

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

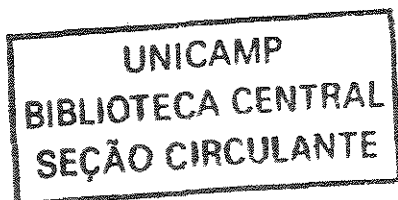
CINÉTICA DAS REAÇÕES DE HIDROCONVERSÃO DE RESÍDUO DE VÁCUO DO PETRÓLEO MARLIM

Autor: Rafael Menegassi de Almeida

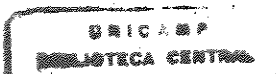
Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA COMO PARTE DOS
REQUISITOS EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Campinas - S.P.
Dezembro de 2000



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE



UNIDADE 30
 N.º CHAMADA:
 7/ UNICAMP
 AL64c
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 44773
 PROC. 16-392101
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 25/04/01
 N.º CPD

CM-00154651-1

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

AL64c

Almeida, Rafael Menegassi de

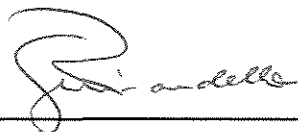
Cinética das reações de hidroconversão de resíduo de
 vácuo do petróleo Marlim / Rafael Menegassi de
 Almeida.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Reginaldo Guirardello.

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

1. Cinética química. 2. Hidrogenação. 3. Petróleo -
 Refinação. 4. Processos químicos. 4. Ajuste de curva. I.
 Guirardello, Reginaldo. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Rafael Menegassi de Almeida e aprovada em 15 de dezembro pela banca examinadora constituída pelos doutores:



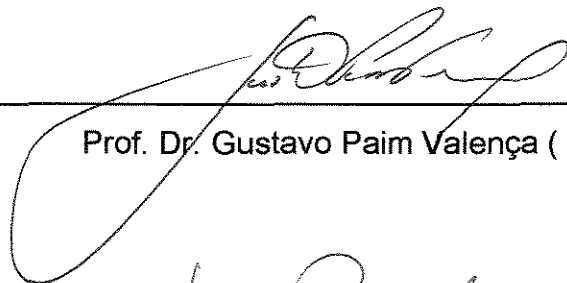
Prof. Dr. Reginaldo Guirardello – Orientador



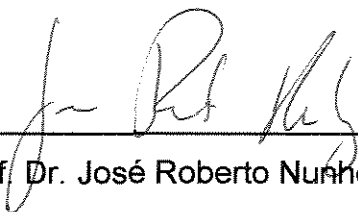
Prof. Dr. André Gonçalves Antunha (titular)



Dr. Waldir Pedro Martignoni (titular)

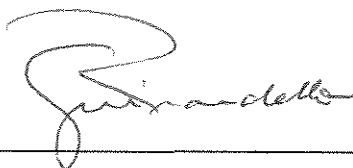


Prof. Dr. Gustavo Paim Valença (titular)



Prof. Dr. José Roberto Nunhez (titular)

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Rafael Menegassi de Almeida e aprovada pela Comissão Julgadora em 15/12/2000.

A handwritten signature in cursive script, reading 'Reginaldo Guirardello', positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Orientador

À minha família:
meus pais, irmão, parentes e amigos,
e à grande família: a humanidade
e uma parte dela muito especial - a minha metade

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

AGRADECIMENTOS:

À PETROBRAS pela possibilidade de realização deste trabalho

Aos amigos Reginaldo, Guilherme, pelo trabalho em conjunto

Ao meu melhor professor, Nei, que por um acaso vem também a ser meu pai, (e à melhor professora, mãe Luci)

A Carla, pelo amor, apoio e comunhão

E ao inefável mistério de poder conhecer e descobrir e seguir e compartilhar...

"Amor, trabalho e conhecimento são as fontes de nossa vida.

Deverão também regê-la"

Wilhelm Reich

RESUMO:

ALMEIDA, Rafael Menegassi de. **Cinética das Reações de Hidroconversão de Resíduo de Vácuo do Petróleo Marlim**. Campinas, UNICAMP, 2000, 336 p. (Dissertação, Doutorado em Engenharia Química).

Esta dissertação apresenta a obtenção de modelos cinéticos das reações de hidroconversão de resíduo de vácuo Marlim. O presente trabalho fez parte de um convênio com a PETROBRAS.

Inicialmente, foram efetuados diversos experimentos de hidroconversão em reator de mistura batelada, empregando-se RV Marlim misturado a óleo decantado de FCC (80/20%p/p) como carga. Os experimentos foram efetuados a diversas razões óleo/catalisador (catalisador comercial NiMo em alumina), temperaturas e tempos na temperatura de reação (de 0 a 4h), a uma pressão de 110 bar com fluxo de hidrogênio. O produto líquido foi analisado no CENPES, sendo obtidos hidrodessulfurização (HDS) referente à V) de até 100%, hidrodessulfurização (HDS) de até 90% e conversões de até 70%.

Carga e produtos foram separados em pseudocomponentes de interesse no refino (RV, gasóleo, diesel, nafta e gás). Foram propostas diversas cinéticas de conversão e hidrotratamento (HDS, HDM), envolvendo reações térmicas e catalíticas. As funções minimizadas para ajuste do modelo foram do tipo mínimos-quadrados. Para os dados multiresposta (conversões) foi também utilizado o critério de Box e Draper. Os modelos consistiram de sistemas de equações diferenciais, que foram solucionados ao longo do tempo, levando em conta os perfis experimentais de temperatura. Os métodos de otimização usuais para ajuste de parâmetros apresentaram dificuldades no ajuste devido à existência de muitos mínimos locais. O método de minimização por *simulated annealing* mostrou melhores resultados, escapando de mínimos locais, ao custo de muitos cálculos da função. Alternativamente, a cada etapa do resfriamento simulado, foi proposta a aplicação de minimização do tipo Newton como aceleração, resultando em um método híbrido.

Diversos modelos foram testados, permitindo discriminar efeitos térmicos e catalíticos e tornando as cinéticas próprias para emprego em modelos de reatores de leito expandido ou lama (com diversas concentrações de catalisador).

Palavras-chave: hidrorrefino, hidroconversão, cinética, ajuste de curvas, resíduo de vácuo.

ABSTRACT

ALMEIDA, Rafael Menegassi de. **Marlim Vacuum Residua Hydroconversion Reactions Kinetics**. Campinas, UNICAMP, 2000, 336 p. (Dissertation, DSc in Chemical Engineering).

In this work kinetic models are obtained for the Marlim vacuum residua (VR) hydroconversion. This is a joint work with PETROBRAS SA.

First, several hydroconversion experiments were held on a stirred batch reactor, the feedstock being Marlim VR mixed with FCC decant oil in a 80/20% weight basis. Several temperatures and oil/catalyst ratios were used (catalyst is a commercial NiMo in γ -alumina) at different times (0 to 4h), at a 110 bar pressure, being kept hydrogen flux. The collected product was analysed at PETROBRAS Research Center facilities (CENPES), being obtained hydrodemetalization (HDM) conversion of up to 100% (vanadium), hydrodesulfurization (HDS) of up to 90% and hydrocracking (HCC) conversion up to 70%.

Feedstock and products were separated in pseudocompounds of interest in refining industry (VR, gasoil, diesel oil, naphtha and gas). Several HDM, HDS and HCC kinetics were proposed, involving thermal and catalytic contributions. The resulting models consisted of systems of differential equations, which were solved along the time taking into account the experimental temperature profile.

The Chi-square and Box and Draper criteria objective functions were minimised to adjust model parameters. The usual optimisation methods (gradientless Nelder & Mead Simplex, and gradient local minimisation Newton-kind methods) were not effective, due to the existence of many local minima. A *simulated annealing* continuous minimisation method showed to be effective. A new more effective hybrid proposed method was developed, applying a Newton-like method between certain *simulated annealing* steps.

Several models were tested, allowing to unscramble thermal and catalytic effects in the developed kinetics, allowing them to be applied to different catalyst concentration reactor hydrodynamic models (like expanded or bubble-column reactors).

Keywords: hydrotreating, hydroconversion, kinetics, curve fitting, vacuum residua.

SUMÁRIO:

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	1
1.2	Apresentação da dissertação	2
2	REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1	Propriedades do resíduo	5
2.1.1	Natureza do petróleo	7
2.1.2	Faixa de ebulição e relação H/C	7
2.1.3	Classes de solubilidade	8
2.1.4	Heteroatomicidade	11
2.1.5	Peso molecular e dimensões	12
2.1.6	Resíduo carbono	12
2.2	Hidroconversão de resíduos	13
2.2.1	Histórico	13
2.2.2	Reações de hidrocessamento de cargas residuais	14
2.2.3	Catalisadores	14
2.2.4	Hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação e hidrodessmetalização	15
2.2.5	Conversão e hidrogenação	16
2.2.6	Formação de coque	22
2.2.7	Desativação do catalisador	24
2.2.8	Aspectos difusivos	27
2.2.9	Formas de contato gás/líquido/sólido	30
2.2.10	Tecnologias estabelecidas (<i>Processos comerciais</i>)	32
2.2.10.1	Leito fixo / móvel	32
2.2.10.2	Leito expandido	32
2.2.10.3	Leito de arraste	37
2.3	Obtenção de dados experimentais de hidrocessamento de cargas residuais	39
2.3.1	Reatores contínuos	41
2.3.2	Reatores batelada	42
2.3.3	Procedimentos e condições empregadas	43
2.4	Cinéticas de hidrocessamento	47
2.4.1	Formulação do modelo	47
2.4.2	Hidrotratamento	49
2.4.3	Conversão	52
2.4.4	O emprego de dados obtidos em reator batelada	58
2.5	A utilização de modelos em projetos e scale-up	61
2.6	Problema de ajuste	62
2.6.1	Métodos de ajuste	63
2.6.1.1	Minimização dos quadrados dos erros	65
2.6.1.2	Máxima verossimilhança	67
2.6.1.3	Estimativa Bayesiana levando em conta informações a priori	71
2.6.1.4	Problema multiresposta – considerações adicionais	72
2.6.2	Métodos de otimização	72
2.6.2.1	Métodos de busca direta	73

2.6.2.2	Métodos envolvendo cálculo do gradiente	75
2.6.2.3	Métodos alternativos	78
2.6.3	Ajuste a sistemas de equações diferenciais	81
2.6.3.1	Cálculo numérico das equações do modelo	82
2.6.3.2	Cálculo dos parâmetros de sensibilidade	84
2.6.4	Estimativa da validade e comparação de modelos	87
2.6.4.1	Comparação de modelos de resposta única	89
2.6.4.2	Comparação de modelos multiresposta	89
2.6.4.3	Estimativa da validade do modelo	89
2.7	Conclusões da revisão	90
3	OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	93
3.1	Programação dos testes	93
3.2	Reator de bancada e sistemas auxiliares	96
3.3	Procedimentos operacionais	99
3.3.1	Preparação do reator	99
3.3.2	Etapa de Carregamento	99
3.3.3	Etapa de Reação	100
3.3.4	Etapa de Descarregamento	100
3.4	Resultados experimentais	100
3.5	Estimativas de erros dos dados experimentais	115
4	IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA DE AJUSTE E MODELAGENS PRELIMINARES	119
4.1	Formulação dos modelos para reator batelada não-isotérmico	120
4.2	Implementação do modelo	122
4.3	Cálculo das funções objetivo	123
4.4	Cálculo das derivadas e Hessiano	124
4.5	Ajuste dos parâmetros do modelo aos dados experimentais	127
4.5.1	Métodos de busca direta	127
4.5.1.1	Busca aleatória	128
4.5.1.2	Simplex de Nelder e Mead	129
4.5.1.3	Simplex com “simulated annealing”	130
4.5.2	Método envolvendo gradiente	133
4.6	Comparação dos resultados empregando os diversos métodos de ajuste	135
5	DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO PARA AJUSTE	141
5.1	Conceito	141
5.2	Implementação	143
5.3	Resultados	145

6	AJUSTE DE DIVERSOS MODELOS.....	155
6.1	Hidrodessulfurização (HDM)	155
6.1.1	Modelo de primeira ordem térmico.....	156
6.1.2	Modelo de primeira ordem catalítico	158
6.1.3	Modelo de ordem ajustável catalítico	159
6.2	Hidrodessulfurização.....	163
6.2.1	Modelo com 1 reação de 1ª ordem	164
6.2.2	Modelo com 1 reação de n ^{esima} ordem	165
6.2.3	Modelo com 2 reações de 1ª ordem	167
6.2.4	Modelo com 2 reações paralelas de n ^{esima} ordem	169
6.2.5	Modelo com 2 grupamentos e 2 reações de 1ª ordem	171
6.2.6	Modelo com 2 grupamentos, 3 reações de primeira ordem	176
6.2.7	Modelo com 2 grupamentos e 4 reações de primeira ordem, 3 catalíticas e 1 térmica	179
6.2.8	Simulação da função HDS a partir de cinética	184
6.3	Hidroconversão	186
6.3.1	Cinéticas com 4 respostas.....	188
6.3.1.1	Esquema A – 3 reações em sequência, 6 parâmetros	188
6.3.1.2	Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros	190
6.3.1.3	Esquema B1 – 5 reações, 10 parâmetros.....	193
6.3.1.4	Esquema C – 6 reações paralelas, 12 parâmetros	193
6.3.2	Cinéticas com 5 respostas.....	196
6.3.2.1	Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros	197
6.3.2.2	Esquema E1 – 7 reações, 14 parâmetros	199
6.3.2.3	Esquema E2 – 7 reações, 10 parâmetros.....	201
6.3.2.4	Esquema F – 9 reações, 18 parâmetros	204
6.3.2.5	Esquema G – 6 reações, 12 parâmetros	206
6.3.2.6	Esquema H – 8 reações, 16 parâmetros	209
6.3.2.7	Esquema N – 13 reações, 26 parâmetros	211
6.3.2.8	Esquema R – 13 reações, 20 parâmetros	215
6.3.3	Critério de Box e Draper	219
6.3.3.1	Esquema A – 3 reações em sequência, 6 parâmetros	220
6.3.3.2	Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros	221
6.3.3.3	Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros	223
6.4	Simulação da função HCC.....	224
7	CONCLUSÕES.....	229
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	235
9	ANEXO	251
9.1	Tabelas dos resultados dos ajustes dos modelos de hidroconversão	251
9.1.1	Esquema A – 3 reações em sequência, 6 parâmetros	251
9.1.2	Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros	253
9.1.3	Esquema C – 6 reações paralelas, 12 parâmetros	255
9.1.4	Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros	256
9.1.5	Esquema E1 – 7 reações, 14 parâmetros.....	258
9.1.6	Esquema E2 – 7 reações, 10 parâmetros.....	259
9.1.7	Esquema F – 9 reações, 18 parâmetros	260
9.1.8	Esquema G – 6 reações, 12 parâmetros	261
9.1.9	Esquema H – 8 reações, 16 parâmetros	262

9.1.10	Esquema N – 13 reações, 26 parâmetros	263
9.1.11	Esquema R – 13 reações, 20 parâmetros	264
9.2	Listagens das rotinas do programa principal	265
9.2.1	Arquivo de cabeçalho para funcionamento do programa HDR.h	265
9.2.2	Programa principal main() ;	266
9.2.3	Cálculo do modelo – <i>function model_derivs()</i> ;	274
9.2.4	Função objetivo (mínimos quadrados) $S_{LS}(\theta)$ - <i>function FunChisq()</i>	276
9.2.5	Função objetivo – critério Box e Draper – <i>function FuncBayes()</i>	277
9.2.6	Cálculo do gradiente e Hessiano (mínimos quadrados) – <i>function GradChisq()</i> e <i>function HessianChisq()</i>	278
9.2.7	Cálculo do gradiente e Hessiano (Box e Draper) – <i>function GradBayesQR()</i> e <i>function HessianBayesQR()</i>	280
9.2.8	Resolução das equações diferenciais ordinárias – <i>function odeint()</i>	282
9.2.9	Gradiente numérico – <i>function Grad_num()</i>	284
9.2.10	Rotina de busca aleatória randsearch()	285
9.2.11	Rotinas para o método do <i>simplex/simulated annealing</i> – <i>function amotsa()</i> e <i>amebsa()</i>	287
9.2.12	Rotina para chamada dos métodos de otimização utilizando gradiente dsmngmin()	289
9.2.13	Rotinas acessórias de alocação de memória e entrada/saída de arquivos	292
9.2.14		299
9.3	Rotinas dos diversos modelos cinéticos de HCC considerados	299
9.3.1	Esquema A – 3 reações em sequência, 6 parâmetros	299
9.3.2	Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros	301
9.3.3	Esquema C – 6 reações paralelas, 12 parâmetros	302
9.3.4	Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros	304
9.3.5	Esquema E1 – 7 reações, 14 parâmetros	305
9.3.6	Esquema E2 – 7 reações, 10 parâmetros	307
9.3.7	Esquema F – 9 reações, 18 parâmetros	309
9.3.8	Esquema G – 6 reações, 12 parâmetros	311
9.3.9	Esquema H – 8 reações, 16 parâmetros	313
9.3.10	Esquema N – 13 reações, 26 parâmetros	315

LISTA DE FIGURAS:

FIGURA 2-1 - ESTRUTURA HIPOTÉTICA DE ASFALTENO, A, B E C SÃO OS AGLOMERADOS POLIAROMÁTICOS PRINCIPAIS, STRAUSS ET AL. (1992).	10
FIGURA 2-2 - MACROESTRUTURA DOS CONSTITUINTES DO RESÍDUO DE VÁCUO E FENÔMENOS DE INSOLUBILIZAÇÃO; S – SATURADOS E AROMÁTICOS, R – RESINAS E A – ASFALTENOS.	11
FIGURA 2-3 - REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO, HDS E HDN.	15
FIGURA 2-4 - POSSÍVEIS REAÇÕES PARA CONVERSÃO DE RESÍDUO EM DESTILADO (SANFORD, CHUNG, 1991; SANFORD, 1991 A).	19
FIGURA 2-5 - POSSÍVEIS PASSOS NA CONVERSÃO DE MOLÉCULA DE RESÍDUO ATHABASCA, PARA HIDROCRAQUEAMENTO E CRAQUEAMENTO TÉRMICO, SEGUNDO SANFORD (1994).	20
FIGURA 2-6 - CURVA S TÍPICA DE DESATIVAÇÃO NO HIDROPROCESSAMENTO (TAMM ET AL., 1981).	24
FIGURA 2-7 - PERFIL DE ATIVIDADE, MANTENDO TEMPERATURA CONSTANTE, SEGUNDO THAKUR E THOMAS (1985).	25
FIGURA 2-8 - TAMANHO DE POROS ÓTIMO PARA HDM E CRAQUEAMENTO DE ASFALTENOS, CONFORME SHIMURA ET AL. (1986).	28
FIGURA 2-9 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE REATOR DE LEITO EXPANDIDO COM RECICLO INTERNO (COLYAR, 1998).	33
FIGURA 2-10 - FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DE PROCESSO LC-FINING NA SYNCRUDE (GRAY, 1994).	34
FIGURA 2-11 – FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO H-OIL NA REFINARIA DE SHUAIBA (EMBABY, 1990).	35
FIGURA 2-12 – CLASSIFICAÇÃO DE REATORES DE LABORATÓRIO (PEREGO E PERATELLO, 1999).	39
FIGURA 2-13 REATORES DE LABORATÓRIO USUAIS – MODOS DE OPERAÇÃO E SISTEMA REACIONAL: G- GÁS, L – LÍQUIDO, S – SÓLIDO (PEREGO E PERATELLO, 1999).	40
FIGURA 2-14- ESQUEMA REACIONAL PARA HDS PROPOSTO POR GRAY E AYASSE (1995).	51
FIGURA 2-15 - MODELOS DE REAÇÃO PARA A HIDROCONVERSÃO DE BETUME ATHABASCA TESTADOS POR KÖSEGLU E PHILLIPS (1988). [] REFERE-SE À CONCENTRAÇÃO OU FRAÇÃO DO COMPOSTO.	53
FIGURA 2-16 - MODELO REACIONAL PARA O HIDROCRAQUEAMENTO DE ASFALTENOS EMPREGADO POR BENITO ET AL. (1997).	54
FIGURA 2-17 - MODELOS CINÉTICO PARA HIDROCONVERSÃO DE RV SEGUNDO GUTIÉRREZ ET AL. (1988).	54
FIGURA 2-18 - MODELO DE HIDROCONVERSÃO DE TAKATSUKA (1989) PARA CÁLCULO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO NOS ASFALTENOS.	55
FIGURA 2-19 - MODELO DE REAÇÃO PARA O HIDROCRAQUEAMENTO DE RV GUDAO NA PRESENÇA DE ADITIVOS (CHENGUANG ET AL., 1994).	56
FIGURA 2-20 - MODELO DE REAÇÃO PARA HIDROCRAQUEAMENTO DE RV SEGUNDO MOSBY (1986).	57
FIGURA 2-21 - APLICAÇÃO DO CONCEITO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA EQUIVALENTE À TEMPERATURA DE REAÇÃO (HECK ET AL., 1992).	60
FIGURA 2-22 - MOVIMENTOS POSSÍVEIS DO <i>SIMPLEX</i> .	74
FIGURA 3-1 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PLANEJADAS.	95
FIGURA 3-2 - FLUXOGRAMA DA UNIDADE BANCADA DE HIDROCONVERSÃO.	98
FIGURA 3-3 - PERFIS DE TEMPERATURA AO LONGO DOS DIVERSOS TESTES.	102
FIGURA 3-4 - DESTILAÇÃO SIMULADA (ASTM-D2887) DA CARGA E PRODUTOS DAS DIVERSAS CORRIDAS DE HIDROCONVERSÃO.	104
FIGURA 3-5 - RENDIMENTOS DE NAFTA+GÁS, DIESEL, GASÓLEO E RESÍDUO, OBTIDOS PARA TBASE E ÓLEO/CAT=10 P/P, VARIANDO-SE TEMPO NO PATAMAR SUPERIOR DE TEMPERATURA.	106
FIGURA 3-6 - RENDIMENTOS DE NAFTA+GÁS, DIESEL, GASÓLEO E RESÍDUO, OBTIDOS PARA TEMPO DE 1H E ÓLEO/CAT=10, VARIANDO-SE TEMPERATURA DO PATAMAR SUPERIOR.	107
FIGURA 3-7 - RENDIMENTOS DE NAFTA+GÁS, DIESEL, GASÓLEO E RESÍDUO, OBTIDOS PARA TEMPO DE 2H E ÓLEO/CAT=10, VARIANDO-SE TEMPERATURA DO PATAMAR SUPERIOR.	108

FIGURA 3-8 - RENDIMENTOS DE NAFTA+GÁS, DIESEL, GASÓLEO E RESÍDUO, OBTIDOS PARA TEMPO DE 2H E TBASE, VARIANDO-SE A RELAÇÃO ÓLEO / CATALISADOR.....	108
FIGURA 3-9 – RESÍDUO CARBONO MICRO DO PRODUTO LÍQUIDO, OBTIDO PARA DIVERSAS TEMPERATURAS E ÓLEO/CAT=10 P/P, VARIANDO-SE O TEMPO.....	109
FIGURA 3-10 - RESÍDUO CARBONO MICRO DO PRODUTO LÍQUIDO, OBTIDO PARA TEMPO DE 1 E 2H E ÓLEO/CAT=10, VARIANDO-SE TEMPERATURA DO PATAMAR SUPERIOR.....	110
FIGURA 3-11 - RESÍDUO CARBONO MICRO DO PRODUTO LÍQUIDO, OBTIDO PARA TEMPO DE 2H E TBASE, VARIANDO-SE A RELAÇÃO ÓLEO / CATALISADOR.....	111
FIGURA 3-12 – TEOR S E V DO PRODUTO LÍQUIDO, OBTIDOS PARA TBASE E ÓLEO/CAT=10 P/P, VARIANDO-SE TEMPO NO PATAMAR SUPERIOR DE TEMPERATURA.....	111
FIGURA 3-13 - TEOR S E V DO PRODUTO LÍQUIDO, OBTIDOS PARA TEMPO DE 2H E ÓLEO/CAT=10, VARIANDO-SE TEMPERATURA DO PATAMAR SUPERIOR.....	112
FIGURA 3-14 - TEOR S E V DO PRODUTO LÍQUIDO, OBTIDOS PARA TEMPO DE 1 E 2H E TBASE, VARIANDO-SE A RELAÇÃO ÓLEO / CATALISADOR.....	113
FIGURA 3-15 – RELAÇÃO ENTRE O TEOR DE ENXOFRE DO PRODUTO E O RENDIMENTO DE RESÍDUO.....	114
FIGURA 3-16 – RELAÇÃO ENTRE O TEOR DE S E O RENDIMENTO DE RESÍDUO CARBONO DOS PRODUTOS.....	114
FIGURA 3-17 - REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE DO ENSAIO DE RESÍDUO CARBONO MICRO, ASTM D4530.....	118
FIGURA 4-1 - MODELO REACIONAL PROPOSTO (PARA TESTE DE MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO DO AJUSTE), ESQUEMA B1.....	120
FIGURA 4-2 – CONVERGÊNCIA DOS PARÂMETROS E DA FUNÇÃO MÍNIMOS QUADRADOS EMPREGANDO-SE O MÉTODO DE BUSCA ALEATÓRIA.....	129
FIGURA 4-3 – CONVERGÊNCIA DOS PARÂMETROS E DA FUNÇÃO MÍNIMOS QUADRADOS EMPREGANDO-SE O MÉTODO DO <i>SIMPLEX</i>	130
FIGURA 4-4 – CONVERGÊNCIA DOS PARÂMETROS E DA FUNÇÃO MÍNIMOS QUADRADOS EMPREGANDO-SE O MÉTODO DE <i>SIMULATED ANNEALING</i>	132
FIGURA 4-5 – CONVERGÊNCIA DOS PARÂMETROS E DA FUNÇÃO MÍNIMOS QUADRADOS EMPREGANDO-SE MÉTODO DO TIPO NEWTON (ROTINA MNH).....	135
FIGURA 4-6 – COMPARAÇÃO DE DIVERSOS MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO PARA MINIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO MÍNIMOS QUADRADOS, APROXIMAÇÃO RUIM.....	136
FIGURA 4-7 - COMPARAÇÃO DE DIVERSOS MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO PARA MINIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO MÍNIMOS QUADRADOS, APROXIMAÇÃO “MEDIANA”.....	137
FIGURA 4-8 - COMPARAÇÃO DE DIVERSOS MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO PARA MINIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO MÍNIMOS QUADRADOS, APROXIMAÇÃO “BOA”.....	139
FIGURA 5-1 - ALGORITMO, EM LINHAS GERAIS, DE MÉTODO PROPOSTO DE MINIMIZAÇÃO GLOBAL.....	144
FIGURA 5-2 – PERFIL DE MINIMIZAÇÃO DO MÉTODO HÍBRIDO PROPOSTO PARA O MODELO DA EQUAÇÃO04-1.....	146
FIGURA 5-3 – PERFIL DE MINIMIZAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO PARA O MODELO E DE HCC DE RESÍDUO.....	146
FIGURA 5-4 – RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO DA EQUAÇÃO04-1 VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	149
FIGURA 5-5 – COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	151
FIGURA 5-6 – PERFIS DE RENDIMENTO SIMULADO PELO MODELO DA EQUAÇÃO04-1, NA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL DA CORRIDA 4 (2H NA TBASE).....	152
FIGURA 5-7 – PERFIS DE RENDIMENTO SIMULADO PELO MODELO DA EQUAÇÃO04-1, NA CONDIÇÃO DE TEMPERATURA FIXA (TBASE), POR 2H.....	152
FIGURA 6-1 – VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, PARA A REMOÇÃO DE VANÁDIO, CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM, TÉRMICA.....	157
FIGURA 6-2 – VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, PARA A REMOÇÃO DE VANÁDIO, CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM, CATALÍTICA.....	159
FIGURA 6-3 – VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, PARA A REMOÇÃO DE VANÁDIO, CINÉTICA DE ORDEM AJUSTADA, CATALÍTICA.....	161
FIGURA 6-4 - PERFIL SIMULADO DO TEOR DE VANÁDIO AO LONGO DA CORRIDA 7, CINÉTICA CATALÍTICA DE ORDEM AJUSTADA.....	161

