação dos valores de *ln*(*Aref*) e *Ea* de forma mais independente do que no caso anterior. De forma similar ao caso anterior, é observada uma sobreposição das regiões de confiança das estimativas paramétricas obtidas, de forma que estas sejam, na realidade, estatisticamente equivalentes entre si.

****

**Figura 4.** Regiões de confiança para as estimativas *ln*(*Aref*) e *Ea*.

Nos dois casos anteriormente discutidos as estimativas dos parâmetros equação de Arrhenius, na forma reparametrizada ou não, foram obtidas dividindo os dados experimentais em subconjuntos diferenciados pelos valores de massa de catalisador e temperatura de saturação utilizados, esta última sendo responsável pela pressão parcial de cicloexano na entrada do reator. Um efeito de compensação também é observado em outros trabalhos onde as condições inicias ou de entrada do reator são alteradas, como no trabalho desenvolvido por Bratlie *et al* (2007), por exemplo Como destacado por Barrie (3, 12), contudo, a presença de incertezas experimentais e/ou erros sistemáticos em experimentos com diferentes condições experimentais como, por exemplo, diferentes concentrações iniciais, pode resultar em um efeito de compensação aparente, o que é observado nos dados apresentados aqui quando a forma tradicional da equação de Arrhenius é utilizada.

Devido aos pontos discutidos anteriormente, um novo processo de estimação dos parâmetros foi realizado, desta vez utilizando todos os dados experimentais disponíveis. Novamente, a equação de Arrhenius foi representada pela Equação (4) e os parâmetros foram estimados através da minimização da função objetivo dada pela Equação (6). Neste caso, apenas um valor é obtido para cada parâmetro, que são apresentados na Figura 5, junto com sua região de confiança. É possível notar, comparado aos dois casos anteriores, a região de confiança é bastante reduzida e não alongada, característica de estimativas paramétricas com menores incertezas e correlações. Através desta abordagem, uma correlação de -0,344 entre os parâmetros *ln*(*Aref*) e *Ea* foi obtida, os quais apresentaram valores de -2,69±0,08 e 76,76±6,9, respectivamente.



**Figura 5.** Região de confiança e estimativas de *ln*(*Aref*) e *Ea* ao considerar a totalidade dos dados experimentais.

Os resultados apresentados na Figura 5 mostram que o uso simultâneo de todo o conjunto de dados leva a estimativas com menores incertezas e correlações, o que facilita a interpretação estatística e física dos parâmetros do modelo. Portanto, a não ser que os dados experimentais possam ser separados devido ao uso de diferentes catalisadores ou reagentes, caracterizando uma série de reações homólogas, recomenda-se utilizar o conjunto total de dados experimentais disponíveis para a modelagem cinética da reação estudada, evitando a identificação de um efeito de compensação aparente entre os parâmetros da equação de Arrhenius.

É importante ressaltar que os resultados apresentados neste trabalho não determinam que o efeito de compensação não seja um fenômeno real em alguns sistemas reacionais. Os resultados mostram, contudo, que ao realizar um estudo cinético de uma reação de interesse é importante realizar uma análise estatística rigorosa das estimativas obtidas para os parâmetros do modelo, permitindo avaliar se este efeito de compensação tem origem matemática – devido a altas correlações entre os parâmetros, por exemplo – ou não. Além disso, é importante a caracterização das incertezas experimentais, permitindo o uso da função objetivo apresentada na Equação (6), que possibilita uma avaliação estatisticamente rigorosa do ajuste do modelo aos dados experimentais (15).