FIGURA 6-5 – TEORES DE VANÁDIO SIMULADOS, CINÉTICA CATALÍTICA DE ORDEM AJUSTADA, VARIANDO-SE O TEMPO E TEMPERATURA, RELAÇÃO ÓLEO/CATALISADOR =10.....	162
FIGURA 6-6 - TEORES DE VANÁDIO SIMULADOS, CINÉTICA CATALÍTICA DE ORDEM AJUSTADA, VARIANDO-SE A TEMPERATURA E RELAÇÃO ÓLEO/CATALISADOR, TEMPO FIXO DE 60 MINUTOS.....	163
FIGURA 6-7 – VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE, CINÉTICA CATALÍTICA DE PRIMEIRA ORDEM.....	165
FIGURA 6-8 – VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE, CINÉTICA CATALÍTICA DE ORDEM AJUSTADA.....	166
FIGURA 6-9 – VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, REMOÇÃO DE ENXOFRE, 2 REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM, TÉRMICA E CATALÍTICA.....	168
FIGURA 6-10 - VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, REMOÇÃO DE ENXOFRE, 2 REAÇÕES PARALELAS DE ORDEM AJUSTADA, TÉRMICA E CATALÍTICA.....	170
FIGURA 6-11 – PERFIL DE TEOR DE ENXOFRE COM AS CONDIÇÕES DA CORRIDA 7, PARA A CINÉTICA DE 2 REAÇÕES PARALELAS DE ORDEM AJUSTADA.....	171
FIGURA 6-12 – ESQUEMA REACIONAL PARA O MODELO COM 2 GRUPAMENTOS E DUAS REAÇÕES, ITEM 6.2.5.....	172
FIGURA 6-13 - VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, REMOÇÃO DE ENXOFRE, 2 GRUPAMENTOS DE ENXOFRE, 2 REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM CATALÍTICAS.....	175
FIGURA 6-14 – PERFIL DE TEOR DE ENXOFRE SIMULADO COM AS CONDIÇÕES DA CORRIDA 7, EMPREGANDO A CINÉTICA DE 2 GRUPAMENTOS E 2 REAÇÕES.....	175
FIGURA 6-15 – ESQUEMA REACIONAL PARA O MODELO COM 2 GRUPAMENTOS E DUAS REAÇÕES, ITEM 6.2.6.....	176
FIGURA 6-16 – VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, REMOÇÃO DE ENXOFRE, 2 GRUPAMENTOS DE ENXOFRE, 3 REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM CATALÍTICAS.....	178
FIGURA 6-17 – PERFIL DE TEOR DE ENXOFRE SIMULADO COM AS CONDIÇÕES DA CORRIDA 7, EMPREGANDO A CINÉTICA DE 2 GRUPAMENTOS E 3 REAÇÕES.....	179
FIGURA 6-18 – ESQUEMA REACIONAL PARA O MODELO DE HDS COM 2 GRUPAMENTOS E 4 REAÇÕES.....	180
FIGURA 6-19 VALORES PREDITOS VERSUS OBSERVADOS, REMOÇÃO DE ENXOFRE, 2 GRUPAMENTOS DE ENXOFRE, 4 REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM, 3 CATALÍTICAS E 1 TÉRMICA.....	182
FIGURA 6-20 – PERFIL DE TEOR DE ENXOFRE SIMULADO COM AS CONDIÇÕES DA CORRIDA 7, EMPREGANDO A CINÉTICA DE 2 GRUPAMENTOS E 4 REAÇÕES.....	183
FIGURA 6-21 – PERFIS DE TEOR DE ENXOFRE AO LONGO DO TEMPO, PARA DIVERSAS TEMPERATURAS.....	184
FIGURA 6-22 – PERFIS DE TEOR DE ENXOFRE AO LONGO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO A UM TEMPO FIXO DE 60 MIN. PARA DIVERSAS RELAÇÕES ÓLEO/CATALISADOR.....	185
FIGURA 6-23 - PERFIS DE TEOR DE ENXOFRE VARIANDO-SE A RELAÇÃO CATALISADOR/ÓLEO, PARA DIVERSAS TEMPERATURAS.....	186
FIGURA 6-24 – ESQUEMA REACIONAL A.....	188
FIGURA 6-25 – RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO A VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	189
FIGURA 6-26 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO A, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	190
FIGURA 6-27 – ESQUEMA REACIONAL B.....	191
FIGURA 6-28 – RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO B VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	192
FIGURA 6-29 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO B, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	192
FIGURA 6-30 – ESQUEMA REACIONAL C.....	194
FIGURA 6-31 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO C VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	195
FIGURA 6-32 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO C, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	195
FIGURA 6-33 – ESQUEMA REACIONAL D.....	197

FIGURA 6-34 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO D VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	198
FIGURA 6-35 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO D, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	198
FIGURA 6-36 – ESQUEMA REACIONAL E1	199
FIGURA 6-37 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO E1 VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	200
FIGURA 6-38 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO E1, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	201
FIGURA 6-39 – ESQUEMA REACIONAL E2	202
FIGURA 6-40 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO E2 VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	203
FIGURA 6-41 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO E2, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	203
FIGURA 6-42 – ESQUEMA REACIONAL F	204
FIGURA 6-43 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO F VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	205
FIGURA 6-44 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO F, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	206
FIGURA 6-45 – ESQUEMA REACIONAL G.....	207
FIGURA 6-46 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO G VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	208
FIGURA 6-47 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO G, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	208
FIGURA 6-48 – ESQUEMA REACIONAL H.....	209
FIGURA 6-49 – RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO H VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	210
FIGURA 6-50 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO H, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	211
FIGURA 6-51 – ESQUEMA REACIONAL N.....	212
FIGURA 6-52 – RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO N VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	213
FIGURA 6-53 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO N, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE.....	214
FIGURA 6-54 – PERFIS DE CONVERSÃO AO LONGO DO TEMPO, PARA CONDIÇÕES DA CORRIDA 4. EMPREGANDO-SE O MODELO N	214
FIGURA 6-55 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO R VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS.....	217
FIGURA 6-56 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DO MODELO R, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE	218
FIGURA 6-57 - PERFIS DE RENDIMENTO SIMULADO PELO MODELO R, NA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL DA CORRIDA 4 (2H NA TBASE, ÓLEO/CATALISADOR=10).....	218
FIGURA 6-58 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO A VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, PARÂMETROS AJUSTADOS UTILIZANDO CRITÉRIO DE BOX E DRAPER.....	220
FIGURA 6-59 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO A, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE (PARÂMETROS AJUSTADOS UTILIZANDO CRITÉRIO DE BOX E DRAPER).....	221
FIGURA 6-60 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO B VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, PARÂMETROS AJUSTADOS UTILIZANDO CRITÉRIO DE BOX E DRAPER.....	222
FIGURA 6-61 – COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO B, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE (PARÂMETROS AJUSTADOS UTILIZANDO CRITÉRIO DE BOX E DRAPER).....	222
FIGURA 6-62 - RENDIMENTOS CALCULADOS PELO MODELO D VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, PARÂMETROS AJUSTADOS UTILIZANDO CRITÉRIO DE BOX E DRAPER.....	223
FIGURA 6-63 - COEFICIENTES RELATIVOS DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO D, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE (PARÂMETROS AJUSTADOS UTILIZANDO CRITÉRIO DE BOX E DRAPER).....	224

FIGURA 6-64 – PERFIS DE PSEUDOCOMPONENTES SIMULADOS AO LONGO DO TEMPO. A TEMPERATURA CONSTANTE DE TBASE E ÓLEO/CATALISADOR=10. EMPREGANDO A CINÉTICA R	227
FIGURA 6-65 – PERFIS DE PSEUDOCOMPONENTES SIMULADOS AO LONGO DO TEMPO. À TEMPERATURA CONSTANTE DE TBASE+30°C E ÓLEO/CATALISADOR=10, CINÉTICA R	227
FIGURA 6-66 – PERFIS DE FRAÇÃO RESIDUAL AO LONGO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO A UM TEMPO FIXO DE 120 MIN. PARA DIVERSAS RELAÇÕES ÓLEO/CATALISADOR. EMPREGANDO A CINÉTICA R	228
FIGURA 6-67 – COMPOSIÇÃO DOS PRODUTOS VARIANDO-SE A RELAÇÃO ÓLEO/CATALISADOR, COM TEMPO DE REAÇÃO DE 120 MINUTOS NA TEMPERATURA TBASE. EMPREGANDO CINÉTICA R	228

LISTA DE TABELAS:

TABELA 2-1 – CORTES DE INTERESSE COMERCIAL CONSIDERADOS	7
TABELA 2-2 - PROPRIEDADES DAS FRAÇÕES DE UM RV (WIEHE, 1992)	8
TABELA 2-3 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DE PROCESSOS DE HIDROCONVERSÃO EM LEITO EXPANDIDO	36
TABELA 2-4 - EVOLUÇÃO DOS CATALISADORES EMPREGADOS NO PROCESSO H-OIL E COMPARAÇÃO COM LC-FINING	37
TABELA 2-5 - RENDIMENTOS TÍPICOS DO PROCESSO H-OIL (COLYAR, 1998)	37
TABELA 2-6 – CONDIÇÕES DE HIDROCONVERSÃO DE CARGAS PESADAS	45
TABELA 2-7 – CONDIÇÕES DE HIDROCONVERSÃO DE CARGAS PESADAS	46
TABELA 2-8 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA MODELO DE UMA RESPOSTA	90
TABELA 3-1 - PLANEJAMENTO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	96
TABELA 3-2 – RENDIMENTOS OBTIDOS A DIFERENTES CONDIÇÕES, FRAÇÕES MÁSSICAS, E TEORES DE V. S E RCM	105
TABELA 3-3 – VALORES DAS PROPRIEDADES CORRIGIDAS PELO BALANÇO	115
TABELA 3-4 - RESULTADOS DA REPETIÇÃO DE DOIS TESTES À TBASE+5°C. 1H DE PATAMAR E 10G ÓLEO/G CATALISADOR	116
TABELA 3-5 – REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE DO ENSAIO DE DESTILAÇÃO SIMULADA, ASTM D5307	118
TABELA 4-1 - ÍNDICES ADOTADOS PARA OS PSEUDOCOMPONENTES CONSIDERADOS NOS AJUSTES PRELIMINARES	120
TABELA 4-2 – APROXIMAÇÕES INICIAIS PARA AJUSTE DE PARÂMETROS DE MODELO PRELIMINAR EMPREGANDO DIVERSOS MÉTODOS DE AJUSTE	136
TABELA 4-3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DOS PARÂMETROS AJUSTADOS POR DIVERSOS MÉTODOS E TAXA RELATIVA À TBASE, PARA A APROXIMAÇÃO “MEDIANA”	138
TABELA 5-1 – VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS PELO MÉTODO HÍBRIDO, VALOR MÍNIMO DA FUNÇÃO $S_{LS}(\theta)=2,2203E-02$	147
TABELA 5-2 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES, CALCULADOS PELO MODELO DA EQUAÇÃO 4-1 VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS	148
TABELA 5-3 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100(CALC-EXP)/EXP$, PARA O MODELO DA EQUAÇÃO 4-1	150
TABELA 5-4 – COEFICIENTES DE TAXAS RELATIVOS DIVERSAS TEMPERATURAS, EM RELAÇÃO À K_1 NA TBASE, OBTIDOS COM OS PARÂMETROS LISTADOS NA TABELA 5-1	150
TABELA 6-1 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELO DE HDS COM 2 REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM (TÉRMICA E CATALÍTICA)	168
TABELA 6-2 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELO DE HDS COM 2 REAÇÕES DE ORDEM AJUSTADA (TÉRMICA E CATALÍTICA)	170
TABELA 6-3 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELO DE HDS COM 2 GRUPAMENTOS E 2 REAÇÕES CATALÍTICAS DE PRIMEIRA ORDEM	174
TABELA 6-4 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELO DE HDS COM 2 GRUPAMENTOS E 3 REAÇÕES CATALÍTICAS DE PRIMEIRA ORDEM	178

TABELA 6-5 – PARÂMETROS ESTIMADOS PARA MODELO DE HDS COM 2 GRUPAMENTOS E 4 REAÇÕES.	182
TABELA 6-6 – VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO A. UTILIZANDO O MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS	189
TABELA 6-7 – VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO B. UTILIZANDO O MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS	191
TABELA 6-8 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA C OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	194
TABELA 6-9 - ÍNDICES DOS PSEUDOCOMPONENTES CONSIDERADOS NOS AJUSTES DE CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM.	196
TABELA 6-10 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA D OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	197
TABELA 6-11 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA E1 OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	200
TABELA 6-12 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA E2 OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	202
TABELA 6-13 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA F OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	205
TABELA 6-14 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA G OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	207
TABELA 6-15 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA H OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	210
TABELA 6-16 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA N OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	212
TABELA 6-17 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA R OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	217
TABELA 6-18 – VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO A. UTILIZANDO O CRITÉRIO DE BOX & DRAPER.....	220
TABELA 6-19 – VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS PARA O MODELO B. UTILIZANDO O MÉTODO DE BOX & DRAPER	221
TABELA 6-20 VALORES DE PARÂMETROS DA CINÉTICA D OBTIDOS UTILIZANDO O CRITÉRIO DE BOX E DRAPER	223
TABELA 9-1 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS, MODELO A	251
TABELA 9-2 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS. 100 (CALC-EXP)/EXP, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E O MODELO A.	251
TABELA 9-3 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS. CRITÉRIO DE BOX E DRAPER, MODELO A	252
TABELA 9-4 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS. 100 (CALC-EXP)/EXP, EMPREGANDO O CRITÉRIO DE BOX E DRAPER E O CINÉTICA A.....	252
TABELA 9-5 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS. CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA B	253
TABELA 9-6 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS. 100 (CALC-EXP)/EXP, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA B.....	253
TABELA 9-7 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, CRITÉRIO DE BOX E DRAPER, MODELO B	254
TABELA 9-8 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS. 100 (CALC-EXP)/EXP, EMPREGANDO O CRITÉRIO DE BOX E DRAPER E O MODELO B.	254
TABELA 9-9 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, CRITÉRIO DOS MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA C	255
TABELA 9-10 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS. 100 (CALC-EXP)/EXP, EMPREGANDO O CRITÉRIO DE MÍNIMOS QUADRADOS E O MODELO C	255
TABELA 9-11 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA D	256
TABELA 9-12 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS. 100 (CALC-EXP)/EXP, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA D	256
TABELA 9-13 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, CRITÉRIO DE BOX & DRAPER, CINÉTICA D	257

TABELA 9-14 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, CRITÉRIO DE BOX & DRAPER, CINÉTICA D	257
TABELA 9-15 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA E1	258
TABELA 9-16 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA E1	258
TABELA 9-17 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA E2	259
TABELA 9-18 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA E2	259
TABELA 9-19 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA F	260
TABELA 9-20 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA F	260
TABELA 9-21 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA G	261
TABELA 9-22 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA G	261
TABELA 9-23 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA H	262
TABELA 9-24 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA H	262
TABELA 9-25 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA N	263
TABELA 9-26 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA N	263
TABELA 9-27 – VALORES DE RENDIMENTO DOS DIVERSOS CORTES VERSUS DADOS EXPERIMENTAIS, MÍNIMOS QUADRADOS, CINÉTICA R	264
TABELA 9-28 – ERROS PERCENTUAIS DOS RENDIMENTOS, $100 (CALC-EXP)/EXP$, EMPREGANDO MÍNIMOS QUADRADOS E A CINÉTICA R	264

NOMENCLATURA:

F	matriz das funções do modelo
g	funções do modelo
k	fator pré-exponencial
K	número de respostas
M_{CAT}	massa de catalisador/ massa de carga (g/g)
N	número de experimentos
P	número de parâmetros
r	taxa de reação
S	função objetivo
T	temperatura, K
t	tempo, minutos
Tbase	temperatura base, K
T_{REF}	temperatura de referência, K
T_{SA}	“ <i>temperatura</i> ” de <i>simulated annealing</i>
x	vetor das variáveis de cada experimento
Y	matriz das respostas calculadas
Z	matriz das respostas calculadas menos as funções do modelo

LETRAS GREGAS

δ	parâmetro de especificação da taxa de queda de T_{SA}
λ	parâmetro do método de <i>simulated annealing</i>
σ	desvio padrão
Γ	matriz Hessiana da função objetivo
ε	vetor dos erros
γ	vetor do gradiente da função objetivo
η	respostas
η	vetor das respostas
θ	vetor dos parâmetros

SUBSCRITOS

1	referente ao corte nafta+gás, PIE-180°C
2	referente ao corte diesel, 180-320°C
3	referente ao gasóleo, 320-540°C
4	referente ao RV ou ao RV não-RCM, 540°C+
5	referente ao RCM
Bayes	critério de Box e Draper
<i>Cat</i>	catalítico
LS	mínimos quadrados
REF	referência
S	enxofre
<i>Therm</i>	térmico
V	vanádio

SIGLAS

RV	resíduo de vácuo
HCC	hidroconversão
HDS	hidrodessulfurização
HDM	hidrodesmetalização
HDN	hidrodesnitrogenação
HYD	hidrogenação
OD	óleo decantado de FCC
EXP	experimental
CAT	catalítico
PIE	ponto inicial de ebulição
PFE	ponto final de ebulição

1 Introdução

A atual conjuntura de refino dos crus brasileiros pode ser descrita resumidamente como:

- acréscimo de produção de óleos pesados, como o do campo Marlim;
- aumento no fornecimento e demanda por gás natural;
- menores margens de ganho no refino;
- especificações mais restritas de qualidade de óleo diesel e gasolina;

Tendo em vista este cenário, o PROTER (Programa de Tecnologias Estratégicas de Refino), da PETROBRAS, vem desenvolvendo atividades para aumentar a taxa de conversão de resíduo e reduzir custos operacionais, adequando processos existentes aos crus brasileiros pesados (CHANG, 1999).

Os perfis de consumo de combustíveis no país mostram a crescente necessidade de diesel somado a uma disponibilidade maior de resíduos. Os crus de poços gigantes da Bacia de Campos, como os de Marlim, são caracterizados como pesados em função da alta percentagem de fundo de barril dos mesmos. Espera-se ainda a diminuição do consumo de óleo combustível em função das perspectivas de utilização de gás natural.

Necessitam-se, portanto, de processos de conversão de resíduo cujos maiores rendimentos sejam de corte diesel.

Uma das alternativas é a hidroconversão catalítica, que permite maximizar o rendimento nos destilados médios de interesse, com maior qualidade dos produtos. O PROTER definiu como estratégica a rota de Hidroconversão em Leito Expandido - HCLE.

Como etapa do PROTER foi construída a unidade piloto de hidroconversão U-104, na Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX), para o desenvolvimento de processo de hidroconversão em leito expandido (HCLE). Adicionalmente foi adquirido um reator bancada para teste de catalisadores e suporte à unidade piloto.

1.1 Objetivos

As principais metas do presente trabalho foram:

- obtenção de dados experimentais de hidroconversão de resíduo de vácuo Marlim, empregando reator batelada;

- ❑ proposição de modelos cinéticos para descrição dos fenômenos envolvidos na hidroconversão;
- ❑ ajuste dos parâmetros dos modelos a partir dos dados experimentais.
- ❑ o ajuste de parâmetros dos modelos levou a um objetivo não contemplado originalmente no presente trabalho, desenvolvendo-se um novo procedimento robusto de minimização aplicado ao ajuste de parâmetros para permitir a comparação dos modelos propostos.

As condições de teste e os modelos vislumbraram a utilização da cinética em modelos de reator de leito fluidizado trifásico, em diferentes regimes de operação. O tratamento dos dados e o procedimento de ajuste foram implementados para quantificar os efeitos reacionais complexos dos diversos grupos de compostos envolvidos nas reações de hidroprocessamento.

O trabalho objetiva suportar o desenvolvimento de processo de hidroconversão de RV Marlim, sendo um convênio com a PETROBRAS.

1.2 Apresentação da dissertação

Inicialmente são discutidos na revisão bibliográfica os assuntos envolvidos no trabalho.

A natureza das frações pesadas de petróleo foi discutida, a fim de embasar o entendimento dos mecanismos de hidroconversão dos resíduos e os processos industriais.

Os aspectos tecnológicos envolvidos na hidroconversão de resíduo foram discutidos, ressaltando-se as principais reações, os catalisadores empregados, os mecanismos de conversão, formação de insolúveis durante a reação (coque), desativação do catalisador, aspectos difusivos e formas de contato entre as fases.

Partindo da ótica dos conceitos apresentados, foi apresentado um apanhado das tecnologias similares disponíveis comercialmente.

A partir da visão global do processo de hidroconversão de resíduos, é discutida a literatura de obtenção de dados experimentais de hidroconversão de cargas residuais. Discutem-se os tipos principais de reatores utilizados, contínuos e batelada, e efetua-se um apanhado das condições e procedimentos empregados na hidroconversão.

O passo seguinte, a obtenção de cinéticas de hidroprocessamento, é discutida principalmente a partir do emprego de dados obtidos em reator batelada. Apresentam-se algumas cinéticas de hidroconversão de resíduo disponíveis na literatura, bem como a utilização destas em projetos e *scale-up*.

Como as cinéticas envolvem diversas reações em série e paralelo, citam-se as dificuldades na obtenção dos parâmetros, discutindo-se o problema de ajuste – procedimentos de ajuste e métodos de otimização. Como a carga e reagentes são compostos distintos, também é considerado o tratamento de dados multiresposta por estimativa bayesiana. São ainda levantadas questões referentes ao ajuste a sistemas de equações diferenciais e métodos locais e globais de minimização.

A partir do levantamento bibliográfico, condições operacionais e modos de operação de um reator batelada são propostos, no capítulo 3. O resíduo de vácuo Marlim é hidroconvertido em diversas condições. Os resultados das caracterizações pertinentes da carga e produtos, efetuadas no CENPES, são apresentados.

No capítulo 4 são propostos alguns modelos, efetuando-se ajustes preliminares, por diversos métodos de minimização. Os resultados mostram a necessidade de implementar um método mais robusto de minimização.

No capítulo 5 é proposto um método de minimização bastante robusto, baseado na combinação de um métodos de otimização global e local.

No capítulo 6 é apresentada a utilização do método proposto ao ajuste de diversos modelos aos dados experimentais. Os diversos modelos são comparados, na tentativa de um entendimento maior dos fenômenos envolvidos na hidroconversão.

As conclusões finais são apresentados no capítulo 7 e na sequência, as bibliografias utilizadas e listagens adicionais anexas.

2 Revisão da Literatura

A literatura referente aos aspectos envolvidos no desenvolvimento do presente trabalho foi considerada. Para tanto, foram levantados os aspectos referentes à tecnologia de hidroprocessamento de resíduo, à obtenção de dados experimentais no tratamento de tais cargas, e as metodologias de ajuste dos parâmetros de modelos matemáticos (cinéticas) a partir de dados experimentais.

2.1 *Propriedades do resíduo*

O petróleo tornou-se indispensável para a civilização desde a sua descoberta em quantidades comerciais em 1859, na Pensilvânia, Estados Unidos. Devido às inúmeras aplicações, notadamente como fonte de energia, o consumo de petróleo cresceu verticalmente no século XX, alcançando o auge em 1973. Nesta oportunidade, tendo como origem o conflito no Oriente Médio, o preço do petróleo rapidamente quadruplicou, provocando grande choque na economia mundial.

A partir daí, tornou-se forte a necessidade de um maior aproveitamento no refino do petróleo: a exploração de crus pesados, e uma adequação dos processos de refino existentes, bem como a criação de novos processos.

No Brasil a estrutura de consumo de energia se alterou mais profundamente a partir de 1979, motivada pela segundo grande alto no preço do petróleo decorrente do início da guerra entre Irã e Iraque. Através do aumento da produção interna de petróleo, decorrente da entrada em produção dos poços da bacia de Campos, da substituição do petróleo por energias renováveis (álcool e outros combustíveis de origem vegetal) e hidrelétricas, obteve-se um equilíbrio na balança de pagamentos, a qual estava bastante pressionada pela conta petróleo. Como resultado desta política, o perfil da estrutura de consumo no Brasil sofreu profunda alteração, aumentando-se o consumo de GLP e destilados médios (diesel) em detrimento dos leves (gasolina) e dos pesados (óleo combustível).

A produção e reservas internas de petróleo e gás advindas principalmente da Bacia de Campos e em águas profundas, iniciadas entre os anos de 1981 e 1987, mais que triplicaram, resultando em cerca de 70% do consumo nacional. O ritmo das descobertas a partir da segunda metade dos anos 80 destacaram o Brasil no cenário mundial.

A disponibilidade de óleos pesados, com grande rendimento em fração residual (principalmente resíduo da destilação a vácuo – RV), torna necessário o emprego de processos que permitam converter o resíduo em destilados.

Conforme WISDOM et al. (1998A), as opções tecnológicas para aproveitamento do fundo do barril mudaram drasticamente desde o início do refino de petróleo. Inicialmente, a fração residual era disposta. Como resultado da demanda de gasolina, desenvolveu-se o craqueamento térmico (1914), o coqueamento retardado (1930) e posteriormente o craqueamento catalítico (1936).

O hidroprocessamento (refino catalítico com hidrogênio) foi desenvolvido posteriormente em função dos seguintes fatores:

- ❑ Baixo custo do hidrogênio da reforma catalítica (a partir dos anos 50).
- ❑ Os aumentos de preço do petróleo na década de 70.
- ❑ Restrições ambientais.

Atualmente, observa-se uma tendência ao aumento de capacidade de hidroprocessamento de resíduo, em conjunto com uma diminuição da demanda por óleo combustível (uma das destinações da fração residual), somado a um declínio de produção de crus leves (WISDOM, 1998A).

WISDOM et al. (1998 B) consideraram em casos de estudo a hidroconversão de resíduo mais rentável economicamente que o coqueamento retardado.

As propriedades de interesse do petróleo e derivados estão ligadas à sua utilização comercial, possibilitando a adequação dos produtos gerados no refino às especificações dos produtos do refino.

Uma maior presença de cargas pesadas significa para as refinarias o processamento de cargas com menor gravidade API, menor relação H/C e uma maior quantidade de enxofre e metais contaminantes (Ni, V).

A separação das cargas por métodos de análise química ou física e as análises das frações obtidas objetiva entender as diferenças de comportamento de várias cargas em condições iguais de processamento.

2.1.1 Natureza do petróleo

O óleo cru é formado por uma infinidade de compostos. Estima-se que o cru contenha mais de 10^5 a 10^6 moléculas diferentes, a maior diversidade se concentrando no resíduo da destilação a vácuo, denominado RV (resíduo de vácuo).

A destilação do cru nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo gera as frações de interesse comercial. Existe a jusante outra série de processos de refino objetivando adequar as especificações dos cortes às necessidades de rendimento e qualidade. Em função das aplicações e dos processos utilizados é que se entende melhor a influência da composição do petróleo e suas características (SPEIGHT, 1995).

A fim de permitir a adequação dos produtos gerados ao uso, criou-se uma série de tecnologias próprias para análise das propriedades do petróleo e derivados. Podem ser citadas principalmente a faixa de ebulição, o teor de heteroátomos e, para as frações residuais, as classes de solubilidade.

2.1.2 Faixa de ebulição e relação H/C

A faixa de ebulição de um derivado de petróleo é função principalmente de seu peso molecular e menos fortemente de sua natureza (parafínica, olefínica, aromática, naftênica ou mista) e teor de heteroátomos.

Cada derivado de petróleo apresenta faixas de destilação características. A Tabela 2-1 apresenta cortes de interesse comercial típicos, considerados no presente trabalho.

Tabela 2-1 – Cortes de interesse comercial considerados

Corte	Nome	Corte típico: PIE-PFE, °C
1	Gás	C ₁ -C ₄
2	Nafta	C ₅ -180°C
3	Diesel	180-320°C
4	Gasóleo	320-538°C
5	Resíduo de vácuo	538°C+

PIE= Ponto inicial de ebulição, PFE= ponto final de ebulição

A relação C/H fornece uma medida da qualidade da carga em questão (mais aromática ou parafínica), também estando ligada à faixa de ebulição do produto. Para resíduo, uma relação H/C molar típica é de cerca de 1,5, aumentando para 1,8 nos destilados.

2.1.3 Classes de solubilidade

A separação das frações não-destiláveis (residuais) pode ser efetuada usando técnicas de precipitação e cromatografia líquida. Os procedimentos variam quanto as condições de separação, porém, fixas as condições, os rendimentos são reprodutíveis (SPEIGHT, 1984).

WIEHE (1992, 1996) e WIEHE e LIANG (1996) apresentaram esquema usual de fracionamento de resíduo por classes de solubilidade. São definidos o coque (ou insolúveis em tolueno), os asfaltenos (insolúveis em n-C₇ e solúveis em tolueno), resinas (adsorvidos em argila, desorvidos por acetona), e saturados e aromáticos (filtráveis ou não em MEK a -78°C).

GRAY (1994) apresenta outro esquema de separação da fração pesada com a definição de coque e sólidos como insolúveis em tetrahidrofurano (THF), pré-asfaltenos (solúveis em THF e insolúveis em benzeno), asfaltenos (solúveis em benzeno e insolúveis em n-C₅) e maltenos (solúveis em n-C₅). Os maltenos podem por sua vez ser separados em resinas (adsorvidos em sílica gel ou argila) e óleos. Os óleos podem por sua vez ser separados em aromáticos (adsorvidos em uma coluna de sílica-alumina) e os saturados (não adsorvidos).

São obtidos resultados diversos para cada procedimento de separação (SPEIGHT, 1991). Um acrônimo para tal protocolo de separação é SARA (*saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos*), podendo ser implementado em cromatografia capilar (REYNOLDS, 1996). Trabalhos posteriores para caracterização e verificação da processabilidade de resíduos a partir de classes de solubilidade foram efetuados. WIEHE (1995, 1996) efetuou caracterização por mapeamento com parâmetro de solubilidade bidimensional, empregando-se diversos solventes.

WIEHE (1992), analisando as propriedades de cada fração, observou, em concordância com a literatura anterior (SPEIGHT, 1991), que a *classe* dos saturados são as moléculas de menor peso molecular, menor quantidade de aromáticos e enxofre. A classe dos aromáticos apresenta moléculas mais aromáticas que a classe dos saturados, e contém pequena quantidade de heteroátomos, além do enxofre. Já as resinas apresentam teores maiores de oxigênio e nitrogênio, em relação aos aromáticos. De todas as classes de compostos, os asfaltenos apresentam o maior peso molecular, e usualmente os maiores teores de heteroátomos, bem como a menor relação H/C, indicando maior grau de condensação molecular (SPEIGHT, 1975). Na Tabela 2-2 são apresentadas as propriedades de um determinado RV, separado segundo o procedimento de WIEHE (1992), observando-se as tendências discutidas na literatura.

Tabela 2-2 - Propriedades das frações de um RV (WIEHE, 1992)

Fração	%p	C	H	H/C	S	O	N	V	Ni	PM	RCM
		%p	%p	atom	%p	%p	%p	ppm	Ppm	mol/g	%p
saturados	18	84,54	12,31	1,73	2,74	0	0,03	0	0	920	1,8
aromáticos	17	81,87	10,00	1,46	5,56	0	0,12	0	0	613	8,7
resinas	40	82,08	9,50	1,38	6,09	7,72	0,77	260	110	986	24,6
asfaltenos	25	81,93	7,94	1,15	7,50	1,55	1,15	740	230	2980	49,6
total	100	82,45	9,70	1,40	5,75	1,08	0,62	289	102	1040	24,2
resíduo inicial	100	82,95	9,92	1,42	5,73	0,77	0,77	300	100	1183	24,0

PM – peso molecular, por osmometria de pressão de vapor; RCM – resíduo carbono micro; atom. – atômico.

Os asfaltenos são considerados as moléculas mais refratárias aos processos de conversão de resíduo, especialmente a hidroconversão (STORM et al., 1997).

Diversos trabalhos procuraram definir estruturas médias dos asfaltenos e outras classes constituintes (compostos modelo), que permitissem explicar o comportamento do resíduo em condições de processamento (DICKIE e YEN, 1967; STRAUSZ et al., 1992, STRAUSZ et al., 1998).

De um modo geral, considera-se que as moléculas de classe asfáltica são constituídas por um ou mais agregados naftênico-aromáticos (polícíclicos), ligados por cadeias alifáticas. Os agregados apresentam diversas ramificações e cadeias aromáticas e naftênicas. Tal estrutura conceitual é utilizada inclusive para a geração estocástica de conjuntos de moléculas para simulação de reações envolvendo cargas residuais, a partir de parâmetros de distribuição de propriedades (NEUROK et al., 1994).

STRAUSZ et al. (1992) definiram uma estrutura hipotética de asfalteno de óleo pesado proveniente de betume Athabasca, apresentada na Figura 2-1. A molécula média foi construída a partir de diversas informações (peso molecular, ressonância magnética nuclear, fragmentos de pirólise, difração de raios-X, destruição seletiva das moléculas por oxidação catalisada por rutênio). Os grupos aromáticos foram desenhados no plano do papel, mas espera-se que os discos aromáticos estejam alinhados no mesmo plano, segundo demonstram cálculos de dinâmica molecular (ROGEL, 1995) e outras medidas indiretas, como propriedades reológicas do resíduo (NORTZ et al., 1990; KYRIACOU et al., 1988).

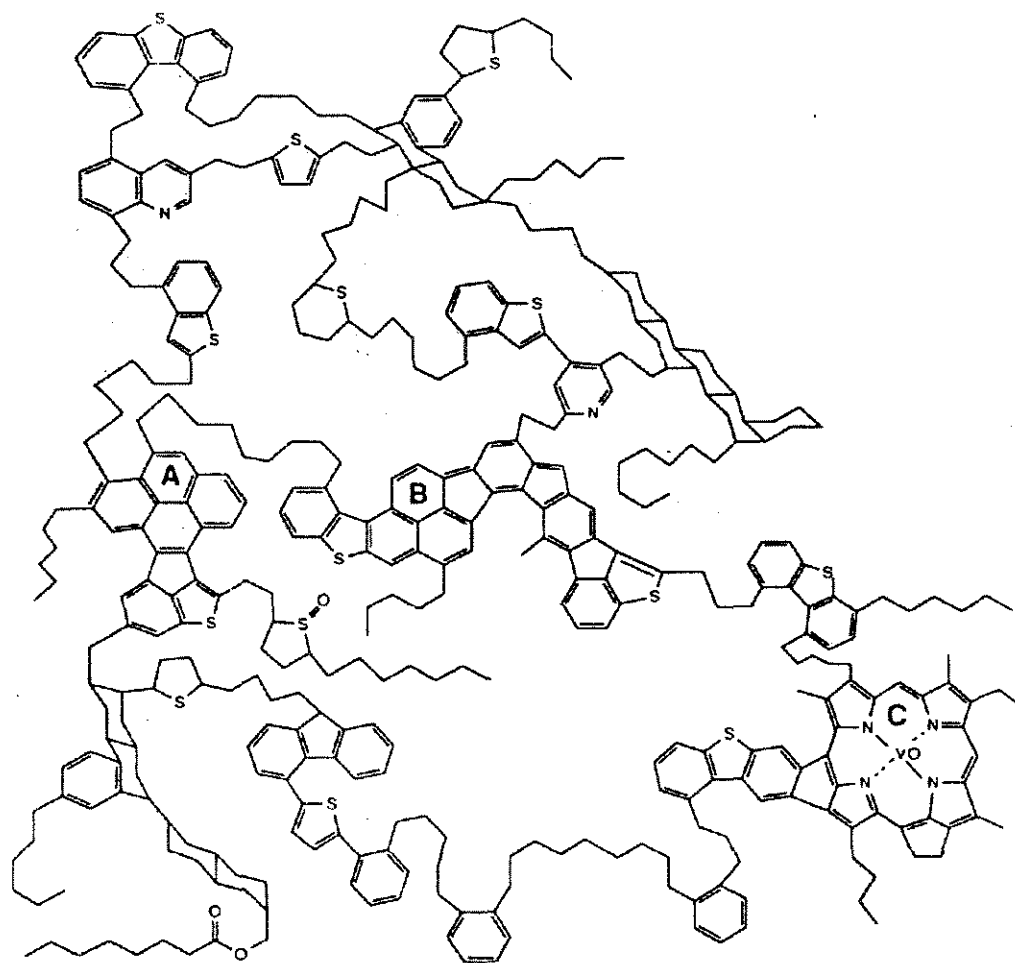


Figura 2-1 - Estrutura hipotética de asfalto, A, B e C são os aglomerados poliaromáticos principais, STRAUSZ et al. (1992).

SPEIGHT e LONG (1995) questionam o conceito de utilização de uma molécula padrão para explicar o comportamento da classe asfáltica durante as operações de exploração e processamento, preferindo definir os asfaltenos como uma mistura complexa de peso molecular e polaridade variáveis.

As resinas podem ser consideradas semelhantes às subunidades dos asfaltenos, de menor peso molecular (SPEIGHT, 1991). , Aceita-se o arranjo macroestrutural descrito na Figura 2-2, em função das propriedades reológicas do fluido, o equilíbrio de fases do resíduo em diversas condições (adição de solvente, conversão) e dados de difração de raio X (WIEHE, 1996; STORM, 1995).

Corroborar o modelo da estrutura micelar do resíduo (Figura 2-2) o fato de os asfaltenos serem insolúveis no petróleo sem as resinas (SPEIGHT, 1991). Ainda, o modelo foi aplicado para

elucidar a formação de coque (insolúveis) em determinadas condições de hidroprocessamento como equilíbrio de fase, conforme item 2.2.6 - Formação de coque.

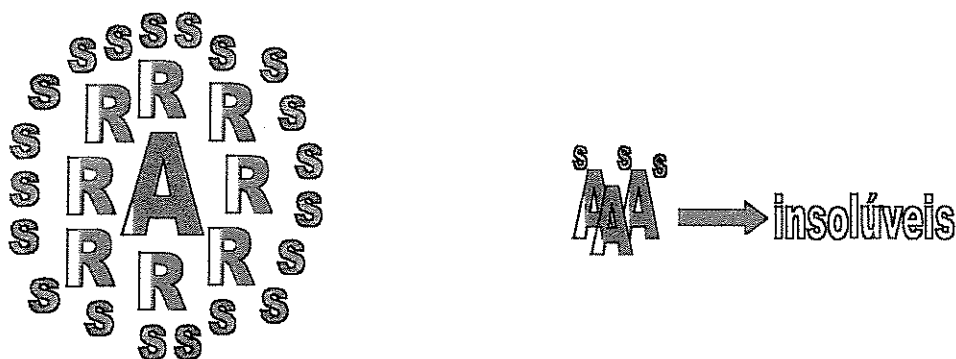


Figura 2-2 – Macroestrutura dos constituintes do resíduo de vácuo e fenômeno de insolubilização; S – saturados e aromáticos, R – resinas e A – asfaltenos.

2.1.4 Heteroatomicidade

A quantificação do teor de aromáticos do resíduo e de seus constituintes é importante por diversos motivos. São contaminantes usuais o S, N, O, e os metais Ni e V.

Freqüentemente o objetivo principal do processamento do resíduo é remoção de enxofre, antes da utilização em outro processo de conversão. Sem o hidrotratamento, o enxofre seria incorporado aos produtos, e levaria também a problemas de emissões em algumas unidades (SPEIGHT, 1981).

Os teores de Ni e V por sua vez são bastante danosos (especialmente V) ao processamento de cargas residuais em unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC).

O enxofre é encontrado em homólogos do tiofeno, que podem ser resistentes ao processamento posterior, e como sulfetos, que são mais facilmente removíveis. Sulfetos foram identificados ligando grupos de maior peso molecular, sugerindo que sua remoção pode favorecer a conversão em elementos de menor peso molecular (GRAY et al., 1995).

O nitrogênio, por sua vez, encontra-se presente em duas formas principais, como não básico (derivados dos pirróis) e básicos (derivados da piridina) (GRAY, 1994). Os nitrogenados são removidos com dificuldade, sendo os nitrogenados básicos os mais refratários.

Os metais ocorrem em duas formas orgânicas, como porfirinas, onde os metais encontram-se ligados em estruturas análogas à da clorofila (conforme grupo C da Figura 2-1), e metais não porfirínicos, que se encontram associados aos grupos polares nos asfaltenos.

2.1.5 Peso molecular e dimensões

O conhecimento do tamanho e o peso molecular das moléculas, principalmente dos compostos mais refratários presentes no resíduo (asfaltenos), é importante em função dos efeitos difusivos em catalisadores porosos.

Diversas técnicas são empregadas para medida do peso molecular dos resíduos (MOSCHOPEDIS et al., 1976; SPEIGHT et al., 1985). SPEIGHT et al. (1985) apresentam revisão sobre diversas técnicas analíticas, sendo a mais comumente reportada a osmometria de pressão de vapor (VPO). São reportados pesos moleculares de 1000 a 10000 kg/kmol. Entretanto, há dificuldade na medida, sendo diversa para cada solvente utilizado e concentração de asfaltenos, em função da tendência destes à auto-associação (MOSCHOPEDIS et al., 1976).

LAUX (1993) cita uma dimensão média para micelas asfálticas nas condições de reação de cerca de 30 Å, e que portanto a faixa ideal para catalisadores de hidrocessamento de resíduo é da faixa de 100 a 200 Å. De modo geral, encontra-se na literatura que as faixas ideais de tamanho para processamento de resíduo em catalisadores monomodais é da ordem de 100 a 200 Å para HDM e 200 a 300 Å para craqueamento de asfaltenos (SHIMURA, SHIROTO e TAKEUCHI, 1986). RUCKENSTEIN e TSAI (1981) citam que o tamanho médio das moléculas no resíduo é de 25 a 150 Å.

2.1.6 Resíduo carbono

A medida de resíduo carbono Ramsbottom (RCR, ASTM D 189-81) pode dar idéia da processabilidade do resíduo e a tendência à formação de coque. O método consiste na destilação destrutiva do material, e medida do coque formado.

Prefere-se atualmente utilizar a medida do resíduo carbono micro (RCM), método ASTM D 4530-85, que fornece resultados equivalentes, com maior reprodutibilidade, repetibilidade e menor quantidade de amostra.

SANFORD e CHUNG (1991) consideram a separação entre resíduo RCM e resíduo não-RCM uma alternativa à separação por classes de solubilidade para medir a processabilidade do resíduo, e explicar o comportamento do mesmo a diferentes condições de processamento.

SANFORD e CHUNG (1991) compararam dados de conversão de S, vanádio e RCM, para uma mesma carga, em processamento batelada e contínuo, em uma faixa bastante larga de conversão, obtendo correlações entre as propriedades. Os autores observaram, comparando-se os

rendimentos de RCM e HDM para um mesmo grau de HDS, em unidade piloto e reator **batelada**, que não havia remoção seletiva de RCM como função do coqueamento inicial do catalisador.

2.2 Hidroconversão de resíduos

Existe demanda crescente por destilados médios do petróleo, acompanhada da necessidade de processamento de crus mais pesados.

Os objetivos principais da hidroconversão podem ser listados:

- Converter material de alto peso molecular em destilados (compostos com temperatura de ebulição menor do que 538°C), o que requer a quebra de ligações C-C e C-S no resíduo.
- Melhorar a relação H/C dos produtos destilados, de 1,5 da carga para 1,8 mol/mol, típico de combustíveis, principalmente para destilados médios (diesel e querosene de aviação).
- Remoção de heteroátomos para níveis aceitáveis, especialmente S, e metais.

2.2.1 Histórico

A disponibilidade de resíduos da destilação de petróleo, e a maior necessidade por destilados, levou ao desenvolvimento de processos de conversão dos mesmos. Estes podem ser classificados em processos de rejeição de carbono e de adição de hidrogênio.

Os processos de rejeição de carbono envolvem a formação de subprodutos de menor valor agregado (coque) e de destilados. Os destilados resultantes dos processos de rejeição de carbono podem ser posteriormente tratados para remoção de heteroátomos, ou alternativamente, remoção na carga. O tratamento pode visar também à adequação de outras especificações, como o número de cetana no diesel.

Considerações econômicas ditam a escolha entre processos de adição de hidrogênio versus remoção de carbono. Quando a diferença de preço entre resíduo e óleos leves é grande, há favorecimento de processos de adição de hidrogênio. Ao contrário, com pequeno diferencial de preço, os processos de rejeição de carbono são preferíveis. Da mesma forma, preço elevado de cru favorece os processos de adição de hidrogênio.

Processos de rejeição de carbono podem ser subdivididos em processos onde há rejeição de parte da carga como subproduto ou coque, e os que convertem a maior parte do óleo em gás, vapor e calor. Exemplos do primeiro tipo de processo incluem coqueamento retardado e desasfaltação. Exemplos do segundo tipo de processos de rejeição de carbono incluem coqueamento fluido, craqueamento catalítico fluidizado (FCC) de cargas residuais.

Maiores detalhes sobre a evolução das tecnologias de hidroconversão de cargas residuais são discutidos nos itens subseqüentes.

2.2.2 Reações de hidroprocessamento de cargas residuais

O hidroprocessamento de cargas comerciais é largamente praticado na indústria de petróleo, e também em menor grau na liquefação de carvão e melhoria dos combustíveis sintéticos. O processo envolve catalisador de molibdênio sulfetado (ou tungstênio), promovido por Ni ou Co.

Os catalisadores de hidroprocessamento são bastante versáteis, exibindo atividade para diversas reações.

As reações de maior interesse no hidroprocessamento são a hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodesmetalização (HDM). As reações envolvem hidrogenólise de ligações C-heteroátomos. Também é importante a hidrogenação de aromáticos (HYD).

2.2.3 Catalisadores

Os catalisadores de metal nobre, Pt e Pd, suportados, foram inicialmente utilizados em hidrogenação. Entretanto, a utilização de tais catalisadores para frações de petróleo em geral não se mostrou viável, em função da desativação da fase hydrogenante pela formação de sulfetos metálicos.

Embora sejam menos ativos que os metais nobres, uma variedade de metais de transição possuem capacidade hydrogenante, como Fe, Ni, Co, Mo, W. Vantajosamente, são ativos mesmo em forma sulfetada.

Desenvolveram-se então uma série de catalisadores baseados em misturas de Ni e/ou Co e Mo ou W, suportados usualmente em alumina.

Nas condições de operação, as fases ativas são cristalitos de MoS_2 promovidos por Ni ou Co. Os catalisadores são ativos na fase sulfeto, sendo presulfetados ou sulfetados *in situ* com carga contendo enxofre.

Os suportes empregados consistem de alumina de transição de alta área (cerca de 200 m^2). O tamanho de poro médio é da ordem de 75 a $300 \text{ \AA}$.

Para catalisadores que objetivam primariamente o HDM, é comum a utilização de suporte bimodal (contém macroporos e microporos).

Os catalisadores são gradualmente desativados em serviço devido à deposição de vanádio ou níquel, e à formação de coque.

Nos catalisadores de hidroprocessamento podem ser listados dois tipos diversos de sítios, um sítio de hidrogenação (vacâncias de ânions no sulfeto de Mo), onde ocorre hidrogenólise e hidrogenação (incluindo quimiosorção de H_2), e o sítio ácido, de Lewis, nos cátions Al^{+3} (TERNAN e PACKWOOD, 1986). Os sítios indesejados levam à formação de coque por reações de desidrogenação.

2.2.4 Hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação e hidrodessmetalização

As reações de HDM e de hidrotratamento (HDT, que envolve HDS e HDN) podem ser expressas da seguinte forma:

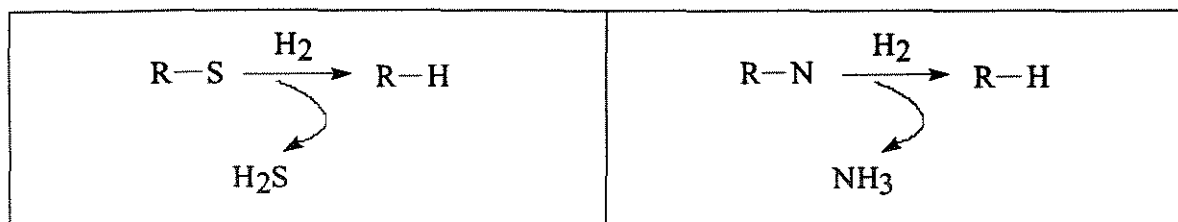


Figura 2-3 - Reações de hidrotratamento, HDS e HDN

As reações de hidrodessulfurização resultam em produto sem enxofre e H_2S . Da mesma forma, a reação de hidrodessnitrogenação irá resultar em produto sem nitrogênio e NH_3 , na fase gás.

Já no HDM, o metal permanece na superfície do catalisador, em forma de sulfeto.

A estequiometria na Figura 2-3 não está considerada de forma explícita, uma vez que diversos mecanismos de HDS e HDN podem estar implicados, resultando em diversos subprodutos, até a remoção final do heteroátomo.

No caso do HDS, dois mecanismos são responsáveis pelo HDS, a hidrogenólise direta dos tiofenos, com remoção direta do enxofre, ou a hidrogenação e posterior remoção dos sulfetos (GRAY et al., 1995).

Na remoção do nitrogênio básico, há necessidade de hidrogenação do anel aromático que contém o heteroátomo, para posteriormente ser transformado em não básico, e então HDN, a exemplo da piridina/piperidina. Essa reação é limitada termodinamicamente, necessitando-se altas pressões parciais de hidrogênio a temperaturas severas para promover a saturação e posterior conversão (HO, 1988).

Observa-se uma interação entre a conversão de enxofre e a conversão do resíduo. A fração residual de enxofre torna-se cada vez mais difícil de remover, uma vez que está associada às moléculas pesadas ("enxofre asfáltênico"), de maior peso molecular e mais refratárias (conforme SCOTT et al., 1970, em FAN, 1989).

MIKI et al. (1983) verificaram que pirróis monocíclicos eram hidrogenados e decompostos, entretanto carbazóis e outros nitrogenados policíclicos eram dificilmente decompostos. Também observa-se pequena diminuição do teor de nitrogenados na fração pesada restante, após hidroconversão (MIKI et al., 1983).

2.2.5 Conversão e hidrogenação

Reações térmicas ocorrem espontaneamente em misturas orgânicas a temperaturas suficientemente altas, sendo não-catalíticas. As ligações C-C em aromáticos são muito mais fortes em função da estabilização de ressonância, o que torna as ligações inquebráveis a temperaturas normais de processo (<600°C). A fim de permitir a quebra, o caráter aromático deve ser eliminado por hidrogenação (GRAY, 1994).

Catalisadores hidrogenantes com funções ácidas não são comumente utilizados em hidroconversão de resíduos, em função da hidrogenação bastante severa, por formação de coque e inibição da acidez por adsorção de nitrogenados básicos.

Parte da conversão também deve estar ligada às funções de HDT e HDM, uma vez que os produtos destas reações apresentam usualmente menores pesos moleculares e temperatura de ebulição (GRAY, 1994).

MOSBY et al. (1986) consideram a conversão em um reator de HDT de resíduo como primariamente térmicas, tendo desenvolvido uma cinética baseada em reações térmicas.

MIKI et al. (1983), compararam dados de hidrocraqueamento de resíduo de vácuo com e sem catalisador. Segundo os autores, apesar do consenso na literatura de que a conversão no hidrocraqueamento catalítico era predominante térmico, a relação entre os efeitos térmicos e catalíticos não havia sido analisada com detalhe. Os autores sugeriram que a conversão em frações < 300°C eram devido a reações praticamente térmicas. Para frações mais pesadas, o perfil de conversão mudava com a presença de catalisador, em função das reações de desidrogenação/policondensação inibidas pela hidrogenação (catalisador). Verificaram também que a conversão, relação H/C, teor de enxofre e de nitrogênio mostraram-se diversos na presença de catalisador.

ASAKA et al. (1983) promoveram a hidroconversão de asfaltenos (insolúveis em n-C₇) separados de diversos resíduos (resíduo Khafji, cru Boscan, e betume Athabasca). A partir dos dados obtidos, propuseram um mecanismo de craqueamento dos asfaltenos. Os autores observaram remoção de vanádio e S dos asfaltenos; diminuição do peso molecular dos asfaltenos restantes; diminuição do número de agregados de poliaromáticos, mas sem alteração destes; craqueamento principalmente na porção não-agregada (alifática). O modelo de macroestrutura de asfaltenos de DICKIE e YEN (1967) sugere que as micelas asfálticas seriam quebradas pelo HDM e pela quebra de ligações C-S fracas (HDS).

SAVAGE e KLEIN (1989) desenvolveram uma série de estudos objetivando clarificar o comportamento dos asfaltenos durante reações térmicas e hidroprocessamento. Consideraram as moléculas de asfaltenos como núcleos poliaromáticos/naftênicos, ligados a outros núcleos por substituintes alifáticos; os substituintes alifáticos seriam lábeis a temperaturas maiores.

ADARME et al. (1990) também examinaram a hidroconversão de asfaltenos, com enfoque no pré-tratamento de carga (HDT) de resíduo para craqueamento catalítico de óleos pesados. Adaptaram o mecanismo proposto por SAVAGE e KLEIN (1989) para o HDT de cargas residuais.

CHUNG (1991) sugeriu que o resíduo poderia ser considerado composto das frações (*lumped*) resíduo RCM (resíduo carbono micro) e resíduo não-RCM. CHUNG (1991), analisando dados de hidroprocessamento de betume Athabasca que relacionavam conversão do resíduo (destilação) e conversão de RCM, sugeriram que a conversão da fração pesada mais refratária (resíduo que forma coque) seria devida a contribuições térmicas e catalíticas.

GRAY et al. (1992) hidroconverteram RV de betume Cold Lake e Lloydminster em diferentes materiais: catalisador comercial NiMo suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ virgem e gasto, Mo suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, um catalisador de HDM comercial e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (apenas o suporte). Entre as conclusões, citaram que o maior papel do catalisador era promover a transferência de hidrogênio para a fração pesada, auxiliar a supressão da formação de coque, hidrogenar e remover os heteroátomos das frações destiláveis. Observaram conversão significativa de resíduo, mas com formação de coque severa na ausência de catalisador hidrogenante (corrida com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Dos catalisadores testados, o catalisador virgem de NiMo em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou o melhor desempenho em função da maior capacidade hidrogenante, ainda que o catalisador gasto e o catalisador de Mo em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puderam suprimir a formação de coque. Observaram que o efeito de hidrogenação do catalisador nos agrupamentos poliaromáticos asfáltênicos aumentou a craqueabilidade dos mesmos, e conseqüente aumento na conversão de destilados médios.