## Conclusões

Neste trabalho foram avaliadas diferentes formas para a estimação dos parâmetros da equação de Arrhenius, partindo de dados experimentais da desidrogenação de cicloexano em benzeno e hidrogênio, a fim de identificar a existência de um efeito de compensação cinético nas condições experimentais avaliadas. Pode-se observar que, ao separar as condições experimentais de acordo com diferentes condições experimentais, utilizar a equação de Arrhenius em sua forma tradicional e realizar o processo de estimação de parâmetros sem a caracterização das incertezas experimentais, um aumento da energia de ativação, *Ea*, é acompanhado por um aumento do logaritmo do fator pré-exponencial, *ln*(*A*0). Contudo, ao avaliar as regiões de confiança destes parâmetros, são observadas regiões altamente alongadas, resultantes das suas elevadas incertezas e correlações.

A fim de reduzir as correlações entre os parâmetros, foi realizada a modelagem cinética fazendo uso de uma forma reparametrizada da equação de Arrhenius, com base em uma temperatura de referência – neste caso igual a 300 °C. Nesse caso foi possível notar que a relação linear observada anteriormente entre os parâmetros da equação de Arrhenius se torna menos intensa, como resultado da redução das correlações entre os parâmetros. Ainda, de forma similar ao caso anterior, é possível observar, ao analisar as regiões de confiança dos parâmetros, que as estimativas obtidas são estatisticamente equivalentes. Isso é evidenciado pela sobreposição das regiões de confiança, computadas para um nível de confiança de 95%.

Por fim, foi mostrado que, ao usar o conjunto de dados completo para a estimação dos parâmetros cinéticos, aliado à caracterização das incertezas experimentais e à reparametrização da equação de Arrhenius, foi obtida a menor região de confiança das estimativas paramétricas, além da redução da correlação entre os parâmetros. Isto mostra que a separação dos dados em subconjuntos deve ser realizada de forma criteriosa, pois pode levar a uma falsa identificação de um efeito de compensação e a estimativas com maiores incertezas.

## Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências

1. G. Froment; J. DeWilde; K. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design,* John Wiley & Sons, New York, 2011.
2. H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, New Jersey, 2006.
3. P. J. Barrie, *Phys. Chem. Chem*. *Phys*. **2012,** *14,* 318-326.
4. W. Linert; R. F. Jameson, *Chem. Soc*. *Rev*. **1989,** *18,* 477-505.
5. F. H. Constable, *Proc. R. Soc*. *London*. **1925,** *A108,* 355-378.
6. J. Brindle; M. M. Nigra, *ACS Omega*. **2021,** *6,* 24269-24279.
7. K. O. Rocha; C. M. P. Marques; J. M. C. Bueno, *Chem. Eng. Sci*. **2019,** *207,* 844-852.
8. K. M. Bratlie; Y. Li; R. Larsson, *Catal. Lett.* **2008,** *121,* 173-178.
9. T. Bligaard; K. Honkala; A. Logadottir; J. K. Norskov, *J. Phys. Chem.* **2003,** *107,* 9325-9331.
10. A. K. Galway, *Adv. Cat.* **1977**, *26,* 247-322.
11. L. Liu; Q. Guo, *Chem. Rev.* **2001,** *101,* 673-695.
12. P. J. Barrie, *Phys. Chem. Chem*. *Phys*. **2012,** *14,* 337-336.
13. M. Schwaab; J. C. Pinto, *Chem. Eng*. *Sci*. **2007,** *62,* 2750-2764.
14. M. Schwaab; L. P. Lemos; J. C. Pinto, *Chem. Eng*. *Sci*. **2008,** *63,* 2895-2906.
15. J. C. Pinto; M. W. Lobao; A. L. Alberton; M. Schwaab; M. Embiruçu; S. V. de Melo, *Int. J*. *Chem. Reac. Eng*. **2011,** *9,* A87.
16. A. L. Alberton; M. Schwaab; M. Schmal; J. C. Pinto; *Chem. Eng. J.* **2009,** *155,* 816-823.
17. R. J. Kokes; M. K. Dorfman; T. Mathia, *J. Chem. Ed.* **1962**, 39, 91-93.
18. M. Schwaab; E. C. Biscaia; J. L. Monteiro; J. C. Pinto, *Chem. Eng*. *Sci*. **2008,** *63,* 1542-1552.