SANFORD e CHUNG (1991), analisaram uma série de dados experimentais em reator de mistura, para craqueamento térmico, hidrocraqueamento (craqueamento em atmosfera de hidrogênio, sem catalisador) e hidrocraqueamento catalítico (craqueamento em atmosfera de hidrogênio, com catalisador, conforme nomenclatura de SANFORD, 1991B). Propuseram mecanismo de conversão do resíduo em produtos nas diferentes condições (com e sem H_2 , com e sem catalisador), resumido na Figura 2-4.

Conforme a Figura 2-4, em uma etapa térmica o resíduo RCM é convertido em precursor de coque termicamente, por desidrogenação (r1) ou quebra de cadeia lateral, que produziria um precursor de coque e um precursor de destilado. O resíduo não-RCM produziria apenas precursores de destilados (r2), pelos mesmos mecanismos. O precursor de destilado pode formar coque por mecanismo de polimerização (r3), seguido de reações adicionais (r5), ou formar destilados (r6).

Na presença de hidrogênio ou doador de hidrogênio, a conversão em coque é pequena. A hidrogenação dos radicais de coque (r4) é favorecida. Entretanto, não houve indício de que o resíduo RCM seja transformado em não-RCM (ñ-RCM), sem a presença de catalisador.

Com hidrogênio e catalisador, o resíduo RCM é convertido em resíduo não-RCM (r7), que é posteriormente convertido em radicais precursores de destilados (r2).

Ainda segundo SANFORD (1991 A), no esquema apresentado não foi incluído o craqueamento em sítios ácidos do suporte (alumina) do catalisador, uma vez que esses são

rapidamente desativados tanto por formação de coque quanto por adsorção de nitrogenados básicos. KIM et alii (1998), entretanto, considerou que parte da conversão de RCM pode ser extrativa (adsorção no catalisador). Posteriormente, SANFORD (1995) comparou dados de hidrogenação em reator batelada com reator piloto, e descobriu que a desativação dos catalisadores para remoção de resíduo RCM decrescia mais rapidamente do que para a conversão de resíduo, e era rapidamente perdida. SANFORD et alii (1995), hidroconvertendo resíduo de vácuo com isótopos de H_2 chegaram às mesmas conclusões: na ausência de catalisador não havia adição de H_2 na fração residual, o catalisador perde rapidamente a capacidade de adicionar H_2 ao resíduo, o hidrogênio adicionado ao resíduo não é perdido em hidroprocessamento posterior, e que a quebra de ligação C-C estava correlacionada com a incorporação do H_2 .

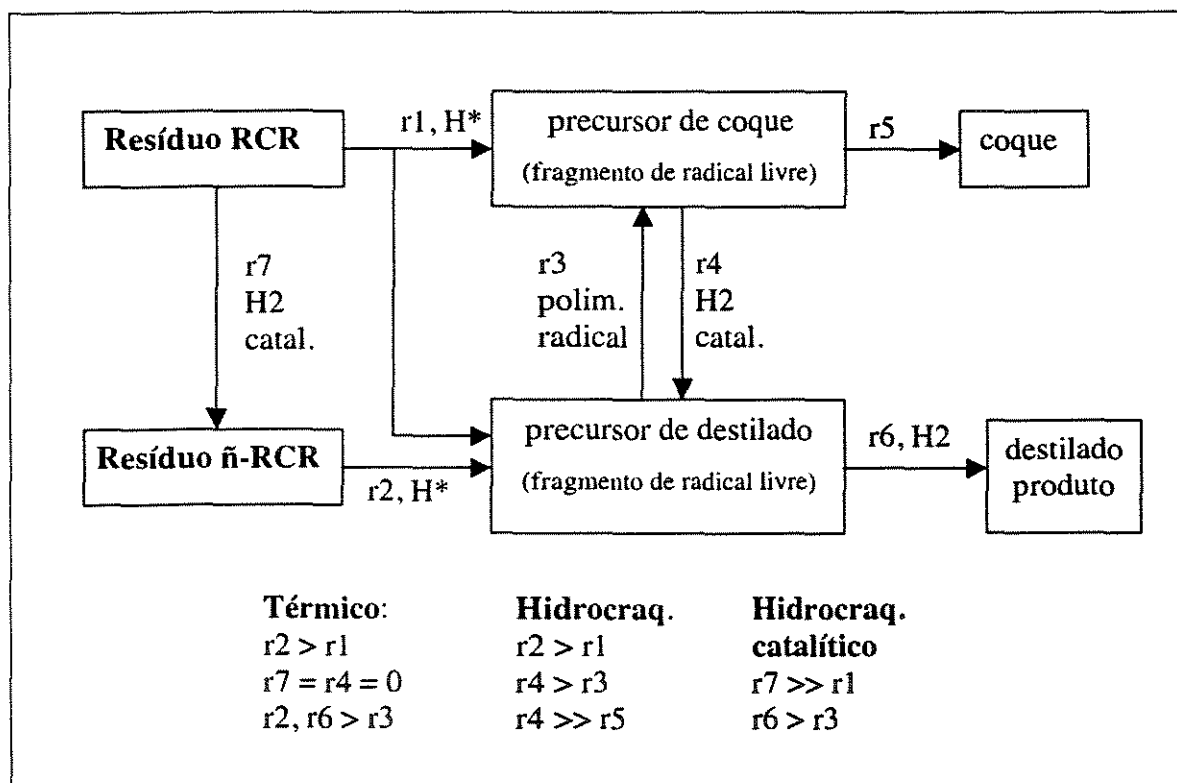


Figura 2-4 - Possíveis reações para conversão de resíduo em destilado (SANFORD, CHUNG, 1991; SANFORD, 1991 A)

HECK et alii (1992) verificaram que a conversão de resíduo para produtos de menor peso molecular era principalmente devida a efeitos térmicos. HECK e DIGUISEPPI (1993) concluíram que para evitar a formação de coque no reator era interessante a operação em dois estágios, um em estágio a menor temperatura e maior tempo, para promover hidrogenação da fração pesada e um estágio a maior temperatura e menor tempo para promover a conversão. Os

autores concluíram que para diminuir a formação de coque a taxa de craqueamento não deve ultrapassar a capacidade de hidrogenação.

SANFORD (1993, 1994A) concluiu que o coque formado no craqueamento térmico era suprimido na hidroconversão pela capacidade de hidrogenar os radicais livres formados pela quebra homolítica de ligações C-C dos asfaltenos.

Apesar de alguns autores citarem que a conversão inicial se devia à quebra de cadeias alifáticas (SAVAGE e KLEIN, 1989), SANFORD (1993) argumenta que nesse caso seria de se esperar uma geração grande de gases logo no início da conversão do resíduo, o que não é observado, conforme dados de hidroconversão em reator batelada apresentados. Concluiu portanto que os gases e destilados são provenientes de precursores comuns, de natureza hidroaromática que estaria presente no resíduo durante todo o período de reação. SANFORD (1994A) propôs então um esquema de reação a partir de uma molécula de asfalto de RV Athabasca, conforme Figura 2-5.

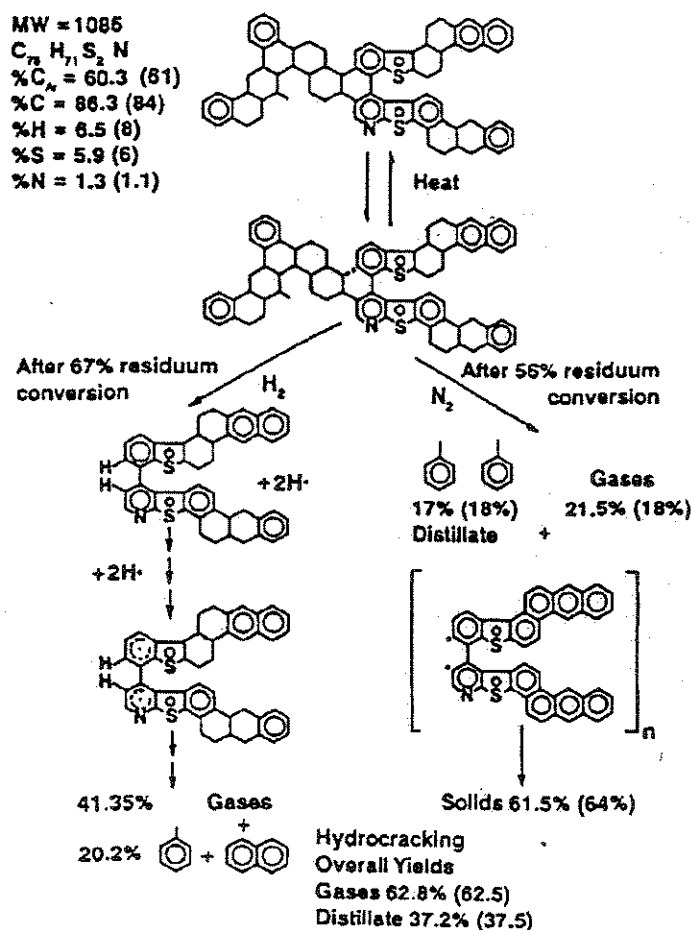


Figura 2-5 - Possíveis passos na conversão de molécula de resíduo Athabasca, para hidrocraqueamento e craqueamento térmico, segundo SANFORD (1994)

A molécula modelo apresentada tem o peso molecular e os teores de C, S e N similares aos valores experimentais para o resíduo de betume Athabasca (em parênteses). Conforme a Figura 2-5, o passo inicial da conversão é a quebra em ligação C-C naftênica, gerando radical. Esse craqueamento inicial de grupos laterais e cadeias laterais, deixaria um grupamento central naftênico-aromático. Essa fase inicial do craqueamento significaria cerca de 55 a 65% da conversão. Na presença de hidrogênio, a hidrogenólise iria degradar os grupos aromáticos resultando em destilados e produtos gasosos. O catalisador iria promover as reações de hidrogenólise gerando radicais de hidrogênio. Ao contrário, em atmosfera inerte, as reações de condensação seriam predominantes e a deposição de sólidos seria a porção maior do produto. Os rendimentos calculados pelo mecanismo proposto e os rendimentos experimentais (em parênteses) normalizados são bastante semelhantes.

WIEHE (1994) considerou que o resíduo poderia ser aproximado por combinação de dois blocos construtores, ligados por ligações termicamente lábeis, modelo “*pendant-core*” (pingente – núcleo). O bloco pingente seria destilável quando craqueado, enquanto o bloco núcleo (poliaromático) seria não-volátil. O modelo explicaria o comportamento do resíduo RCM na hidroconversão e craqueamento térmico, bem como a relação RCM e H/C. O modelo pode ser considerado análogo ao procedimento de construção estocástica de moléculas de asfaltenos de NEUROCK, KLEIN et alii (1994).

SCHULTZ (1994) revisou a importância das etapas de adição de hidrogênio nas reações de hidroconversão. Lembrou que a disponibilidade de hidrogênio controla a seletividade da reação, e que o mesmo poderia ser disponibilizado por vários mecanismos, como ativação catalítica, migração ou transporte de hidrogênio (“*spillover*”).

RAHIMI et al. (1997) lembraram que a hidrogenação é reação reversível, levando a condições desfavoráveis (produtos desidrogenados) à baixa pressão parcial de hidrogênio e altas temperaturas. Os autores analisaram as propriedades de diversas frações do resíduo (asfaltenos e maltenos, estes separados em saturados, mono e diaromáticos, poliaromáticos e polares) resultantes de diferentes condições de hidroprocessamento, observando a reversibilidade da hidrogenação a altas temperaturas (aumento de aromaticidade das frações). A reversibilidade na hidrogenação também foi evidenciada por ABSI-HALABI, STANISLAUS et al. (1989), na análise da relação H/C de asfaltenos (e maltenos) de resíduos convertidos a diversas temperaturas.

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

SEÇÃO CIRCULANTE

KIM, LONGSTAFF e HANSON (1998) procuraram analisar os efeitos térmicos e catalíticos nas funções HDS, HDN, HDM e conversão de resíduo e RCM. Para tanto, promoveram hidroconversão de RV *PR Spring* em leito fixo, com diversos catalisadores (catalisador HDN, HDM e sódio impregnado em alumina – para desativar a acidez de Brønsted da alumina, tornando-a inerte). Os autores mostraram que os catalisadores de HDN e HDM tiveram efeito bastante pronunciado na conversão em relação ao catalisador de sódio/alumina, uma vez que as altas concentrações de catalisador empregadas em leito fixo acentuam as reações catalíticas em relação às reações térmicas. Efeitos catalíticos tanto na conversão quanto na remoção de RCM foram evidenciados, bem como os efeitos térmicos na remoção de S e N.

Da mesma forma que KIM et al. (1998), ECCLES (1993), ao desenvolver cinética para hidroconversão em reator de leito expandido, considerou a concentração do catalisador e o efeito catalítico nas reações de conversão bastante importantes, devendo ser levados em conta.

2.2.6 Formação de coque

A literatura cita dois mecanismos de formação de coque ou insolúveis (também chamados de *dry sludge*), em condição de deficiência de hidrogênio ou em condição de disponibilidade do mesmo.

A formação de coque em condição de deficiência de hidrogênio foi discutida previamente no item 2.2.5 - Conversão e hidrogenação, e não deve ser favorecida em um processo operando em condições ótimas de temperatura, pressão e atividade do catalisador.

Entretanto, observou-se industrialmente a formação de coque mesmo em condições de disponibilidade de hidrogênio. O fenômeno de formação de insolúveis (*dry sludge*) é bastante importante, uma vez que limita a conversão de resíduo alcançável nos processos comerciais (BANNAYAN, 1995).

Quando há uma quantidade muito grande de saturados, e/ou muito pequena de resinas, há formação de uma segunda fase mais concentrada em asfaltenos (insolubilização), precursora da formação de coque (STORM et al., 1996; WIEHE, 1993; KRIZ e TERNAN, 1992; KRIZ, 1991, 1994; LAUX, 1993). Até mesmo diagramas de fase para mistura RV, hidrogênio e n-dodecano foram determinados (CARTLIDGE et al., 1996A, 1996B).

Diversos modelos termodinâmicos foram propostos e implementados para prever quantitativamente o fenômeno de insolubilização de asfaltenos, mesmo em condições de

hidroconversão. TAKATSUKA et al. (1989) desenvolveram modelo preditivo para a formação de sólidos na hidroconversão de resíduo, obtendo diagrama ternário, relacionando-se asfaltenos, resinas+aromáticos e saturados, obtendo a linha de equilíbrio que descreveria a máxima conversão sem formação de insolúveis. WIEHE (1993) apresentou modelo de diagrama de fase, relacionando as propriedades dos produtos de hidroconversão (peso molecular e %p/p H_2) à solubilidade em tolueno e heptano.

WU, PRAUSNITZ e FIROOZABADI (1998) apresentaram um modelo termodinâmico estatístico, que pôde prever comportamentos complexos dos efeitos de temperatura, composição, e pressão, a partir de parâmetros de significado físico que podem ser estimados a partir de poucos dados experimentais. O modelo inclui a interação entre resinas e asfaltenos, e a influência do meio (contínuo) em ambos, utilizando-se modelo SAFT (teoria de fluidos auto-associativos) em conjunto com a teoria de McMillan-Mayer.

Além da insolubilização devido à formação de saturados outros fenômenos que ocorrem durante a hidroconversão podem ser considerados. STORM et al. (1997) apresentam método para predição do teor de insolúveis a partir de propriedades dos produtos, como propriedades de RMN (incluindo o número de anéis médio dos poliaromáticos), a razão do teor de asfaltenos por n-C₅ e n-C₇, e a relação H/C. Os autores assim discriminam outros efeitos, como possível aumento de aromaticidade dos grupos asfaltênicos (devido a condições não favoráveis termodinamicamente), a perda de substituintes alifáticos laterais dos asfaltenos (e diminuição da solubilidade) e o teor de resinas presentes (relação entre duas definições de asfaltenos – insolúveis em n-C₅ e n-C₇).

MENDONÇA FILHO (1998) apresentou estudo sobre a formação de sólidos durante o hidroprocessamento em reator de lama, a partir de modelo contemplando hidrodinâmica, cinética e de equilíbrio da solubilidade dos asfaltenos.

Além do controle das condições de conversão para minimização da formação de coque, e/ou aprimoramento do catalisador (favorecimento das reações de hidrogenação, melhoria da acessibilidade ao catalisador, etc.), outras alternativas podem ser empregadas. BEATON e BERTOLACINI (1991) citam a utilização de correntes aromáticas com a carga do reator para minimização da formação de sólidos.

2.2.7 Desativação do catalisador

A desativação do catalisador no hidroprocessamento de cargas pesadas pode ser bastante severa. O tempo de vida do catalisador é um fator importante na viabilidade do processamento de cargas residuais (FURIMSY, MASSOTH, 1999).

Segundo TRIMM (1995), a desativação no hidroprocessamento de óleos pesados está associada à deposição de coque e sulfetos metálicos, e é influenciada pela natureza da carga e o modo de operação do reator.

Em aplicações comerciais de HDT de resíduo, a temperatura do catalisador no leito fixo é continuamente aumentada de modo a compensar a desativação, mantendo constantes parâmetros desejados como a função HDS. Representando-se graficamente a temperatura média do reator ao longo do tempo obtém-se uma curva em S, com uma desativação inicial rápida, seguida por um período de atividade relativamente constante e desativação posterior, no final de campanha, conforme a Figura 2-6.

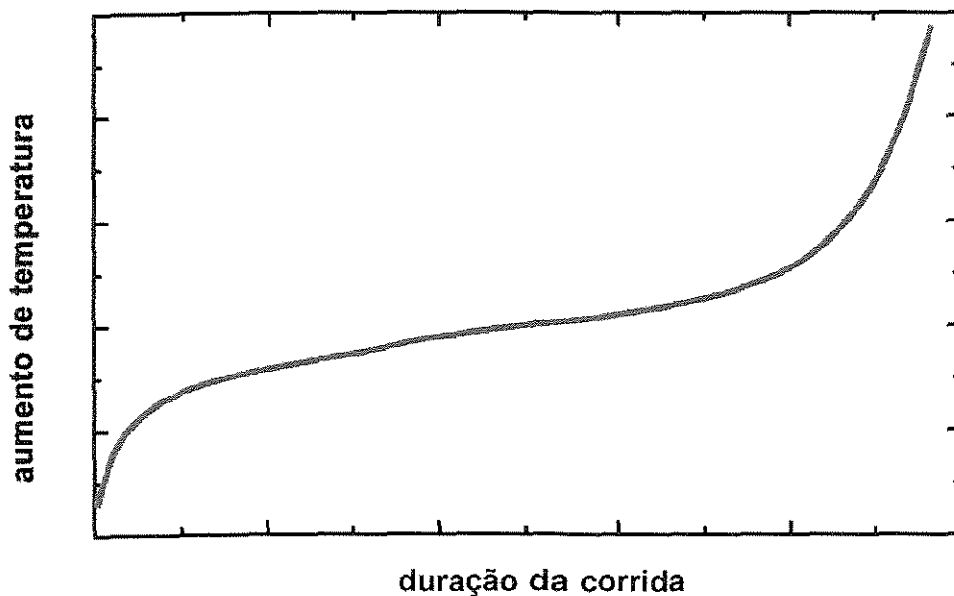


Figura 2-6 - Curva S típica de desativação no hidroprocessamento (TAMM et al., 1981)

A perda inicial de atividade está relacionada à formação de coque no catalisador (FURIMSKY e MASSOTH, 1999). Já a perda final está relacionada com o bloqueio da boca dos poros do catalisador por sulfetos metálicos (TAMM et al., 1981; PEREIRA, 1990, WEI, 1991).

A Figura 2-6 apresenta perfil de temperatura necessário à manutenção da atividade de HDS constante. A Figura 2-7 apresenta um perfil de atividade, mantendo-se temperatura constante, conforme THAKUR e THOMAS (1985).

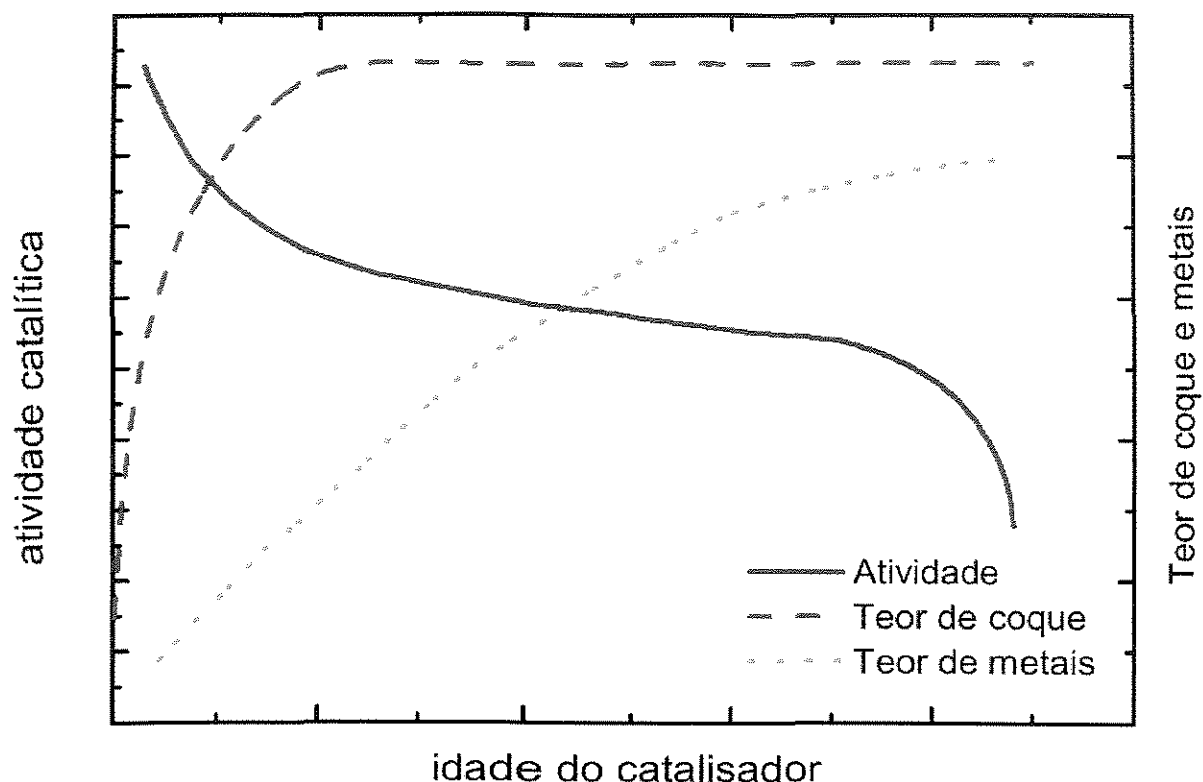


Figura 2-7 - Perfil de atividade, mantendo temperatura constante, segundo THAKUR e THOMAS (1985).

A formação de coque está relacionada a praticamente todas as reações de hidroprocessamento (FURIMSKY, MASSOTH, 1999). Adicionalmente, a formação de coque por insolubilização dos asfaltenos (conforme discutido no item 2.2.6) também é efeito pronunciado em reatores de HDT de resíduo (TRIMM, 1995).

DÍEZ et al. (1990) verificaram o efeito do coque no catalisador na diminuição da atividade das reações de hidroprocessamento. Catalisadores com 1 a 10% de carbono, formado por processamento com LCO (*light cycle oil*, fração destilada gerada em FCC) e resíduo proveniente da liquefação de carvão, apresentaram atividades para reações padrão de 75% da atividade de hidrogenação e HDS e 95% da atividade de HDN.

RICHARDSON (1996) e RICHARDSON et al. (1996) descrevem a formação de coque inicial em catalisadores de hidroprocessamento. Observa-se formação de coque severa até o estado estacionário. Como a formação de coque inicial não está relacionada a uma desativação mais severa do catalisador, postulou-se que o sulfeto de NiMo cria uma área em volta de si sem coque. O modelo proposto foi corroborado por uma série de informações, e foi consistente com

outros dados independentes da literatura. A desativação inicial poderia ser inclusive predita por difusão no espaço anular entre a camada de coque e o cristalito de MoS_2 .

Escala de tempo diferentes de desativação para cada função podem ser estabelecidas, cada uma relacionada a um mecanismo de desativação. SANFORD et al. (1995) cita que a desativação das funções de remoção de resíduo RCM é mais rápida que a desativação da função de HCC. As atividades de hidrocessamento, para a conversão, tendem a decrescer e estacionar num patamar que é considerado estacionário (devido apenas à conversão térmica, conforme SANFORD e CHUNG, 1991; CHUNG, 1991).

TAMM et al. (1981), determinaram perfis de deposição de Ni e V em catalisadores de hidrocessamento de resíduo desativados, a partir de técnicas de microsonda de elétron. Os perfis indicam que a remoção desses compostos é controlada por difusão.

A literatura cita diversos teores de carbono e metais nos catalisadores desativados, principalmente em processos objetivando HDS/HDM de resíduo em leito fixo para carga de FCC, condição menos severa de operação quando comparada à hidroconversão (TAMM et al., 1981; PAZOS et al., 1983; KOYAMA et al., 1995; FURIMSKY e MASSOTH, 1999). Foram encontrados teores de metais de até 80% em peso de Ni+V, para catalisadores de HDM (poros largos), segundo TOULHOAT et al. (1990), para perda total da capacidade de desmetalização. São praticados usualmente teores máximos de 30% de metais no catalisador, tendo como base o catalisador virgem (FURIMSKY e MASSOTH, 1999).

Na condição de HDS resíduo, o objetivo principal da escolha do catalisador é garantir o maior tempo de operação mantendo-se o HDS no nível desejado. Com esse objetivo são selecionados catalisadores com diâmetro de poro, área e atividade ideais, sendo até mesmo utilizados leitos múltiplos, de catalisadores com diversas funções (HDM, HDS) (ADAMS et al., 1989).

É bastante importante o conhecimento da desativação do catalisador, tanto para prever o tempo de vida de um inventário de catalisador, podendo-se estendê-lo tomando um LHSV menor, ou previsão da quantidade de catalisador necessária para adição em processos de leito móvel ou leito expandido. No caso de operação em leito fixo, devido ao tempo de operação mais elevado (da ordem de 1 ano), é custosa a operação em unidades piloto para tirar a curva de operação e a taxa de desativação ($^{\circ}\text{C}/\text{unidade de tempo}$), o que levou à proposição de testes de desativação acelerados. ALDAG (1987 A,B) discute alguns testes de desativação acelerados, processando-se

resíduo de características mais refratárias. KIMBARA et al. (1995) discutem a correlação entre os dados obtidos em unidades de laboratório e os resultados.

MYERS et al. (1987) apresentam dados de desativação de um catalisador de Mo promovido, de uma unidade piloto de hidroconversão de RV em leito expandido em 3 estágios, em diferentes tempos de operação (até 110 dias). Os autores apresentam dados de caracterização do catalisador, incluindo metais, carbono e propriedades texturais. Além do aumento de teor de metal ao longo do tempo, sendo menor ao longo dos estágios, os autores verificaram que o catalisador acumulava a mesma quantidade de carbono nos primeiros 15 dias, após os quais o 2º e 3º estágios apresentavam cerca de 20% mais carbono do que no estágio anterior. Foram citados teores de metal de até 50% no catalisador no 3º estágio após 110 dias, seguido por 15% no segundo estágio e cerca de 5% no terceiro estágio. Na textura do catalisador observaram entupimento dos poros menores, perda de área e distribuição de poros relacionados.

ZEUTHEN, COOPER et al. (1995), da mesma forma que MYERS et al. (1987), estudaram a desativação de catalisadores bimodais à base de CoMo (do 1º e último estágios) na hidroconversão em 3 estágios de leito expandido. Os autores observaram deposição de coque e contaminantes nos mesoporos, mas após 1 dia, o aumento de coque foi pequeno. No último estágio, os níveis de coque aumentaram logaritmicamente com a idade do catalisador até 21 dias, com pequena deposição de metal. Os autores verificaram que a função HDS para reações modelo foi mais comprometida com a deposição de metais do que o HDN e a hidrogenação. Com a deposição de carbono, não houve perda considerável da função HDS, embora perdas bastante sensíveis de HDN e hidrogenação após 21 dias (<50%).

2.2.8 Aspectos difusivos

BALTUS (1993B) cita que os tamanhos razoavelmente grandes dos constituintes das frações residuais geralmente significam taxas globais de reação que são influenciadas pela difusão interna até os sítios ativos nas partículas do catalisador.

Spry e Sawyer (BALTUS, 1993B; FROMENT e BISCHOFF, 1990) estudaram as peculiaridades do processo de HDM/HDS de resíduo, do ponto de vista difusional. Os autores consideraram a distribuição do peso molecular pela fração de moléculas no resíduo, calculando uma faixa de tamanho das moléculas de 25 a 150 Å, da mesma ordem dos diâmetros dos poros do catalisador, o que caracteriza efeito de difusão configuracional. Ajustando-se um modelo levando em conta a reação de HDS e o fator de efetividade, os autores obtiveram gráficos para cálculo da

atividade relativa, em função de um parâmetro descrevendo a distribuição de poros do catalisador e um parâmetro descrevendo a distribuição de peso molecular. Os autores demonstraram que existe um tamanho ótimo de poro para ser utilizado. Poros pequenos dificultam ou impedem a difusão, enquanto poros grandes significam menor área superficial.

RUCKENSTEIN e TSAI (1981), por meio de correlações teóricas e assumindo um tamanho de molécula do resíduo típico de 50 Å, calcularam o tamanho ideal para HDS de cerca de 100 Å, compatível com o que se considera ideal para o uso em questão.

DE BRUIJN, NAKA e SONNEMANS (1981) consideraram o efeito de extrudados não cilíndricos no fator de efetividade do HDS de resíduo atmosférico. Os autores analisaram os efeitos de tamanho e forma das partículas no HDS de resíduo atmosférico pelo módulo de Thiele. Com uma definição de comprimento de partícula baseada na razão volume da partícula/superfície externa, a relação entre a atividade e o tamanho da partícula foi independente da forma do extrudado. Como referência de atividade, consideraram catalisador moído na granulometria - 20+60 mesh, para diversos volumes de poro.

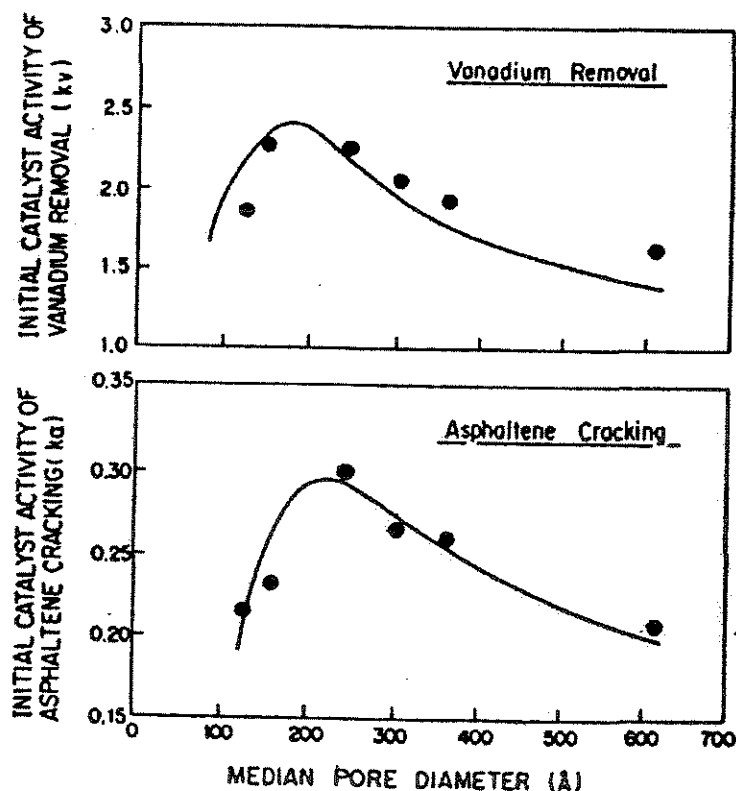


Figura 2-8 - Tamanho de poros ótimo para HDM e craqueamento de asfaltenos, conforme SHIMURA et al. (1986)

SHIMURA et al. (1986) determinaram, com técnicas cromatográficas, a difusividade dos asfaltenos como função do diâmetro de poro de catalisador, indicando resistência difusiva para asfaltenos em poros menores que 200 Å. Testes de hidrotratamento de um cru Boscan, apresentados na Figura 2-8, confirmaram os resultados obtidos cromatograficamente, apresentando maior atividade para craqueamento de asfaltenos na faixa de 200 Å e menor para HDM (vanádio). Os autores também apresentaram modelo para cálculo da desativação do catalisador, levando em conta a distribuição de poros do catalisador e a distribuição de depósitos ao longo dos poros e o efeito difusivo resultante.

KOBAYASHI et al. (1987 A, B) também investigaram o efeito do diâmetro de poro do catalisador (catalisadores monomodais. Os autores promoveram as reações em reator batelada, uma vez que com catalisador de leito fixo gotejante (*trickle bed*), haveriam efeitos hidrodinâmicos/interfaciais que poderiam mascarar os efeitos difusionais intrapartícula. Para diâmetro de poros médio acima de 70 Å e diâmetro de partícula na faixa de -48+70 mesh, os autores verificaram ausência de efeitos intraparticulares para a função HDM de vanádio (e conversão de asfaltenos). Os autores também verificaram o efeito da temperatura no diâmetro de poros ótimo para HDM e conversão de asfaltenos, em leito fixo.

Para a função HDS valores menores de diâmetro ótimo de catalisador são reportados na literatura. CHEN et al. (1994), em trabalho analisando o efeito da relação diâmetro molecular do reagente para diâmetro de poro do catalisador na função HDS de resíduo, determinou diâmetros ótimos na faixa de 100-120 Å. KOBAYASHI et al. (1987 B), também encontraram atividades maiores nessa faixa de diâmetro.

SONG et al. (1991), hidroconvertendo asfaltenos bastante refratários em solvente, provenientes de betume (Athabasca) e carvão (Akabira), encontraram resultados semelhantes: ótimo de conversão de asfaltenos e enxofre para diâmetro de poro na faixa de 290 Å.

A fim de manter a melhor atividade, garantindo a acessibilidade às moléculas sem perder área (e atividade catalítica) em demasia, considera-se os catalisadores bimodais mais efetivos para o hidrorrefino de resíduo. TERNAN e MENASHI (1993) apresentaram maiores conversões de vanádio no hidroprocessamento de óleo pesado com catalisadores bimodais que monomodais.

TERNAN, RAHIMI et al. (1994) apresentaram caracterização de RV *Athabasca* (distribuições de propriedades ao longo do peso molecular) bastante detalhada. A carga foi

hidroconvertida em diversos catalisadores bimodais, com diferentes teores de macroporos, e catalisadores monomodais, todos com semelhantes tamanhos de mesoporo e igual teor de metais (Co e Mo). Os autores observaram que a utilização de macroporos diminuiu e/ou eliminou as reações de condensação e desidrogenação. Posteriormente TERNAM (1998) otimizou o teor de alumina macroporosa ideal para hidroconversão do RV *Athabasca*, obtendo maiores conversões em destilados.

2.2.9 Formas de contato gás/líquido/sólido

De uma maneira geral, existem duas classes de reatores para contato entre as fases carga residual, hidrogênio e o catalisador: os reatores de leito gotejante (*trickle-bed*) e os de leito expandido ou arrastado (FAN, 1989). No leito expandido, o catalisador encontra-se confinado no reator. No leito arrastado, o catalisador encontra-se em regime de transporte. Fração de sólidos de 60% são citadas para reator em leito fixo, enquanto que para reatores de leito expandido, teores de até 40%, e valores menores para leito de arraste. Ainda, o *holdup* de líquido nos reatores de leito fixo pode ser bastante variável, dependendo do sentido do fluxo, ascendente ou descentente, e do regime de operação.

A tecnologia de tratamento em leito fixo encontra-se bem estabelecida. Em leito fixo sem reposição de catalisador, o objetivo do hidrocessamento é a remoção de metais e enxofre, principalmente para utilização da carga em outros processos, como o FCC. O processamento em leito fixo com alta conversão, sem adição de catalisador, não é praticamente utilizado, em função do grau de desativação do catalisador.

De uma forma geral, as características de mistura do reator de leito expandido permite uma distribuição de temperatura praticamente uniforme no reator. Na operação em estado estacionário, citaram-se diferenças de temperatura entre duas localidades no reator menores do que 6°C, a menos do caso de pequena razão de reciclo de líquido. Em função disso, não há a necessidade de resfriamento interno (*quenching*), e a temperatura é controlada pela carga do reator. Já os reatores de leito fixo apresentam controle de temperatura por injeção de hidrogênio em múltiplos pontos internos (diversos leitos em cada reator) (FAN, 1989).

A adição de catalisador pode ser facilmente efetuada em reatores de leito expandido. No reator de leito gotejante, a dificuldade de adição de catalisador é maior, com projetos especiais de reator para conseguir troca de catalisador durante a operação. Foram desenvolvidos processos em

regime de leito móvel, como o OCR/VRDS (*On-stream Catalyst Replacement/Vacuum Residuum Desulfurization*) da Chevron, ou o reator *bunker-flow*, da Shell (OELDERIK e BODE, 1989).

Problemas de entupimento no leito existem em função de formação de sólidos durante a reação, desativação do catalisador (coque) e outros contaminantes usualmente presentes.

KRISHNA e SIE (1994) discutiram a seleção de reatores multifásicos, propondo estratégia baseada em 3 níveis de decisão interligados. O primeiro, nível de escolha de catalisador (tamanho, forma, estrutura de poros e distribuição de fase ativa); o segundo nível, de escolha das estratégias de injeção/dispersão dos reagentes (como hidrogênio e resíduo contra-corrente ou co-corrente); e o terceiro, de seleção do regime hidrodinâmico – leito fixo, ou fluidizado, em diferentes regimes de fluidização particulares.

Os autores citam que no caso de um sistema gás-sólido-líquido (hidroprocessamento), devem ser escolhidos o tamanho da partícula e o raio β , definido como a razão entre a fração de fase líquida e o volume da camada de difusão na fase líquida. O valor de β é de cerca de 10^3 a 10^4 para bolhas de gás em líquido, e 10 a 40 para *spray* ou gás em contato com filme de líquido. Para sistemas com alto número de Hatta (que relaciona as taxas relativas de reação e de transferência de massa), é interessante um valor de β alto (leito de lama), enquanto que para valores baixos de Hatta, são preferíveis colunas gotejantes, ou leito fixo de fluxo descendente (ou em caso de reações muito rápidas, sistema com alto grau de turbulência na fase gás).

No hidroprocessamento de cargas residuais a transferência de massa interfacial é considerada etapa importante, a fim de impedir a depleção de H_2 e conseqüente mais severa desativação do catalisador e reações indesejáveis (SCHULTZ, 1994).

No caso da utilização de leito fixo, KRISHNA e SIE (1994) citam fração de sólidos típica de 0,5 a 0,7 (volume), com um diâmetro de partícula usualmente maior que 1 mm para evitar perda de carga excessiva. No leito expandido são típicas frações de sólido de até 0,4. Para leito fluidizado trifásico transportado (arraste), a fração de sólidos pode ser substancialmente menor (FAN, 1989).

Estudo da aplicação da forma de contato de leito expandido para a hidroconversão de cargas residuais, empregando cinética de literatura, foi efetuado por ABREU (1995). Posteriormente, CARBONELL (1996) empregou cinética da literatura acoplada a um modelo hidrodinâmico para estudo da hidroconversão em leito de lama.

2.2.10 Tecnologias estabelecidas (*Processos comerciais*)

Além da hidrotratamento em leito fixo, que não objetiva primariamente conversão, podem ser listadas duas classes de processos. A primeira, os processos em leito expandido, e a segunda, em leito de arraste (empregando usualmente aditivos).

2.2.10.1 *Leito fixo / móvel*

Os processos em leito fixo apresentam escalada de processo e operação facilitados. Usualmente os reatores são operados em regime de leito gotejante, *downflow*, co-corrente com o gás. O objetivo principal dos processos em leito fixo são as funções HDS e HDM, bem como a redução de RCM, para preparo das cargas para FCC.

A maior parte dos licenciadores detêm tecnologia de HDT de resíduo em leito fixo. Podem ser citados o IFP, a SHELL/CRITERION, a CHEVRON, a MOBIL, e a PHILLIPS, entre outros. Alternativamente, existem variações para possibilitar a utilização de resíduos mais pesados e objetivando maior conversão, utilizando leitos móveis, ou reator de guarda, respectivamente VRDS-OCR da CHEVRON (leito móvel) e bunker-flow da SHELL ou VRDS (sem OCR).

2.2.10.2 *Leito expandido*

Os processos em leito expandido para conversão de resíduo utilizam catalisadores semelhantes aos utilizados em leito fixo (usualmente sulfeto de NiMo em alumina), objetivando conversão primariamente.

Em regime de leito expandido, é possível trabalhar com uma concentração significativa de catalisador (ainda que menor que em leito fixo), sem os problemas de formação de coque no leito e tempo de campanha reduzido. O reator utilizado para leito expandido usualmente emprega reciclo interno ou externo.

Na Figura 2-9 é apresentado o arranjo de reator de leito expandido com reciclo interno do processo H-Oil (COLYAR, 1998). Esse tipo de reator garante um alto grau de mistura, aproximando-se de um CSTR, o que garante regime de operação praticamente isotérmico. Entretanto, a conversão é a de um reator de mistura, o que pode ser compensado pela utilização de reatores em série (COLYAR, 1997).

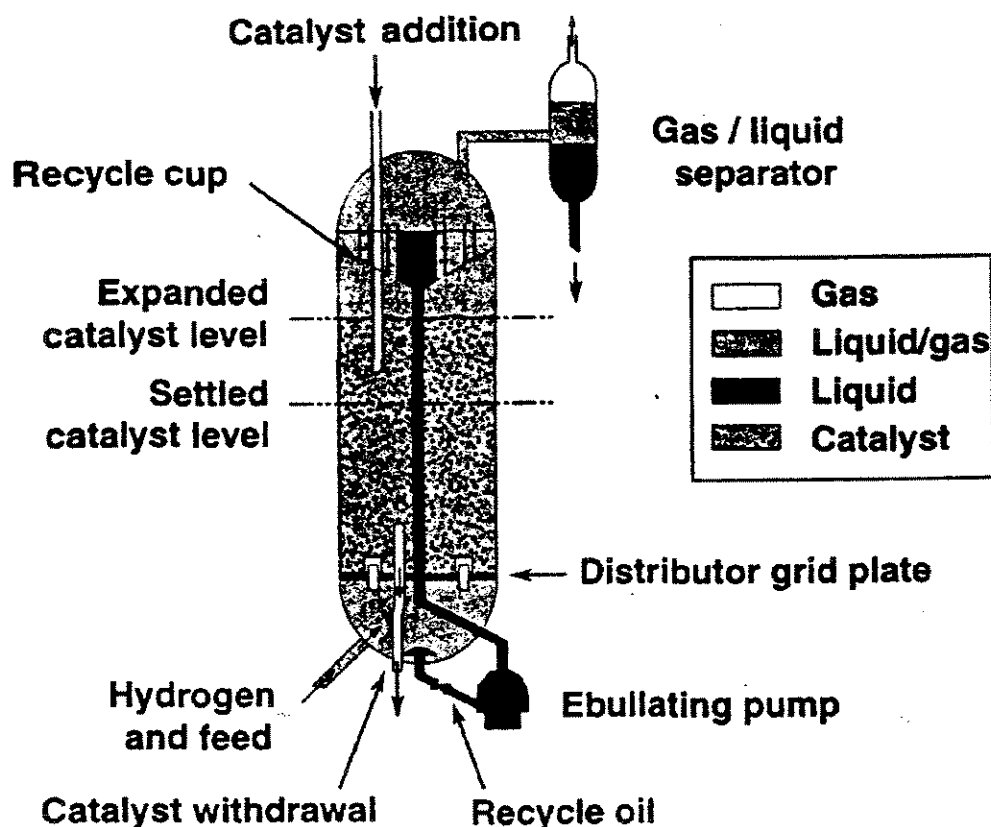


Figura 2-9 - Diagrama esquemático de reator de leito expandido com reciclo interno (COLYAR, 1998)

Podem ser citados dois processos de hidroconversão em leito expandido: o processo H-Oil, atualmente licenciado pelo IFP (anteriormente pela HRI) (MORRISON et al., 1998), e o processo LC-Fining, licenciado pela LUMMUS CREST (BALDASSARI e HAMILTON, 1989).

Adicionalmente, o LC-Fining pode operar com extrudado ou catalisador moído. BALDASSARI e HAMILTON (1989) citam uma variante do processo LC-Fining onde é utilizado catalisador moído ao invés de extrudado. A Figura 2-10 apresenta fluxograma de unidade LC-Fining operando na Syncrude (GRAY, 1994), estando presentes os sistemas de aquecimento de carga, separação dos produtos, purificação e reciclo de hidrogênio.

BEATON e BERTOLACIONI (1991) e MOSBY et al. (1986) citam unidade LC-Fining de 60000 bbl/d para conversão de resíduo, com 3 estágios, na refinaria de Texas City. ECCLES (1992) cita que a primeira unidade de demonstração de hidroconversão em leito expandido fora construída 30 anos antes, seguida por 3 unidades grandes no período de 1968 a 1974.

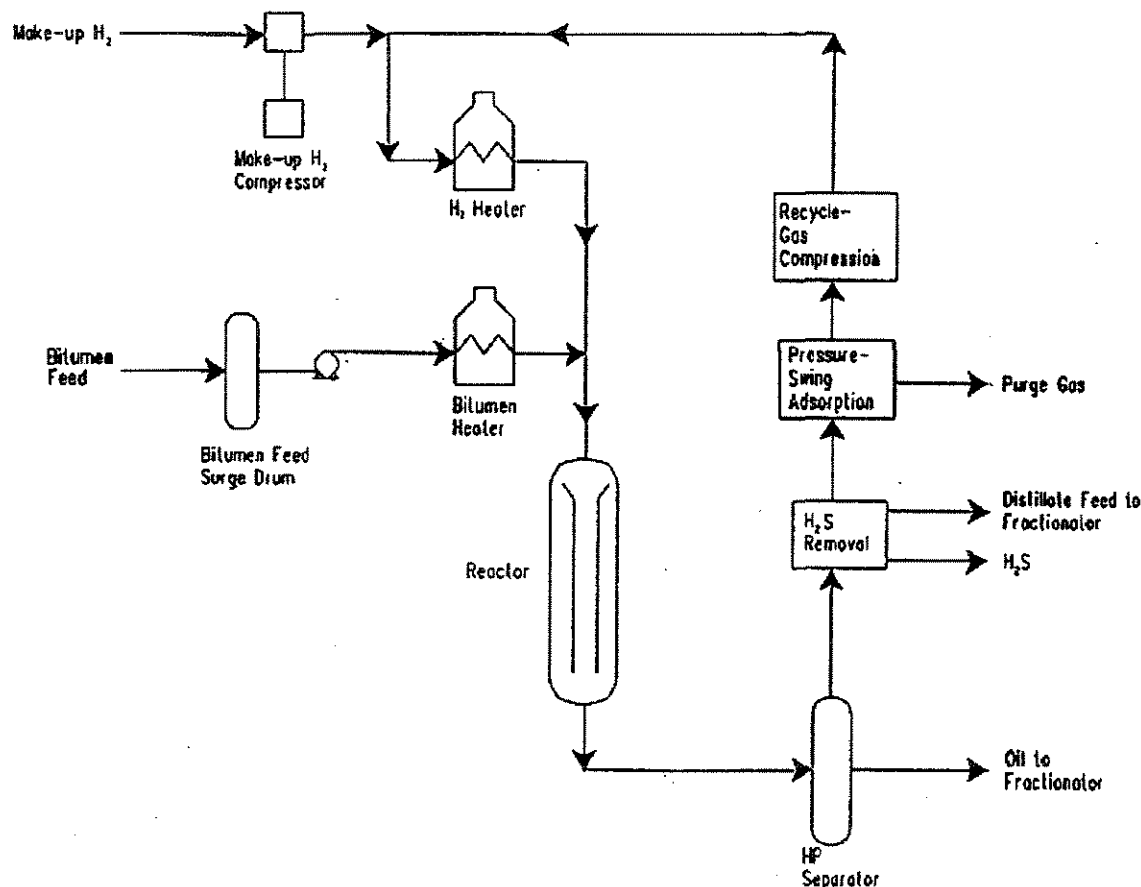
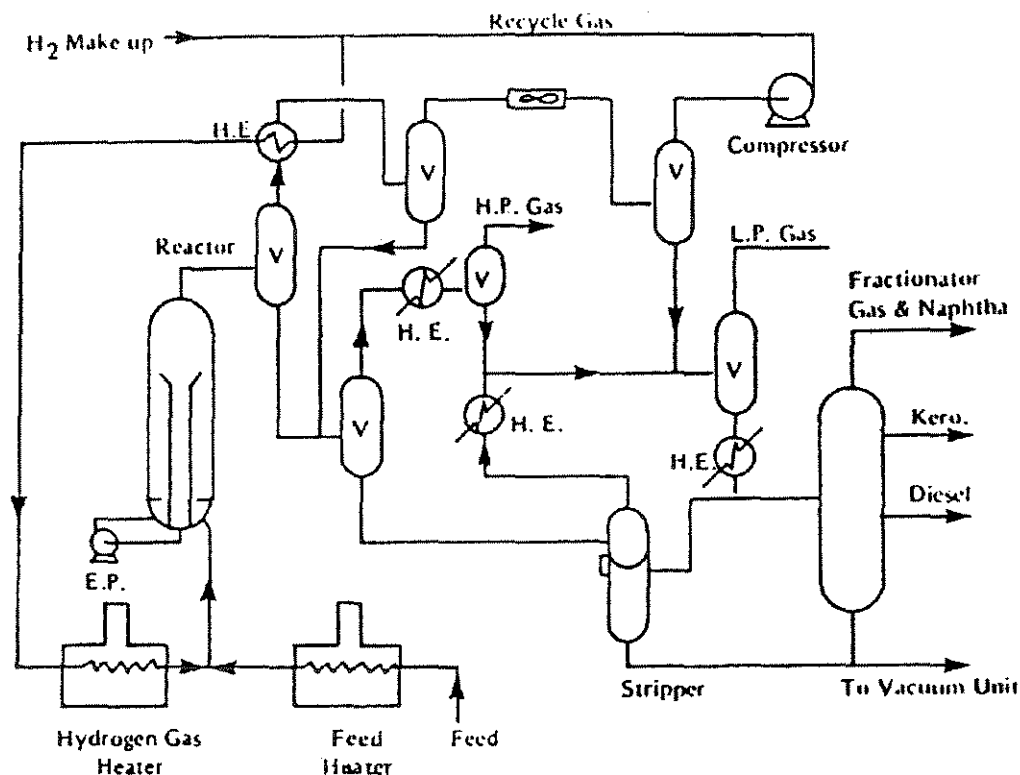


Figura 2-10 - Fluxograma esquemático de processo LC-Fining na Syncrude (GRAY, 1994)

Na Figura 2-11 é apresentado o fluxograma do processo H-Oil na refinaria de Shuaiba, operada desde 1968 pela KNPC, no Kuwait. As operações principais são praticamente equivalentes às do processo LC-Fining. Segundo GRAY (1994), as principais diferenças entre os dois processos devem-se a detalhes mecânicos nos reatores.

EMBABY (1990) apresenta uma descrição das experiências da refinaria de Shuaiba (KNPC – Kuwait National Petroleum Corp) com uma unidade H-Oil, a primeira licenciada, datando de 1968 a partida. Citou-se uma série de dificuldades que tiveram de ser vencidas a fim de aumentar o fator de operação (<50%), principalmente mecânicas e de processo. São citados problemas de formação de coque no reator devido a fuga de temperatura, má distribuição de temperatura no reator, baixa atividade do catalisador, conversão alta levando a baixa pressão parcial de H_2 ; problemas de deposição de coque nas unidades posteriores ao reator, problema de formação de coque nos trocadores de calor posteriores; expansão insuficiente do leito de catalisador; problema de formação de espuma, etc. Segundo o autor, a maior parte dos problemas pôde ser solucionada, por meio de redução da temperatura, aumento da pressão parcial de H_2 ,

aumento da taxa de adição de catalisador e adição de gasóleo para garantir solubilização dos asfaltenos no óleo residual.



H. E. = Heat Exchanger; E. P. = Ebullating Pump; V = Vap./Liq. Separator.

Figura 2-11 – Fluxograma esquemático do processo H-Oil na refinaria de Shuaiba (EMBABY, 1990).

Ao que tudo indica, a maior parte dos problemas foi solucionada, com o uso de catalisadores mais adequados, e aumento da pressão de operação, principalmente para atingir especificação de óleo diesel para pool de 500 ppm de S (COLYAR, 1998). Entretanto, BANNAYAN et al. (1996), da Husky Oil, detentores de um dos últimos H-Oil construídos, acusaram problemas de formação de depósitos no equipamento, por insolubilização de asfaltenos.

A Tabela 2-3 apresenta condições típicas do processo H-Oil, em sua configuração mais atual. Observa-se ser um processo de alta temperatura e pressão, sendo a temperatura mais baixa (415°C) igual à temperatura de final de campanha típica de HDS de RV em leito fixo. A alta pressão visa garantir a manutenção da pressão parcial do H_2 no reator. Observa-se uma pressão menos severa no caso do LC-Fining processando RV de betume *Athabasca*. No processo LC-Fining (modelo F, sem reciclo, empregando finos de catalisador) é utilizada menor quantidade de

catalisador. Entretanto, tal consumo é relacionado com a conversão e a qualidade da carga considerada.

Tabela 2-3 - Condições de operação de processos de hidroconversão em leito expandido

Variáveis	H-OIL	LC-Fining (Syncrude)	LC-Fining (modelo F)
Temperatura, °C	415-440	425-450	400-450
Pressão, bar	170-210	100-150	100-200
VE (velocidade espacial), h⁻¹	0,4 – 1,3		-
Adição catalisador kg/t carga	0,3 – 2,0		0,15-0,25
Vazão máxima de 1 reator, bbl/d	até 34000		
Fonte	COLYAR, 1998	GRAY, 1994	BALDASSARI e HAMILTON (1989)

A fase ativa dos primeiros catalisadores empregados era CoMo (mesmos catalisadores utilizados em HDS de RV em leito fixo). A partir da utilização de catalisador NiMo de HDM, com porosidade adequada (mesoporos), bimodais, ocorreu ganho bastante significativo, conforme Tabela 2-4 (MORRISON et al., 1998; COLYAR, 1998; GRAY, 1994). O principal efeito de mudança dos catalisadores foi permitir conversões maiores (até 85% ou maiores) sem formação de coque/insolúveis no óleo combustível (fração residual) resultante.

A Tabela 2-5 apresenta rendimentos típicos de produtos do processo H-Oil, para processamento de RV de um cru russo em 2 estágios, com 68%v/v de conversão. Observa-se ganho significativo em volume líquido, devido à hidrogenação, e o teor de enxofre especificado do corte diesel 180-370°C (<500 ppm).

Um dos maiores custos de operação de unidades de hidroconversão de resíduo em leito expandido é o consumo elevado de catalisador. A regeneração usual de catalisador por oxidação controlada é ineficiente, uma vez que não são removidos os metais provenientes do HDM (FURIMSKY e MASSOTH, 1993). Existe a alternativa de processos de rejuvenescimento do catalisador, para eliminação dos metais provenientes do HDM (MORRISON et al., 1998).

BEATON e BERTOLACINI (1991), van Driesen et al. (em GRAY, 1994) e BALDASSARI e HAMILTON (1989) citam a utilização de reciclo do produto de fundo, podendo ser alcançadas conversões de até 95%. Para tanto, devem ser removidos do fundo os

compostos formadores de coque, mais polares, seja por adsorção em leito de coque, ou adição de corrente altamente aromática para manutenção da solubilidade dos asfaltenos.

Tabela 2-4 - Evolução dos catalisadores empregados no processo H-Oil e comparação com LC-Fining

Processo	H – OIL	H-OIL	LC-Fining (1)=+reciclo	LC-Fining (Syncrude)
Catalisador:	1a geração (CoMo)	2a geração (NiMo)	-	-
Conversão resíduo v/v	45-70	45-85	40-95 ⁽¹⁾	66,8
HDS, %p/p	55-80	75-92	60-95	65
Conversão RCR, %p	45-65	65-75	40-80	42
HDN, %p/p	25-35	30-50		60
HDM, %p/p	65-90	65-90	50-98	70
Consumo H₂, Nm³/m³	130-300	-	125-360	170
Fonte	COLYAR, 1998		BALDASSARI et al. (1989)	GRAY, 1994

Tabela 2-5 - Rendimentos típicos do processo H-Oil (COLYAR, 1998)

	%p	%vol	densidade g/cm ³	Teor S, %p
H₂S+NH₃	-	-	-	-
C₁-C₄	3,5	-		
C₅-180°C	6,3	8,7	0,726	<0,01
180-370°C	25,5	29,8	0,864	0,05
370-538°C	33,9	36,3	0,942	0,21
538°C+	28,8	28,9	1,006	0,91
C₄+	95,4	105,3	0,914	0,36

2.2.10.3 Leito de arraste

Nos processos de leito de arraste são utilizados sólidos finamente divididos, ou compostos solúveis no óleo, adicionados à carga. Os aditivos são carregados pelo reator e deixam o processo em conjunto com a fração de resíduo não convertida, apresentando atividade catalítica, mas não sendo retidos (CARBONEL, 1996; GRAY, 1994).

O maior objetivo do emprego de aditivo é o controle da formação de coque no reator. Diversos materiais foram testados, incluindo pó de carvão impregnado com sais de ferro, resíduos ou compostos naturais contendo ferro, e compostos solúveis em óleo (principalmente naftenatos) (ROSA-BRUSSIN, 1995; STRAUSZ et al., 1995; GRAY, 1994; DEL BIANCO et al., 1993).

Quando são utilizadas partículas finamente divididas, a fase reativa é uma lama ou suspensão, e vazões maiores não são requeridas para suspensão. Em função das características do regime hidrodinâmico, espera-se uma menor concentração de sólidos no reator, e conseqüentemente menor efeito catalítico na conversão e na melhoria da qualidade dos produtos (HDT).

Um exemplo é o processo CANMET de conversão de resíduo, desenvolvido pela Petro-Canada e Universidade de Calgary, Alberta (Canadá). O processo CANMET utiliza sulfato de ferro como aditivo, adicionado a uma taxa de 1 a 2% por peso da carga. Citam-se conversões da ordem de 90%, com pressão parcial de H_2 na faixa de 1500 psi, existindo unidade de demonstração de 5000 bbl/d (BENHAM e PRUDEN, 1996).

Outros processos estão em desenvolvimento ou operação, como o processo Veba Combi-Cracking, da VEBA OEL. O processo Veba objetiva altas conversões (>95%) de resíduo em líquido. Existe uma unidade de hidrogenação em fase líquida, seguida por uma unidade de HDT dos produtos em fase vapor, acoplada seqüencialmente. A faixa de temperatura de operação é de 440 a 480°C, com pressões de até 250 bar. São citadas duas aplicações comerciais, uma processando betume Athabasca em uma refinaria de um grupo canadense (86000 bbl/d), e outra para uma refinaria alemã (25000 bbl/d), processando RV Árabe leve e óleo decantado de FCC (NIEMANN e WENZEL, 1993).

Outro processo para hidroconversão em leito de arraste é o HDH, da Intevp. O processo emprega catalisador (aditivo) à base de material mineral contendo Fe, de baixo custo (ROSA-BRUSSIN, 1995). Citam-se conversões de 90 a 92%, com pressão moderada (pressão parcial de 130 bar de H_2) (GUITIÁN et al., 1991). Após a conversão, há etapa de eliminação do catalisador, empregando lavagem com solvente. Os produtos são hidrotratados.

Comparação bastante extensa entre os processos de arraste podem ser encontrados em CARBONELL (1996), incluindo detalhes sobre a hidrodinâmica de leito e a concentração de sólidos nos reatores.

Em comparação com os processos em leito expandido, pode-se dizer que os processos com aditivo em geral empregam maiores severidades, tanto de pressão quanto de temperatura, envolvendo maiores custos de investimento, no tocante à pressão. Existe ainda a necessidade adicional de HDT dos produtos. Existe também a necessidade de separação do aditivo dos produtos, e sua destinação, o que pode envolver maiores custos operacionais.

2.3 Obtenção de dados experimentais de hidroprocessamento de cargas residuais

O projeto de um reator industrial catalítico depende primariamente da confiabilidade dos dados experimentais obtidos em escala menor, para posterior análise cinética (FOGLER, 1992).

Diversos modos de operação de reatores em escala bancada (laboratório) são descritos na literatura, seja em operação contínua ou batelada, em reatores de mistura ou de fluxo epistonado, podendo ainda serem reatores diferenciais (baixa conversão) ou integrais (alta conversão) (PEREGO e PERATELLO, 1999; FROMENT e BISCHOFF, 1992). A Figura 2-12 apresenta uma classificação dos diversos modos de operação dos reatores.

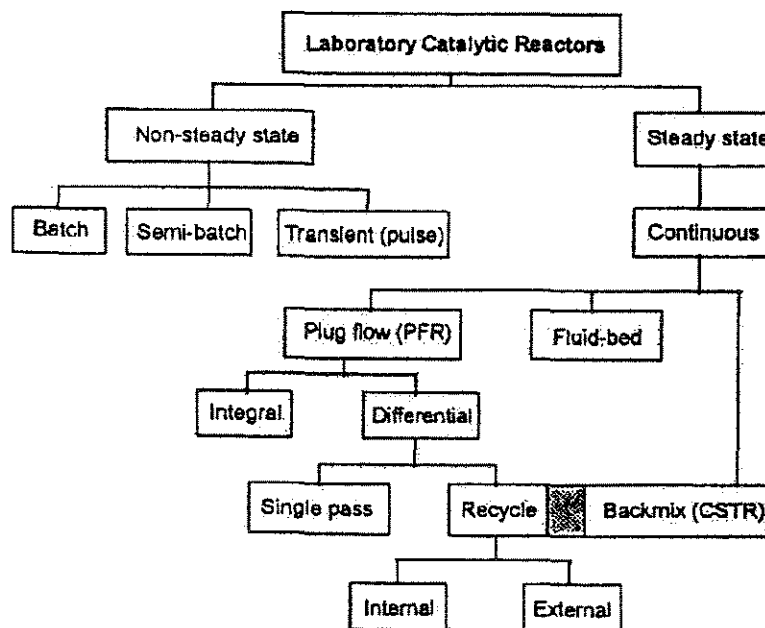


Figura 2-12 – Classificação de reatores de laboratório (PEREGO e PERATELLO, 1999)

Deve ser considerada ainda a forma de contato entre as fases vapor, líquido (se presentes) e sólida. A Figura 2-13 apresenta uma classificação de diversas formas de contato entre as fases, nos diversos modos de operação.

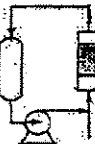
	Batch	Semi-batch	Continuous	Phases
Slurry				L-S G-L-S
Fixed-bed				G-S G-L G-L-S
Fluidized bed				G-S
External recycled				L-S G-S
Internal recycled				L-S G-S
Spinning or Stationary basket				L-S G-S G-L-S

Figura 2-13 Reatores de laboratório usuais – modos de operação e sistema reacional: G- gás, L – líquido, S – sólido (PEREGO e PERATELLO, 1999).

Reações heterogêneas envolvem diversas etapas: transporte dos reagentes do seio do fluido até a superfície do catalisador (etapas macroscópicas), transporte intraparticular, adsorção das espécies nos sítios ativos, reação (etapas micro), dessorção, transporte pelos poros em sentido inverso e pelo filme de fluido que envolve a partícula para o seio do fluido. Em caso de sistemas trifásicos ainda há a etapa adicional de transferência de massa da fase vapor para a fase líquida (FROMENT e BISCHOFF, 1992).

O procedimento usual é garantir a ausência dos efeitos macroscópicos de transporte de massa, calor e quantidade de movimento, uma vez que os mesmos podem ser considerados e modelados por equações constitutivas, e estão ligados às peculiaridades das unidades industriais (que são dificilmente representáveis em laboratório). A eliminação adicional da etapa de transporte de massa intraparticular permite obter cinética intrínseca do catalisador. Posteriormente, experimentos adicionais podem ser efetuados, para obter a eficiência da partícula

de catalisador. O modelo cinético mais a efetividade do catalisador podem ser utilizados em conjunto com qualquer modelo de reator.

No caso do hidrocessamento de cargas residuais, há presença de fase líquida e vapor, além do catalisador, caracterizando um sistema G+L+S, conforme classificação da Figura 2-13. São passíveis de utilização os reatores de lama, leito fixo (leito gotejante) e reator de mistura do tipo cesta.

Na sequência são discutidos os reatores citados na literatura, contínuos e batelada.

2.3.1 Reatores contínuos

São citados dois tipos de reatores contínuos de bancada na literatura de hidroconversão de RV – reatores de leito fixo (principalmente em regime de operação de menor severidade) e reatores de mistura (CSTR), com catalisador em cestos.

Os reatores de leito fixo são utilizados principalmente para avaliação de catalisadores, quando se objetiva maximizar o efeito catalítico para teste de catalisador (KIM, LONGSTAFF e HANSON, 1998; TERNAN, 1998; TERNAN et al., 1994; TERNAN e MENASHI, 1993;) e objetivando estudo de processos de menor severidade (HDT de resíduo, como os trabalhos de KOBAYASHI et al., 1987; SHIMURA et al., 1986; DE BRUIJN et al., 1981 e TSAMATSOULIS et al., 1990; CUÉLLAR et al., 1988).

Para processos de leito fixo, há dificuldade em se obter resultados aproveitáveis em escala bancada, devido ao pequeno diâmetro dos reatores (e pequena relação diâmetro do reator/diâmetro da partícula) e ao menor comprimento. Tais dimensões, em relação às industriais, favorecem a dispersão e a formação de caminhos preferenciais, obtendo resultados não representativos. Entretanto, por meio de procedimentos simples e um projeto bem executado do reator bancada, é possível obter resultados comparáveis aos das unidades industriais (SIE, 1996).

Os reatores contínuos de mistura são utilizados com cestos internos para retenção do catalisador, estando o cesto fixo, ou fazendo o próprio cesto o movimento de agitação. AMMUS e ANDROPOULOS (1987) apresentaram detalhes de reator com cesto giratório (*spinning basket reactor*), utilizado para o HDS de um resíduo atmosférico (RAT) grego.

As unidades de hidroconversão contínuas em bancada apresentam usualmente indicadores e controladores de vazão, pressão e temperatura de reação, um sistema de bombeamento e um sistema posterior de despressurização, separação e recolhimento de produtos.

Detalhes são fornecidos por AMMUS e ANDROPOULOS (1987); GRAY, AYASSE et al. (1995); TRASOBARES et al. (1998); AYASSE et al. (1997).

Para aumentar o tempo de residência, alguns autores utilizam o expediente de reprocessar os produtos diversas vezes, em vários estágios. AYASSE et al. (1997), assim como NAGAISHI et al. (1995) reprocessaram os produtos do hidrocraqueamento do betume Athabasca em reator CSTR 4 vezes, a fim de obter perfil de conversão ao longo de tempo de residência cumulativo, e obter dados para determinação de parâmetros cinéticos de hidroconversão.

ECCLES (1993) cita a utilização de reator de mistura com cesto de catalisador, para testes de aumento de escala de processo de leito expandido. Etapa seguinte seria a utilização de reatores em escala piloto, citada também por MOSBY (1986), MYERS et al. (1987) e BEATON e BERTOLACINI (1987). LIU, DAWSON e PRUDEN (1991) utilizaram unidade piloto (reator de lama) para estudar o efeito de gás de reciclo no hidrocraqueamento de resíduo de vácuo.

YIOKARI e VAYENAS (1998) comparam o HDS de um gasóleo de vácuo em reator de lama e em reator leito fixo, encontrando diferença de conversão em função da menor efetividade de molhamento do leito fixo.

Segundo KOBAYASHI et al. (1987), no hidroprocessamento de cargas residuais em reatores de leito fixo, não se pode investigar somente a influência da difusão intraparticular, sem considerar a hidrodinâmica do reator (influência de má-distribuição de fluxo, fração de líquido - *holdup* - no reator e o molhamento do catalisador), preferindo-se a utilização de reatores de mistura.

2.3.2 Reatores batelada

A utilização de reatores batelada permite um tempo maior de residência e a possibilidade de acompanhar com uma série de amostragens no reator a evolução do produto ao longo do tempo. A utilização de reatores batelada é freqüente na literatura sobre hidroconversão de resíduos. MIKI et al. (1983) utilizaram reator batelada. Os autores citam a manutenção da pressão no reator por válvula de controle de pressão, e despressurização após término da reação.

NALTHAM et al. (1983) citam a utilização de reator fechado (*tubing bomb reactor*) após adição de hidrogênio e catalisador, sendo o mesmo aquecido, em banho de areia fluidizada. DEL BIANCO et al. (1994) utilizam reator semelhante para hidroconversão com catalisador disperso (naftenato de molibdênio). KOBAYASHI et al. (1987) utilizam autoclave com

misturador, com taxa de aquecimento e resfriamento aproximadamente iguais de 7°C/min.

Em uma série de artigos sobre a hidroconversão de resíduo, com e sem catalisador, KÖSEGLU e PHILLIPS (1987 A, B, C, D, E, 1986) utilizaram reator fechado, com controle de temperatura e agitação.

SANFORD e CHUNG (1991) utilizaram reator batelada com cesto de catalisador e agitador. Após a adição de catalisador o reator foi pressurizado a uma condição (55 bar) tal que quando o reator se encontrasse na condição de temperatura de reação (400°C), a pressão fosse a desejada (100 bar). O autor mostrou perfis de temperatura ao longo do tempo (cerca de 60 min até chegar à temperatura desejada), bem como a queda de pressão devido ao consumo do H₂ e posterior aumento, na condição mais severa, devido à formação de leves no craqueamento. Posteriormente, SANFORD (1994 A, B) usou o mesmo reator, mas controlando manualmente a pressão – adicionando mais hidrogênio – ou, quando a pressão aumentava devido à formação de leves, trabalhava-se até o limite do reator (340 bar), diminuindo-se então o hidrogênio. Em trabalhos posteriores de avaliação de desativação do catalisador e estudo da adição de hidrogênio no resíduo SANFORD (1995) e SANFORD et al. (1995) citaram a utilização do mesmo procedimento.

HECK, RANKEL e DI GUISEPPI (1992) citam procedimento de controle de pressão no reator (em 138 bar) por adição de cerca de 240 NI/(h. l carga), representando muito mais do que o consumo químico, e purgando-se o reator continuamente por um controle de pressão. Após o reator, havia sistema de resfriamento, análise e coleta dos gases purgados. HECK e DI GUISEPPI (1994) utilizaram o mesmo reator para estudos cinéticos. RAHIMI et al. (1997) utilizaram unidade semelhante.

BACAUD et al. (1996) utilizaram autoclave com agitador magnético, e um sistema de aquecimento por indução, com taxa de aquecimento de 1,5 K/s.

2.3.3 Procedimentos e condições empregadas

São apresentadas na Tabela 2-6 e Tabela 2-7 as condições de hidroconversão empregadas por diversos autores. Pode-se verificar as altas pressões, usualmente maiores do que 70 bar, preferencialmente maiores do que 100 bar. A faixa de temperatura é bastante ampla, de 350 a 415°C, para reatores de leito fixo (temperaturas típicas de HDS de resíduo, 415°C considerado um limite de operação) e de 350 (condições brandas, para estudo de HDM) a 475°C para reator batelada. São mais frequentes, objetivando conversão, a utilização de temperaturas de

400°C a 450°C.

Os tempos de reação foram bastante diversos, o que é compatível com as faixas largas de temperatura e conversões empregadas. A maioria dos autores citam tempos de 1h a 4h em reatores batelada para média a alta conversão. Tempos de residência muito altos são pouco práticos, uma vez que envolveriam equipamentos proibitivamente grandes no estágio industrial. Quando da operação contínua, as velocidades espaciais (LHSV) mais freqüentes são de 0,2 a 1,5 h^{-1} , usualmente menores que 1h^{-1} quando se objetiva conversão.

Cabe a distinção das diversas definições de VE empregadas – mais freqüentemente citado LHSV (l/h Ireator), ou ainda uma VE modificada, de l/h gcat, ou o WHSV, kg/h kgcat.

Nos reatores batelada, além do tempo empregado, é importante a quantidade de catalisador adicionada ao reator. A faixa de relação catalisador/óleo empregada foi de 1/14 até 1/4, relação massa de catalisador/massa de óleo. Já quando do emprego de catalisadores solúveis de Mo (aditivo), foram praticados de 500 a 2000 ppm.

A fase ativa dos catalisadores empregados é o sulfeto de Mo, promovidos com Ni ou Co e suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nos reatores em batelada, os catalisadores foram sulfetados com a própria carga, durante a etapa de aquecimento. Em reator contínuo, sulfetados com carga mais leve, conforme procedimentos comumente empregados (SANFORD, 1995).

Observa-se que na maior parte dos reatores batelada empregados, as unidades não apresentavam a capacidade de estabelecimento de vazão contínua de hidrogênio. SANFORD e CHUNG (1994) apresentam até mesmo perfis de pressão ao longo do tempo, com a prática de adicionar hidrogênio se a pressão diminuísse. Tal prática é questionável, uma vez que o H_2S e NH_3 gerados nas reações de HDS e HDN são notórios inibidores das reações de hidroprocessamento. Gases gerados na reação (metano, etano) adicionalmente diminuem a pressão parcial de H_2 .

Na injeção contínua de hidrogênio em conjunto com a carga, observa-se o excesso usual utilizado. Valores de consumo químico de hidrogênio (para promoção das reações de hidrogenação, remoção de heteroátomos e estabilização de radicais) de até 400 NI/l (condições bastante severas) são citados (BERET e REYNOLDS, 1985), sendo típicos valores de 200NI/l, para nível médio de hidroconversão de resíduo (COLYAR, 1998). Os valores empregados são da ordem de 3 vezes ou mais o consumo máximo esperado, uma regra usual no hidroprocessamento (GRAY, 1994).

Tabela 2-6 – Condições de hidroconversão de cargas pesadas

Autores	carga	Reator	T, °C	Pressão, bar	tempo, h	VE, h ⁻¹	Fluxo H2	catalisador ¹	cat/óleo
MIKI et al. (1983)	RAT Khafji	batelada	350-425	150	6	-	-	NiMo e branco	1/10
TAKEUCHI et al. (1983)	asfalt. em solvente	contínuo (PFR)	360-430	90 a 180	-	0,2 a 1,5 (LHSV)	600 a 1000 NI/I	proprietário	-
NALITHAM et al. (1983)	Res. Liq. Carvão	batelada	375-475°C	34-86 bar	0 a 1,5	-	não	NiMo	1/4,5
KOBAYASHI et al. (1987)	RV Khafji	batelada	400	100	0 a 1	-	não	CoMo moído	1/14
GUTIÉRREZ et al. (1988)	RV Cerro Negro	contínuo	425-438	120-150	-	0,35 a 0,75	sim	?	-
MOSBY et al. (1986)	RV ?	3 CSTR série	315-455°C (gráfico)	?	?	?	sim	?	
KÖSEOGLU e PHILLIPS (1988)	betume Athabasca	batelada	347-420	72 inicial (a 20°C)	0 a 5	-	não	CoMo moído	1/10
SANFORD e CHUNG (1991)	betume Athabasca	batelada	370-400°C	55 inicial	1	-	não, P variável	comercial	1/4
SANFORD (1994 A, B)	betume Athabasca	batelada	400°C	55 inicial	0,5 a 8h	-	se P<110bar na Tfinal	CoMo	1/4
SANFORD et alii(1995)	betume Athabasca	batelada	370-400	55 inicial	1 a 4h	-	idem	NiMo	1/4
SANFORD (1995)	betume Athabasca	batelada	350-440 (400)	34, 100-270 (100)	até 12h (séries 2h)	0	se P< P operação	CoMo, NiMo	1/4
SANFORD (1995)	betume Athabasca	piloto (contínuo)	380, 430-450	?	-	0,5 e 1,5 (WHSV)	sim	CoMo, NiMo	-

1 – Catalisadores suportados em γ - Al₂O₃, salvo aditivos

Tabela 2-7 – Condições de hidroconversão de cargas pesadas

Autores	carga	Reator	T, °C	Pressão, bar	tempo, h	VE, h ⁻¹	Fluxo H ₂	catalisador ¹	cat/óleo
HECK e DI GUISEPPI (1993)	RV Maya	batelada	418-438	138	0 a 1	-	sim	Mo (aditivo)	650 ppm
HECK et al. (1991)	RV Maya	batelada	438-454	138	0 a 1	-	sim	Mo (aditivo)	650 ppm
HECK e DI GUISEPPI (1994)	RV Maya	batelada	393-454	138	0,4 a 17,6h	-	sim	Mo (aditivo)	650 ppm
NAGAISHI et al. (1995)	betume Athabasca	contínuo (CSTR)	430	138	200 min máx	0,1 a 0,65 WHSV	sim	NiMo extrudado	-
CHENGUANG et al. (1992)	RV Gudao	batelada	390-435	70 inicial	0 a 6	-	?	Mo (aditivo)	1000 ppm
DEL BIANCO et al. (1994)	RV Belaym	batelada	410-450	90	0 a 4	-	? (não)	Mo (aditivo)	500, 1000 e 2000 ppm
RAHIMI et al. (1997)	RV Cold Lake	batelada	420-450	139	0,5	-	sim	Mo (aditivo)	820 ppm
BENITO et al. (1997)	Res. Liq. Carvão	batelada	425-475	150	0 a 1	-	não	NiMo	1/5
TRASOBARES et al. (1998)	RV Maya	contínuo (CSTR)	375-415	100-150	-	,15 a ,45 (l/h gcat)	1800 NI/l	NiMo	-
TRASOBARES et al. (1999)	RV Maya	contínuo (CSTR)	375-415	100-125	-	0,4 a 1,6 (l/h gcat)	1800 NI/l	NiMo	-
KIM, LONGSTAFF et al. (1999)	Betume PR	contínuo (PFR)	350-412	137	-	,14 a ,81 (LHSV)	890 NI/l	NiMo, outros	-

1 – Catalisadores suportados em γ - Al₂O₃, salvo aditivos

2.4 Cinéticas de hidrocessamento

Destilados e resíduos de petróleo são misturas complexas contendo um grande número de hidrocarbonetos, cuja composição não pode ser identificada isoladamente (salvo para cortes leves). Apesar da complexidade, necessita-se obter cinéticas da reação da mistura para projeto e operação de reatores de hidrorrefino (GRAY, 1994).

Em função da dificuldade de considerar isoladamente destilados e resíduos de petróleo e correlatos como misturas multicomponentes de hidrocarbonetos reais, é necessário agrupar os compostos em grupos de pseudocomponentes ou *lumps*. A utilização do termo *lumps* ou agrupamento foi utilizado primeiramente por Wei e Kuo (1969, citado em WEI, 1991), para análise cinética de reforma catalítica da nafta. Os autores propuseram a partição das espécies semelhantes em algumas poucas classes equivalentes, que seriam consideradas entidades independentes.

Ainda, existe uma série de fenômenos no hidrocessamento influenciando a taxa de conversão dos reagentes, que incluem as taxas de reação intrínsecas, a influência de limitações difusionais dos reagentes e processo de desativação do catalisador (também ligado à difusão) (BALTUS, 1993 A).

2.4.1 Formulação do modelo

Dependendo da natureza dos compostos reagentes, e da interação entre os diversos reagentes, é possível associar a cada etapa do que se considera o mecanismo reacional uma taxa de reação. Para cada etapa elementar, consideram-se válidas as seguintes “regras”, derivadas da observação experimental (BOUDART, 1968):

Regra 1: A função da taxa a uma temperatura constante geralmente decresce como uma função monotônica do tempo

Regra 2: A taxa de uma função irreversível pode ser genericamente expressa na forma

$$r = k.F(c_i) \quad 2-1$$

Regra 3: A constante da taxa geralmente depende da temperatura absoluta T seguindo a lei proposta por Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 2-2$$

Regra 4: Frequentemente, a função $F(c_i)$ na expressão 2-1 pode ser considerada independente da temperatura, e uma excelente aproximação pode ser escrita como a expressão 2-3, onde o produtório é tomado em todos os componentes do sistemas. Os expoentes α_i são iguais a zero, pequenos inteiros ou frações, números positivos ou negativos.

$$F(c_i) = \prod_i c_i^{\alpha_i} \quad 2-3$$

Regra 5: Quando uma reação é reversível, sua taxa pode ser geralmente expressa como a diferença entre a taxa na direção direta e uma taxa oposta, conforme a equação

$$r = \bar{r} - \bar{r} \quad 2-4$$

Por considerações sobre o mecanismo, é possível expressar as taxas como função de diversas etapas elementares, na forma de expressões do tipo *Langmuir-Hinshelwood* (FROMENT e BISCHOFF, 1992).

Diversos modelos de reator podem ser considerados, baseados nos princípios de conservação da matéria, correspondentes a tipos ideais de reatores (reator de mistura, reator de fluxo epistonado), conforme FROMENT e BISCHOFF, 1992. A combinação da cinética com o balanço do reator deve reproduzir os resultados obtidos experimentalmente.

Para um reator batelada ideal, cinéticas de primeira ordem, o modelo cinético, uma série de equações diferenciais, pode ser expresso, de forma reduzida, como:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt} &= G\eta \\ \frac{d\eta_i}{dt} &= g_i(\theta, \eta) \quad i = 1, \dots, n \end{aligned} \quad 2-5$$

Onde a expressão de um modelo cinético foi apresentado como um sistema de equações diferenciais, na forma matricial ou para cada composto i , na equação 2-5. As condições iniciais são expressas pelo vetor:

$$\eta^{ini} = \begin{bmatrix} \eta_1^{ini} \\ \eta_2^{ini} \\ \vdots \\ \eta_n^{ini} \end{bmatrix} \quad 2-6$$

O modelo cinético acima refere-se à diferencial das respostas (fração dos compostos ou grupamentos) no tempo t , podendo ser utilizado entretanto a diferencial ao longo do

comprimento de um reator tubular, assumindo-se fluxo epistonado, ou a algum outro modelo. As funções g_i ou na forma matricial $G\eta$ (para cinética de primeira ordem) referem-se ao modelo cinético mais termos provenientes dos balanços de massa no reator considerado.

Com caminhos de reação simplificados, de reações paralelas ou apenas reações consecutivas, e reatores ideais, é possível integrar analiticamente as expressões da taxa.

O caso particular do conjunto de expressões das cinéticas de primeira ordem reversíveis entre os N compostos de uma mistura em um reator batelada pode ser expresso por (WEI e PRATER, 1962):

$$\begin{aligned}\frac{d\eta_1}{dt} &= \left(-\sum_{j=1}^N k_{j1} \right) \eta_1 + k_{12}\eta_2 + \cdots + k_{1N}\eta_N \\ \frac{d\eta_2}{dt} &= k_{21}\eta_1 + \left(-\sum_{j=2}^N k_{j2} \right) \eta_2 + \cdots + k_{2N}\eta_N \\ &\vdots \\ \frac{d\eta_N}{dt} &= k_{N1}\eta_1 + k_{N2}\eta_2 + \cdots + \left(-\sum_{j=N}^N k_{jN} \right) \eta_N\end{aligned}\tag{2-7}$$

Onde η_i sejam frações molares ou mássicas e k_{ij} o coeficiente de taxa da reação $A_i \rightarrow A_j$.

É freqüentemente possível trabalhar-se com os parâmetros na forma integral, integrando-se as equações diferenciais ao longo do reator. No caso de esquemas simplificados, é possível a integração analítica do modelo acima.

WEI e PRATER (1962) observaram que as taxas da reação para o caso da equação 2-7 convergem para um valor de equilíbrio. É possível simplificar a forma matricial da expressão 2-7, definindo-se componentes fictícios, cuja taxa pode ser expressa independentemente, relacionados ao valor alcançado no equilíbrio. O tratamento torna a etapa de determinação de parâmetros cinéticos e cálculo da cinética bastante simplificados (BOUDART, 1968).

2.4.2 Hidrotratamento

A natureza heterogênea das cargas hidroprocessadas consiste de diversos tipos de reações, com grupos de diferentes reatividade, ocorrendo simultaneamente, além de todas as

etapas de transporte. Na literatura é importante distinguir entre taxa global, cinética observada e a cinética intrínseca de reações individuais.

Segundo ARIS (1991), em um conjunto de reações, o fato de estas serem individualmente de primeira ordem não significa que a ordem global será igual a 1, devido a diferenças de reatividade entre os diversos componentes. HO e ARIS (1987) mostraram que reações com taxa global de segunda ordem decorrem caso fração da carga seja pouco reativa.

Os estudos de HDM e HDS das cargas pesadas indicaram influência difusional significativa, conforme referências discutidas em 2.2.8 – Aspectos difusivos.

Spry e Sawyer (BALTUS, 1993B; FROMENT e BISCHOFF, 1990) estudaram a taxa de remoção de vanádio de um cru venezuelano pesado, usando diversos catalisadores de hidrotratamento. Os autores demonstraram que a cinética de desaparecimento do teor de vanádio poderia seguir representada por duas reações paralelas, uma envolvendo um reagente para o qual a remoção de metais era difícil, e a outra envolvendo remoção de metais fácil. Outros autores observaram o mesmo comportamento para o enxofre (MOSBY, 1986).

Devido à dificuldade em se promover estudos fundamentais com cargas complexas como o resíduo, é possível a utilização de compostos modelo. AGRAWAL e WEI (1984 A e B) utilizaram etioporfirinas para estudar em leito fixo o HDV em catalisador CoMo suportado em alumina.

TAKEUCHI et al. (1986) hidrotrataram óleos pesados em leito fixo, obtendo cinéticas de primeira ordem para a remoção de vanádio e de segunda ordem para o craqueamento de asfaltenos.

KOBAYASHI et al. (1987 A, B) obtiveram fatores pré-exponenciais de cinéticas de primeira ordem catalíticas para remoção de V, Ni e conversão de asfaltenos. O mesmo autor cita que em trabalho anterior verificara o efeito térmico bastante reduzido no HDM.

PAPAYANNAKOS e colaboradores (SCAMANGAS et al, 1982; PAPAYANNAKOS e MARANGOZIS 1984; PAPAYANNAKOS 1986 e PHILIPPOPOULOS e PAPAYANNAKOS, 1988) reportaram uma série de resultados do HDS de um resíduo atmosférico com alto teor de enxofre. No trabalho inicial (1982), apresentaram cinética de segunda ordem com respeito ao teor de enxofre utilizando reator integral. Mostraram que a taxa de segunda ordem poderia ser explicada por mecanismo envolvendo reações paralelas de primeira ordem, a velocidades

diferentes, sendo também de primeira ordem em respeito ao hidrogênio. Posteriormente (1984) os autores utilizaram reator diferencial, indicando ordem de reação de 2,5. Os autores então separaram os asfaltenos por desasfaltação, obtendo fração asfáltica e não-asfáltica, promovendo o HDS das duas separadamente. A maior ordem de reação dos asfaltenos, 3, indica que a fração contém compostos bastante refratários, de difícil remoção.

LONGSTAFF et al. (1993) e KWAK, LONGSTAFF et al. (1994) hidrotrataram em catalisador NiMo/alumina (leito fixo) RV proveniente da reserva de areia betuminosa de Whiterocks. Os autores ajustaram dados cinéticos de primeira ordem, e de ordens ajustadas às reações de HDS e HDN, obtendo melhor ajuste com parâmetro adicional (ordem ajustada), obtendo ordens de reação entre 1 e 2. Alternativamente representaram as reações de HDS e HDN por meio de reações em paralelo de primeira ordem, definindo um parâmetro que representa a relação entre a fração mais lábil e a fração mais difícil. Ambos os esquemas reacionais mostraram-se satisfatórios para o HDT.

GRAY e AYASSE (1995) propuseram modelo de hidrodessulfurização de resíduo mais detalhado. Segundo os autores, a natureza do enxofre no resíduo classifica-se como tiofênica ou sulfeto. Comparando resultados experimentais de hidrodessulfurização catalítica e térmica, os autores ajustaram o esquema reacional proposto na Figura 2-14, sendo cada reação de primeira ordem.

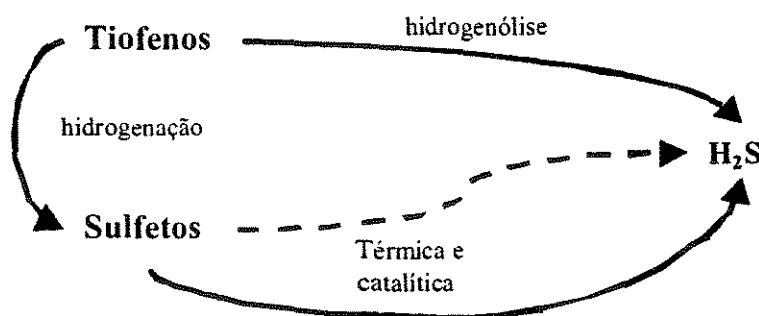


Figura 2-14– Esquema reacional para HDS proposto por GRAY e AYASSE (1995)

Os autores consideraram que os tiofenos podem ser hidrogenados a sulfetos ou sofrer hidrogenólise diretamente a H_2S . Posteriormente, os sulfetos podem ser removidos térmica e cataliticamente.

O esquema reacional proposto explica os resultados díspares obtidos na literatura sobre o HDS, quanto à ordem aparente da reação agregada (de 1 componente).

MOSBY et al. (1986) sugeriram esquema reacional diverso para o HDS. Os autores consideraram 3 reações paralelas de desulfurização, uma correspondente a um grupamento de enxofre de difícil remoção, presente no resíduo, um de enxofre de fácil remoção, presente no resíduo, e um grupamento de enxofre presente no gasóleo.

A diminuição do resíduo carbono, decorrente da hidrogenação, é outra função bastante importante. BEATON e BERTOLACINI (1991) consideram que a reação de conversão do resíduo carbono (Ramsbottom) é de primeira ordem com respeito à pressão parcial de hidrogênio, mas de ordem diversa (especialmente levando em conta altas conversões), no hidroprocessamento de um RV típico em unidade industrial de 3 reatores em série. O trabalho evidencia de que as reações são acopladas térmica e cataliticamente.

TRASOBARES et al. (1998, 1999) obtiveram cinéticas de hidroconversão do resíduo carbono, para cru Maya e RV Maya. O melhor ajuste para o cru foi cinética de ordem 0,5, e para o RV, cinética de primeira ordem (para uma faixa de conversão de 5,6 a 62,4%).

2.4.3 Conversão

Diversos autores consideraram o agrupamento das moléculas de diferente reatividade *lumps* para efetuar análise cinética. A literatura é menos freqüente para as reações de hidro craqueamento de resíduo do que para craqueamento térmico. Entretanto, algumas considerações são válidas para ambos os casos.

KÖSEGLU e PHILLIPS (1987) apresentaram revisão sobre estudos cinéticos prévios, para craqueamento (térmico e catalítico) de cargas pesadas. A maior parte das reações são de primeira ordem, envolvendo a transformação do resíduo ou asfaltenos. A maior parte das cinéticas são de primeira ordem, obedecendo à relação de Arrhenius.

Os autores citaram o trabalho pioneiro de Jacobs (1976, citado em FROMENT e BISCHOFF, 1992), para craqueamento catalítico de gasóleo, utilizando um modelo complexo com 10 grupamentos.

KÖSEGLU e PHILLIPS (1987, A, B, C...) obtiveram dados experimentais tanto do craqueamento e hidro craqueamento não catalíticos como do hidro craqueamento catalítico de betume Athabasca. Os autores também efetuaram o craqueamento térmico dos insolúveis em n-C₇ (asfaltenos) separados do betume Athabasca.

Os autores concluíram, hidroconvertendo betume Athabasca com e sem catalisador (CoMo/alumina), pelo ajuste dos parâmetros dos modelos cinéticos da Figura 2-15, que as reações destilados $\rightarrow$ gases, maltenos $\rightarrow$ asfaltenos e asfaltenos $\rightarrow$ maltenos são catalisadas, enquanto a energia de ativação para a reação resíduo $\rightarrow$ destilados não foi substancialmente afetada pela presença de catalisador. O primeiro modelo da Figura 2-15 envolve 2 parâmetros (energia de ativação e fator pré-exponencial), o segundo, 4 parâmetros (2 reações); e o terceiro, 6 parâmetros.

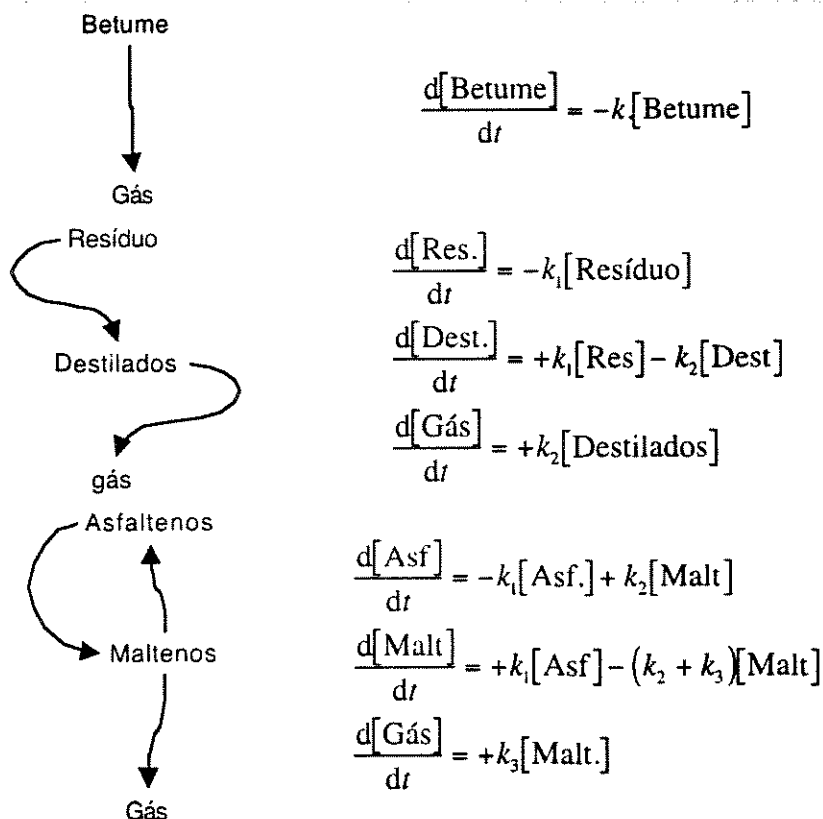


Figura 2-15 - Modelos de reação para a hidroconversão de betume Athabasca testados por KÖSEOGLU e PHILLIPS (1988). [] refere-se à concentração ou fração do composto.

KÖSEOGLU e PHILLIPS ajustaram para diversas temperaturas as taxas de reação e, a partir destas taxas a diversas temperaturas, as energias de ativação e fatores pré-exponenciais. Os autores citam outros trabalhos que, assumindo cinética de primeira ordem, obtiveram energia de ativação variável ao longo do tempo, o que caracteriza compostos com diferente reatividade no mesmo agrupamento (*lump*).

BENITO et al. (1997), por outro lado, conseguiram melhor ajuste considerando a conversão de asfaltenos em gases e destilados como reações paralelas, conforme Figura 2-16.

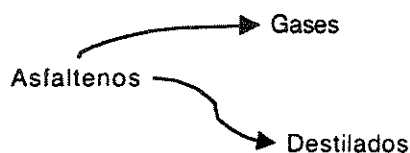


Figura 2-16 - Modelo reacional para o hidrocraqueamento de asfaltenos empregado por BENITO et al. (1997)

Outros trabalhos foram efetuados, no ensejo de modelar mais detalhadamente a hidroconversão. Alguns autores descreveram o desaparecimento dos asfaltenos como uma reação, tendo o rendimento dos produtos calculados pela estequiometria da reação. Além do fator pré-exponencial e da energia de ativação, são também necessários os coeficientes estequiométricos. Tal procedimento é análogo a considerar reações paralelas, independentes, mas com a mesma energia de ativação.

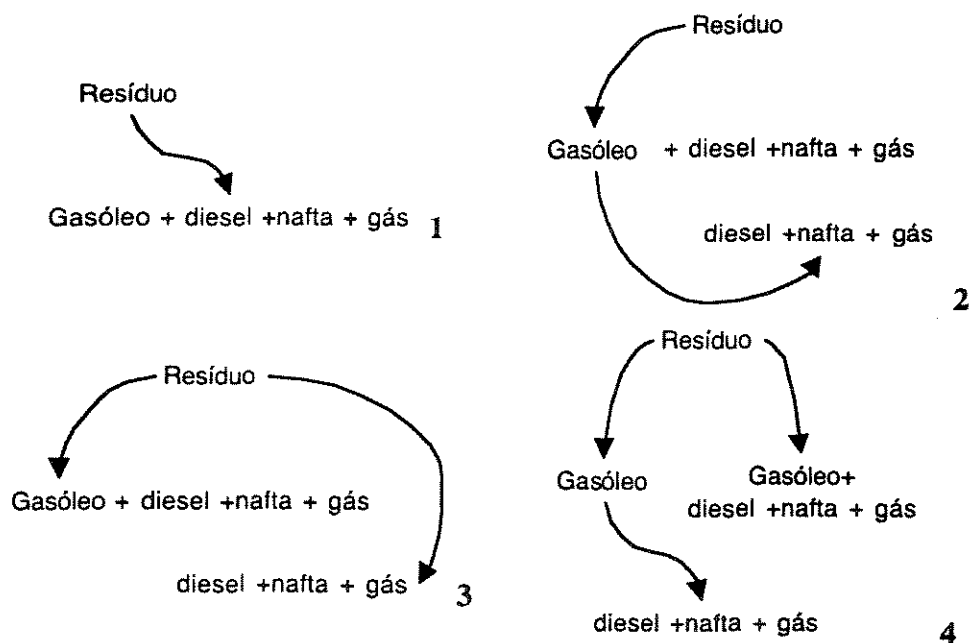


Figura 2-17 - Modelos cinético para hidroconversão de RV segundo GUTIÉRREZ et al. (1988)

GUTIÉRREZ et al. (1988) consideraram quatro modelos para conversão de resíduo, conforme a Figura 2-17. Os autores trabalharam com reator de mistura contínuo, e equação da taxa considerando ordem de reação ajustada e pressão parcial do hidrogênio, conforme a equação 2-8.

Ajustar a ordem de reação e o efeito da pressão parcial de hidrogênio como um termo de potência é usual na obtenção de cinéticas de hidroprocessamento (YUI e SANFORD, 1989).

$$-r_{\text{Resíduo}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [H_2]^a [\text{Resíduo}]^b \quad 2-8$$

Os parâmetros cinéticos dos modelos da Figura 2-17 foram ajustados. Dos quatro modelos considerados o melhor ajuste foi para o modelo 4, 3, 2 e o pior o ajuste do modelo 1. O autor apresentou apenas algumas das constantes cinéticas, não as seletividades.

Diversos esquemas de agregação dos compostos (*lumping*) podem ser propostos. TAKATSUKA (1989) separou em duas a fração aromática do resíduo, Aroma-I (mais pesadas) e Aroma-II, a fim de prever a solubilidade dos asfaltenos no meio reacional. TAKATSUKA propôs modelo termodinâmico para cálculo da solubilidade dos asfaltenos em solução como uma função do teor de saturados, aromáticos (I e II) e resinas. Para prever a composição das espécies ao longo do caminho da reação e conseqüentemente a formação de insolúveis foi formulado modelo cinético, apresentado na Figura 2-18.

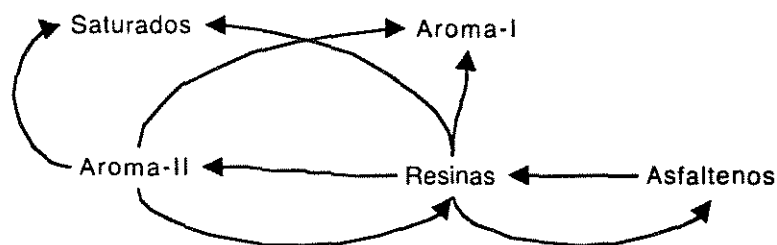


Figura 2-18 - Modelo de hidroconversão de TAKATSUKA (1989) para cálculo do equilíbrio sólido-líquido nos asfaltenos.

Outros autores propuseram modelos similares para cálculo da composição química do resíduo e produtos. CHENGUANG et al. (1994), hidroconvertendo resíduo com catalisador solúvel (aditivos), ajustaram parâmetros de modelo cinético misto. O modelo envolveu caracterização SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) do resíduo, os destilados e o coque formado. O coque formado deveu-se à menor efetividade dos aditivos para supressão deste.

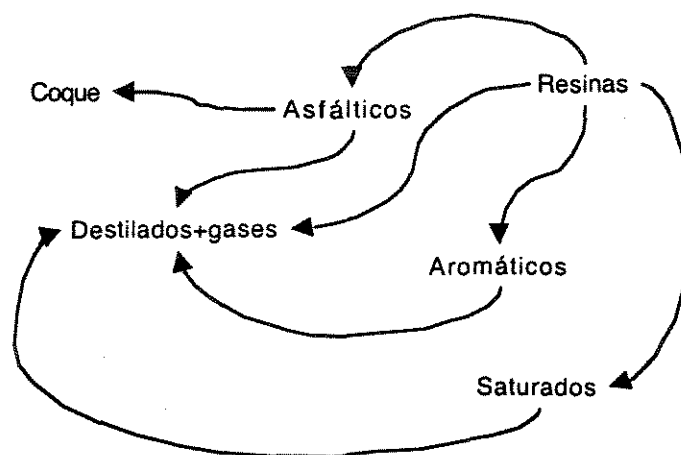


Figura 2-19 - Modelo de reação para o hidrocrackeamento de RV Gudao na presença de aditivos (CHENGUANG et al., 1994)

O modelo de CHENGUANG, Figura 2-19, está em desacordo com o conceito de formação de coque como um equilíbrio de fases, empregada por TAKATSUKA (1989).

O fato de se agrupar a fração residual em mais de um *lump* permite uma representação mais detalhada dos fenômenos envolvidos. Entretanto a análise SARA empregada por TAKATSUKA e CHENGUANG não é usual no refino. São mais importantes, do ponto de vista industrial e de aplicação, o conhecimento dos rendimentos nos produtos de valor comercial (nafta, diesel, gasóleo, resíduo).

MOSBY et al. (1986) obtiveram modelo cinético para o desenvolvimento do processo LC-Fining, utilizando dados de unidade piloto (3 reatores de mistura em seqüência). O modelo, apresentado na Figura 2-20, consiste de reações irreversíveis de primeira ordem.

Os autores separaram o resíduo em duas frações, um resíduo facilmente craqueável (*easy*) e um difícil (*hard*), mais refratário. Desta forma, conseguiram representar o comportamento de ordem diversa de um do resíduo, até mesmo a severa queda de reatividade no terceiro reator, que havia sido subestimada quando do uso de apenas uma reação de conversão de resíduo, de segunda ordem.

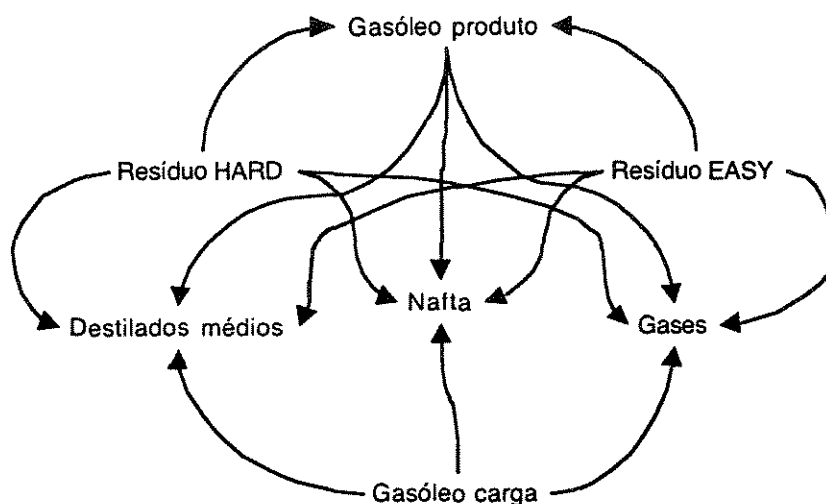


Figura 2-20 - Modelo de reação para hidrocrackeamento de RV segundo MOSBY (1986)

Os autores verificaram que o gasóleo sofria craqueamento posterior à sua formação, pois observaram um tempo ótimo para produção máxima de gasóleo na unidade piloto, a partir do qual o valor decrescia. Foi proposto também que o gasóleo formado na reação reagiria de maneira diversa ao do gasóleo alimentado. Não houveram indícios de craqueamento posterior dos cortes destilados médios e nafta.

Os autores procederam ao ajuste não linear das constantes cinéticas das equações da taxa, minimizando o quadrado do erro entre o experimental e o simulado (pela solução das equações cinéticas mais balanço de massa do reator). Posteriormente, procuraram eliminar alguma das reações, especialmente as que apresentavam menor taxa. Entretanto, o ajuste diminuiu sensivelmente para estes casos, o que indicou que todos os caminhos descritos na Figura 2-20 mostraram-se importantes.

As equações das taxas foram função apenas da concentração do reagente, e não da quantidade de catalisador no sistema. ECCLES (1993), entretanto, considera grande a importância de se considerar um termo de concentração de catalisador na hidroconversão de resíduo, obtendo-se uma cinética do tipo lei de potência, como a apresentada na equação 2-9.

$$-r_{\text{Resíduo}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [\text{H}_2]^u [\text{Resíduo}]^b [\text{catalisador}]^c \quad 2-9$$

Posteriormente, LONGSTAFF et al. (1992) ajustaram constantes do modelo de Mosby a partir de resultados de conversão betume Whiterocks no hidrotratamento em leito fixo, a diversas temperaturas, velocidades espaciais, pressão de 137 bar e catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃ de HDN. Os autores consideraram todas as reações do modelo original de Mosby, sendo as cinéticas baseadas

em WHSV. Considerando cada reação como independente (sem considerar estequiometria), e o fator de caracterização relacionando o resíduo fácil e difícil, são necessários 28+1 parâmetros, referentes às energias de ativação e fatores pré-exponenciais das 14 reações. Os valores obtidos dos parâmetros na regressão apresentavam resultados bastante díspares, em termos de valores das energias de ativação e fator pré-exponencial, o que pode caracterizar mínimo local, em função do grande número de parâmetros ajustados.

AYASSE et al. (1997) hidrocraquearam betume *Athabasca* em reator de mistura com catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃ a 430°C e 137 bar. Os autores partiram de simplificações do modelo de Mosby. O primeiro modelo foi ajustado com apenas um *lump* de resíduo e dois de gasóleo. O segundo modelo, dois *lumps* de resíduo e um de gasóleo, e o terceiro, apenas um *lump* de resíduo e um de gasóleo. O primeiro e segundo modelos mostraram ajustes equivalentes, enquanto o terceiro modelo mostrou um ajuste significativamente pior. Os autores observaram semelhanças nos parâmetros cinéticos dos três modelos: em todos os casos, as frações de gasóleo eram menos reativas (menores valores de taxa de reação) do que as de resíduo.

Os autores chamaram atenção para o mesmo problema verificado por LONGSTAFF et al. (1992): variabilidade considerável dos parâmetros, bastante dependentes do modelo escolhido, sugerindo os autores que estes não devem ser interpretados apenas em termos químicos – nos modelos 1 e 3 o gasóleo produto não forneceu nafta durante o craqueamento – o que segundo os autores é inconsistente com a química conhecida do processo.

Cabe lembrar que no trabalho de AYASSE et al. só foi utilizada uma temperatura, o que provavelmente dificulta o conhecimento das diferentes reatividades dos gasóleos e resíduos verificadas por MOSBY et al. (1986).

2.4.4 O emprego de dados obtidos em reator batelada

Grande parte dos dados empregados na literatura para determinação de parâmetros cinéticos da hidroconversão foram obtidos em reator batelada ou semi-batelada (KÖSEGLU e PHILLIPS, 1988; CHENGHUANG et al., 1992;).

A fim de permitir o ajuste de uma cinética de conversão de primeira ordem (método gráfico), é importante o tempo de reação, cujo início não pode ser definido, devido ao tempo de aquecimento. Somente para reatores muito pequenos o tempo de aquecimento é desprezível em relação ao tempo de reação, a exemplo de reatores com aquecimento rápido por indução.

Diversos procedimentos são utilizados para levar em conta o perfil de temperatura inicial, sendo o mais freqüente simplesmente ignorá-lo, como KÖSEGLU e PHILLIPS (1988). Os autores definiram como características iniciais da carga as características no tempo “zero”, quando a temperatura de reação desejada foi alcançada. Considerar como tempo inicial da reação o tempo zero requer análise adicional da carga no “tempo zero” – o que também pode ser difícil se a taxa de resfriamento não for bastante baixa. Entretanto o procedimento limita a aplicação da cinética para modelagem em outros sistemas reacionais (ex., sistemas contínuos), uma vez que as características iniciais do resíduo no reator batelada seriam diferentes do reator contínuo.

DRAPER et al. (1969) comentam dois procedimentos, o da eliminação do tempo e o do parâmetro extra, originalmente aplicados ao caso de se não conhecer o tempo inicial exato de uma reação. Um parâmetro adicional seria ajustado, em conjunto com os parâmetros cinéticos, que descreveria o intervalo de tempo entre a primeira leitura e o início real da reação.

Outros autores comentam o problema, como ALCORN e SULLIVAN (1982), especificamente nos testes de catalisadores de hidrogenação em batelada. A solução encontrada pelos autores para eliminar o perfil inicial de temperatura foi utilizar um reator cujo cesto contendo catalisador só contactasse os reagentes quando a temperatura de reação fosse alcançada (*falling basket reactor*). Os autores citaram exemplos de hidrogenação de óleo de soja. Tal prática não seria recomendada para hidroprocessamento de cargas pesadas, uma vez que o catalisador necessita ser sulfetado, o que deve ser feito com a própria carga a temperaturas mais baixas, ou pela adição de um agente sulfetante. O contato com a carga sem passivação inicial do catalisador levaria a formação de coque muito severa e desativação do mesmo. Ainda, um tempo inicial sem catalisador favoreceria reações homogêneas de craqueamento térmico. Sem controle dos radicais livres por hidrogenação, haveria formação de coque no reator, e mascaramento dos resultados.

KOBAYASHI et al. (1987) também encontraram o problema no aquecimento e resfriamento em reatores tipo batelada. Os autores assumiram que o perfil de aquecimento era aproximadamente uma reta, e que no reator utilizado, a temperatura também decrescia na mesma taxa do aquecimento. Partindo da expressão para uma cinética de primeira ordem e integrando ao longo da reta de aquecimento, os autores obtiveram as concentrações não medidas no tempo zero (quando alcançada a temperatura no tempo zero) e tempo final (imediatamente antes do resfriamento), como uma função dos parâmetros e dos valores efetivamente medidos.

Outra alternativa é a aplicação do tempo de residência efetivo aplicado à temperatura de reação, conceito proposto originalmente por FROMENT (1999). HECK et al. (1992) aplicaram o conceito à hidroconversão de um RV de cru *Maya*, na presença de aditivo. Assumiram uma energia de ativação de $50 \text{ kcal (gmol)}^{-1}$, e calculando-se o tempo equivalente que representaria a mesma conversão, na temperatura de 427°C , conforme a Figura 2-21. Com tal procedimento, pode-se agrupar o efeito térmico e de tempo de reação em uma só variável de severidade.

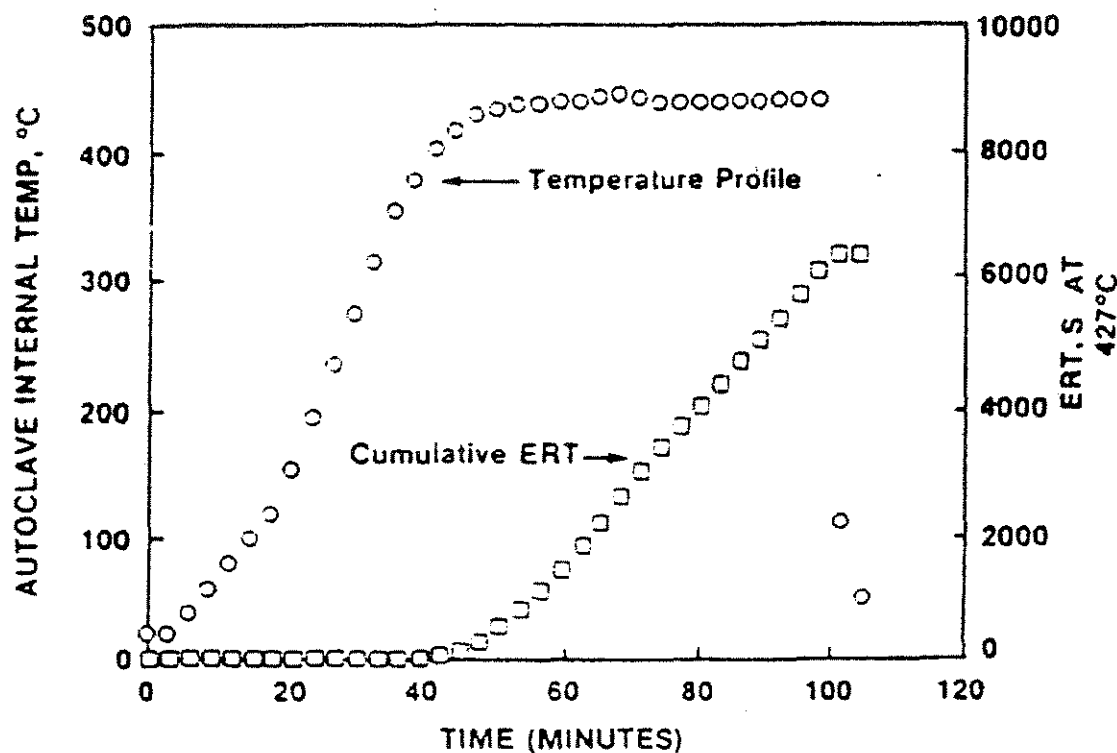


Figura 2-21 - Aplicação do conceito de tempo de residência equivalente à temperatura de reação (HECK et al., 1992)

O procedimento, entretanto, pode ser criticado no sentido em que assume um mesmo efeito da temperatura (igual energia de ativação) para todas as reações, o que não é uma simplificação verdadeira em sistemas com mais de um reagente, o próprio caso do resíduo.

FROMENT (1999) não recomenda o uso de dados de reator batelada para análise cinética, em função do problema de transiente no aquecimento e resfriamento. Weekman (segundo PEREGO e PERATELLO, 1999) consideraram ser bastante difícil calcular constantes de taxa a partir de dados não isotérmicos para sistemas reacionais complexos, com reações múltiplas de diferentes energias de ativação.

Por outro lado, WANG e HOFMANN (1999) discutiram que a utilização de dados não-isotérmicos para regressão torna o modelo muito mais representativo.

2.5 A utilização de modelos em projetos e scale-up

Segundo BOX E HILL (1967), quando são utilizados modelos matemáticos para descrição de fenômenos físicos, representados por equações, usualmente não se sabe se o modelo é o verdadeiro. Porém, muitos exemplos podem ocorrer, onde as características principais do mecanismo podem ser elucidadas, alcançando uma representação mecanística do fenômeno. Nesse caso, o objetivo é descobrir como um sistema funciona – o que pode ser levado por simples curiosidade científica. Entretanto, quando se sabe como um sistema funciona, e pode ser descrito por um modelo matemático, tal conhecimento seria útil à predição do comportamento do sistema e para alcançar condições de operação ótimas.

Entretanto, quando se trata apenas de encontrar as condições de operação ótimas, um procedimento de determinação de ótimo pode ser utilizado, como a metodologia de superfície de resposta (MONTGOMERY, 1991).

Muitas vezes, o estudo e a descoberta do mecanismo real relacionando as respostas às condições de operação pode ser extremamente difícil. Entretanto, é de consenso que vislumbrando-se a possibilidade de obter um modelo determinístico, este deve ser preferido.

Ainda segundo BOX e HILL (1967), o trabalho com um modelo determinístico é especialmente importante no desenvolvimento de novos processos. Existem chances maiores de extrapolações razoáveis, podendo-se indicar uma região que não foi investigada, mas que valeria a pena estudar. Apesar de modelos empíricos como interpolação polinomial, redes neurais ou outros métodos estatísticos serem perfeitamente adequadas para representar o que está acontecendo na região imediata dos experimentos, irão prover pouca base para extrapolação.

BOX e HILL (1967), FROMENT (1975 e 1987), FROMENT e BISCHOFF (1975), discutem a discriminação do modelo e a estimativa de parâmetros, bem como a verificação das estimativas, especialmente para modelos cinéticos.

A montagem de um modelo mecanístico pode ser descrita em 3 estágios:

- ❑ Identificação;
- ❑ Ajuste;
- ❑ Diagnóstico da adequação do ajuste;

Há farta discussão na literatura sobre a etapa de ajuste e diagnóstico da adequação de ajuste, menos na etapa de identificação do modelo. De maneira geral, após o ajuste e diagnóstico

da adequação do mesmo, outros modelos são propostos e comparados, até se chegar ao resultado final.

Segundo BOX e HILL (1967), para se discernir entre diversos modelos, não basta obter um número de experimentos em várias condições, e esperar que um modelo ajuste perfeitamente bem e os outros apresentem falta de ajuste: freqüentemente encontram-se dados que são bem ajustados por um grande número de modelos diferentes, que apresentem base teórica.

Segundo WANG e HOFMANN (1999), a utilização de parâmetros cinéticos obtidos em experimentos isotérmicos deve ser usada com cautela em projeto ou *scale-up*. Os autores citam que a utilização que experimentos adiabáticos ou a diversas temperaturas devem ser utilizados para a investigação de modelos cinéticos e aumento de escala de processo. Ainda, colocam que para a simulação dinâmica de reatores e para desenvolver ou discriminar catalisadores, modelos cinéticos baseados em mecanismos são mais úteis.

2.6 Problema de ajuste

O ajuste de curvas foi inicialmente proposto por Legendre e Gauss, no início do século XIX, como uma maneira de inferir trajetórias de planetas a partir de dados esparsos. Parte-se da proposta uma lei (forma de curva), ou modelo, efetuando-se o ajuste dos parâmetros do modelo que melhor descreve os pontos.

Do ponto de vista filosófico, o problema é justificar a escolha do modelo. Pode-se escolher modelos com maior ou menor número de parâmetros, assegurando usualmente maior ajuste. Se muita atenção é dada aos elementos aleatórios dos dados, a capacidade preditiva do modelo pode ser perdida. Por outro lado, modelos simples podem levar à dificuldade de predição e a não representação de determinados fenômenos.

Idealmente, não se deve adicionar novos parâmetros *ad hoc* (i. e., sem motivação teórica) apenas para acomodar melhor os dados— pois dessa forma o aumento do grau de ajuste não conta em favor da teoria considerada na construção do modelo. Um exemplo em que o ganho no ajuste não compensa a perda de simplicidade é a adição de epíclis na astronomia de Ptolomeu efetuada inicialmente por Copérnico (FORSTER, 1995).

2.6.1 Métodos de ajuste

Define-se como parâmetros do modelo o vetor de constantes do modelo de valor desconhecido. O vetor dos p parâmetros do modelo é definido como:

$$\theta = \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \vdots \\ \theta_p \end{bmatrix} \quad 2-10$$

Variáveis independentes são as variáveis fixas arbitrariamente para cada experimento ou conhecidas para cada observação experimental. São variáveis independentes típicas o tempo de residência, as temperaturas de reação e a massa de catalisador empregada. O vetor das k variáveis a cada experimento μ é denotado por:

$$x_\mu = \begin{bmatrix} x_{\mu 1} \\ x_{\mu 2} \\ \vdots \\ x_{\mu k} \end{bmatrix} \quad 2-11$$

Variáveis dependentes são preditas pelo modelo tendo em base os valores (determinados) dos parâmetros e variáveis independentes. O vetor η das n variáveis dependentes é expresso como:

$$\eta = \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_n \end{bmatrix} \quad 2-12$$

As variáveis observadas são definidas como as variáveis efetivamente medidas no experimento. O vetor das r variáveis observadas, para cada experimento μ é definido como:

$$y_\mu = \begin{bmatrix} y_{\mu 1} \\ y_{\mu 2} \\ \vdots \\ y_{\mu r} \end{bmatrix} \quad 2-13$$

Um experimento consiste da medida de todas as variáveis observadas para um determinado conjunto de valores das variáveis independentes.

Os modelos relacionam as variáveis dependentes com as variáveis independentes e os parâmetros. Pode-se expressar o modelo genericamente como:

$$\mathbf{q}(\eta_\mu, \mathbf{x}_\mu, \theta) = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad 2-14$$

onde $\mathbf{q}$ é o vetor das funções de dimensão igual ao das variáveis dependentes, e m o número de experimentos.

Alternativamente, o problema pode ser formulado como:

$$\eta_\mu = \mathbf{f}(\mathbf{x}_\mu, \theta) \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad 2-15$$

Assumindo as definições anteriores, e que dados experimentais estejam disponíveis, o problema resume-se a encontrar os parâmetros θ tais que os dados sejam ajustados ao modelo (BARD e LAPIDUS, 1968).

É falácia considerar que um ajuste seja perfeito, em função de imprecisões nas medidas e no modelo, existindo um erro entre o valor calculado e o experimental. Deve-se portanto encontrar valores de θ que minimizem alguma medida apropriada dos erros envolvidos.

As equações do modelo podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\mathbf{y}_\mu = \mathbf{f}(\mathbf{x}_\mu, \theta) + \varepsilon_\mu \quad 2-16$$

onde ε_μ é o vetor dos erros, ou resíduos, entre as observações experimentais e as variáveis dependentes preditas pelo modelo. A estimativa dos parâmetros se resume então a encontrar um conjunto de parâmetros θ de modo que alguma função escalar dos erros seja minimizada.

Ainda, para maior clareza, na formulação do problema podem ser definidas as seguintes matrizes:

$$\mathbf{Y} = [\mathbf{y}_1 \quad \mathbf{y}_2 \quad \cdots \quad \mathbf{y}_m] = \begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1m} \\ y_{21} & y_{22} & \cdots & y_{2m} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ y_{r1} & y_{r2} & \cdots & y_{rm} \end{bmatrix} \quad 2-17$$

$$\mathbf{F}(\theta) = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & \cdots & f_{1m} \\ f_{21} & f_{22} & \cdots & f_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{n1} & f_{n2} & \cdots & f_{nm} \end{bmatrix}, \text{ onde } f_{i\mu} = f_i(\mathbf{x}_\mu, \theta) \quad 2-18$$

Para os m experimentos, é usual na cinética que o número de variáveis dependentes preditas pelo modelo, n , seja igual ao número de observações a cada experimento, r .

Define-se também a matriz:

$$\mathbf{Z}(\theta) = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1m} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \cdots & \varepsilon_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varepsilon_{r1} & \varepsilon_{r2} & \cdots & \varepsilon_{rm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_{11} - f_{11} & y_{12} - f_{12} & \cdots & y_{1m} - f_{1m} \\ y_{21} - f_{21} & y_{22} - f_{22} & \cdots & y_{2m} - f_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{r1} - f_{r1} & y_{r2} - f_{r2} & \cdots & y_{rm} - f_{rm} \end{bmatrix} \quad 2-19$$

2.6.1.1 Minimização dos quadrados dos erros

No ajuste de parâmetros por mínimos quadrados o erro total é descrito como a soma dos quadrados dos erros de cada ponto. Para o caso de o número de variáveis observadas ser igual a 1:

$$S_{LS}(\theta) = \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_{\mu}^2 = \sum_{\mu=1}^m [y_{\mu} - f(\mathbf{x}_{\mu}, \theta)]^2 \quad 2-20$$

Caso os parâmetros θ entrem no modelo como uma função linear (ou linearizável de alguma forma), o problema de minimização é definido como mínimos quadrados linear, caso contrário, não-linear. Como o objetivo do presente estudo é efetuar um ajuste não linear, os métodos de ajuste linear não serão discutidos.

Para o caso mais genérico de r variáveis observadas:

$$S_{LS}(\theta) = \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^r \varepsilon_{\mu i}^2 = \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^r [y_{\mu i} - f_i(\mathbf{x}_{\mu}, \theta)]^2 \quad 2-21$$

Entretanto, não faz sentido somar valores de variáveis dependentes diferentes, uma vez que podem ter unidades e/ou ordens de grandeza diversas. A fim de solucionar o problema, define-se um fator peso W_i que permita comparar a contribuição de cada erro na mesma base. A soma é definida como mínimos quadrados ponderados:

$$S_{WLS}(\theta) = \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^r W_i \left[y_{\mu} - f_i(x_{\mu}, \theta) \right]^2 \quad 2-22$$

Infelizmente não é usual saber que fatores peso empregar. Pode ser mostrado que os pesos devem ser inversas das variâncias das medidas dos erros, assumindo estes como conhecidos (PRESS et al., 1992):

$$W_i = \frac{1}{\sigma_{err,i}^2} \quad 2-23$$

A equação 2-20 dos mínimos quadrados é proveniente de um caso particular de um estimador de máxima verossimilhança.

Dado um conjunto particular de dados (variáveis independentes x_{μ} e variáveis observadas y_{μ}), pode-se dizer intuitivamente que um determinado conjunto de parâmetros θ é inverossímil quando as respostas (variáveis dependentes, $\eta_{\mu} = f(x_{\mu}, \theta)$) são bastante diferentes das variáveis observadas.

O problema é seleccionar parâmetros que sejam mais verossímeis. Poder-se-ia formular a questão “qual a probabilidade de um conjunto particular de parâmetros θ ser correto?” – mas não há um universo de modelos a partir dos quais os parâmetros são encontrados – há apenas um modelo, o correto, e um universo de variáveis dependentes calculadas a partir dos parâmetros.

Colocando de o problema maneira inversa pergunta-se – “dado um conjunto θ particular de parâmetros, qual é a probabilidade das variáveis observadas ocorrerem?” – a probabilidade será sempre zero, uma vez que as variáveis podem ser valores contínuos – adiciona-se então “mais ou menos um determinado valor para cada variável observada, Δy ”.

Ou seja, identifica-se a probabilidade de uma observação ocorrer dados os parâmetros (o que é um número computável matematicamente), como a verossimilhança dos parâmetros para determinados dados.

A partir dessa postulação intuitiva, pode-se ajustar os parâmetros precisamente, encontrando-se os valores que maximizem a verossimilhança definida da forma acima. Define-se então a estimativa como estimativa da máxima verossimilhança.

Para o caso simplificado de uma variável observada, supondo-se que cada elemento de y tenha associado um erro de medida independente, aleatório e distribuído como uma Gaussiana

(distribuição normal) em volta de cada valor “verdadeiro” de $f(\mathbf{x}, \theta)$. Supõem-se também que os desvios padrão dessas distribuições normais seja o mesmo σ para todos os pontos. Então, a probabilidade P do conjunto de dados é o produto das probabilidades de cada ponto é expressa pela equação 2-24:

$$P \propto \prod_{\mu=1}^m \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y_{\mu} - f(\mathbf{x}_{\mu}, \theta)}{\sigma} \right)^2 \right] \Delta y \right\} \quad 2-24$$

A equação 2-24 é a verossimilhança, ou probabilidade das variáveis dependentes serem iguais às variáveis observadas, para um determinado conjunto de parâmetros θ . A solução do problema seria encontrar θ que maximizassem 2-24.

Maximizar 2-24 é o equivalente a maximizar o seu logaritmo, ou minimizar o negativo do seu logaritmo:

$$\left\{ \sum_{\mu=1}^m \frac{[y_{\mu} - f(\mathbf{x}_{\mu}, \theta)]^2}{2\sigma^2} \right\} - N \ln \Delta y \quad 2-25$$

Como N , Δy e σ são constantes, minimizar 2-25 equivale a minimizar 2-20.

O problema da definição do peso pode ser eliminado utilizando algumas considerações adicionais ao princípio de máxima verossimilhança.

2.6.1.2 Máxima verossimilhança

O método da máxima verossimilhança, descrito previamente no item anterior, é ferramenta versátil de estimativa de parâmetros. Assume-se que os erros estão distribuídos segundo uma função de probabilidade. Como a função de distribuição dos erros foi assumida, deve-se ajustar também os parâmetros da função de distribuição de erros. O que não é de todo ruim: os erros nas observações são tão parte da realidade física quanto as variáveis observadas. Uma estimativa completa dos parâmetros é efetuada se não se fornece apenas um modelo das reações, mas também dos erros, e a função de distribuição de probabilidade é um modelo matemático apropriado para os erros (BARD e LAPIDUS, 1968).

Seja $p(\varepsilon, \psi)$ a função de distribuição de probabilidade de todos os erros ε nas variáveis observadas. Aqui ψ representa um conjunto de parâmetros desconhecidos (médias, variâncias, etc...) constituintes da função de distribuição. Dados quaisquer valores dos parâmetros θ ,

substitui-se os resíduos $y_\mu - f(x_\mu, \theta)$ pelos erros ε da função de distribuição de probabilidade. Isso leva a uma função dependente de θ e ψ (x e y observados experimentalmente):

$$L(\theta, \psi) = p[y - f(x, \theta), \psi] \quad 2-26$$

Refere-se a $L(x, \theta)$ como sendo a função de verossimilhança. O método de máxima verossimilhança consiste em encontrar os valores de θ e ψ que maximizem L . Assim, tem-se:

$$S_{ML}(\theta, \psi) = \ln p[y - f(x, \theta), \psi] \quad 2-27$$

Frequentemente assume-se que os erros de observação em diferentes experimentos não estão correlacionados, então a função probabilidade de densidade de erro p é o produto das probabilidades individuais de cada experimento, p_μ , o que leva a:

$$S_{ML}(\theta, \psi) = \sum_{\mu=1}^m \ln p_\mu[y_\mu - f(x_\mu, \theta), \psi] \quad 2-28$$

A função de distribuição usualmente empregada é a distribuição normal. Se os erros de cada experimento são distribuídos normalmente com média zero e matriz covariância V_μ , então:

$$p_\mu(\varepsilon_\mu, V_\mu) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \varepsilon_\mu^T V_\mu^{-1} \varepsilon_\mu\right)}{(2\pi)^{\frac{r}{2}} \sqrt{|V_\mu|}} \quad 2-29$$

Onde $|V_\mu|$ é o determinante da matriz covariância e o sobrescrito **T** significa a transposta do vetor dos resíduos.

Substituindo a equação 2-29 na equação 2-28, obtém-se a forma geral da função máxima verossimilhança:

$$S_{ML}(\theta, V_\mu) = -\frac{r \cdot m}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu=1}^m \ln(|V_\mu|) + \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_\mu^T V_\mu^{-1} \varepsilon_\mu \right] \quad 2-30$$

A equação 2-30 é a forma mais geral da máxima verossimilhança. A função pode ser reduzida a outros casos, assumindo-se o conhecimento de algumas das variáveis das equações.

CASO A: Supondo-se que todas as matrizes V_μ sejam conhecidas, os termos na equação 2-30 tornam-se constantes, e maximizar a equação 2-30 é equivalente a minimizar:

$$S(\theta) = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^m \epsilon_{\mu}^T V_{\mu}^{-1} \epsilon_{\mu} = \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \left[y_{\mu i} - f_i(\mathbf{x}_{\mu}, \theta) \right] \left[y_{\mu j} - f_j(\mathbf{x}_{\mu}, \theta) \right] V_{\mu ij}^{-1} \quad 2-31$$

Onde $V_{\mu ij}^{-1}$ é o i, j ésimo elemento da matriz V_{μ} . A equação 2-31 é a forma mais geral dos mínimos quadrados ponderados.

CASO B: supondo-se que as matrizes de covariância de todos os m experimentos são idênticas, ou $V_1 = V_2 = \dots = V_m$; substituindo a equação 2-30, teremos:

$$S_{ML}(\theta, V) = -\frac{r.m}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \left[m \ln |V| + \sum_{\mu=1}^m \epsilon_{\mu}^T V^{-1} \epsilon_{\mu} \right] \quad 2-32$$

Considere-se o caso em que todos os erros são independentes. Isso é equivalente a dizer que a matriz V é diagonal. Sendo $v_i = V_{ii}$, o i ésimo elemento diagonal de V , então a partir de 2-32 obteremos:

$$S_{ML}(\theta, V) = -\frac{r.m}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^r m \ln v_i + \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^r \epsilon_{\mu i}^2 v_i^{-1} \right] \quad 2-33$$

Sejam os valores de v_i conhecidos, então o problema é equivalente a minimizar

$$S(\theta) = \sum_{\mu=1}^m \sum_{i=1}^r \epsilon_{\mu i}^2 v_i^{-1} \quad 2-34$$

o que é a forma usual dos mínimos quadrados ponderados (equação 2-22).

Caso os valores de v_i sejam desconhecidos, o problema consiste em maximizar a equação 2-33 primeiro com respeito aos v_i , assumindo-se que:

$$\frac{\partial S}{\partial v_i} = 0 \quad 2-35$$

De 2-33 e 2-35, ter-se-á que:

$$\frac{\partial S}{\partial v_i} = -\frac{m}{2v_i} + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^m \frac{\epsilon_{\mu i}^2}{v_i^2} = 0 \quad 2-36$$

Resolvendo para v_i , encontra-se que:

$$v_i = \frac{1}{m} \sum_{\mu=1}^m \epsilon_{\mu i}^2 \quad 2-37$$

Substituindo-se 2-37 em 2-33, obtém-se

$$S_{ML}(\theta) = -\frac{r \cdot m}{2} \left(1 + \ln \frac{2\pi}{m} \right) - \frac{m}{2} \sum_{i=1}^r \ln \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_{\mu i}^2 \quad 2-38$$

Maximizar a equação 2-38 é equivalente a minimizar:

$$S_{ML}(\theta) = \sum_{i=1}^r \ln \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_{\mu i}^2 \quad 2-39$$

Minimizar a equação 2-39 deve ser considerada como a solução do problema de mínimos quadrados ponderados envolvendo pesos desconhecidos. Uma vez que os valores de θ sejam conhecidos, os pesos podem ser estimados a partir da equação 2-37.

CASO C: Analogamente ao caso B, foi mostrado por BOX e DRAPER (1965), que se a matriz $\mathbf{V}$ é matriz desconhecida, não diagonal (o que implica que os erros não são independentes), maximizar a equação 2-32 equivale a minimizar:

$$S(\theta) = \ln |\mathbf{M}| \quad 2-40$$

onde $\mathbf{M}$ é a matriz momento dos resíduos:

$$M_{ij} = \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_{\mu i} \varepsilon_{\mu j} \quad 2-41$$

E a matriz $\mathbf{V}$ pode ser estimada por:

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{M}}{m} \quad 2-42$$

Alternativamente, pode ser minimizada apenas o determinante da matriz, e empregando-se as definições 2-17 e 2-18, descrita por:

$$S(\theta) = |\mathbf{M}| = \left| (\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\theta))^T (\mathbf{Y} - \mathbf{F}(\theta)) \right| = |\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}| \quad 2-43$$

Se as variáveis observadas são linearmente dependentes, a matriz $\mathbf{M}$ vai ser quase singular, e a minimização da função 2-40 será dificultada. As concentrações de frações de petróleo, por exemplo, podem ser consideradas como linearmente dependentes, uma vez que estão relacionadas pelo balanço de massa. Recomenda-se então que a equação 2-39 seja utilizada. Alternativamente, pode ser escolhido um subconjunto de observações que sejam linearmente independentes, e “pseudo-observações” serem calculadas por regressão linear, do total de variáveis observadas, para cada experimento. Essas pseudo-observações podem então ser utilizadas sem problemas na equação 2-40.

2.6.1.3 Estimativa Bayesiana levando em conta informações a priori

Ocorre com frequência que, mesmo antes de se iniciar a estimativa dos parâmetros, alguma informação a respeito dos parâmetros está disponível de experimentos prévios, ou de outras considerações físicas. É possível, na maior parte das vezes, representar a informação na forma de uma função de densidade de probabilidade relativa $p_0(\theta)$.

No caso as relação de probabilidade $\frac{p_0(\theta_1)}{p_0(\theta_2)} = 10$ significa que espera-se que $\theta = \theta_1$ é 10 vezes mais provável que $\theta = \theta_2$. Refere-se então a $p_0(\theta)$ como distribuição a priori.

No caso da taxa de reação ser positiva, então $p_0(\kappa) = 0$ para o fator pré-exponencial $\kappa \leq 0$. Se não se tem informações adicionais a respeito de κ , faz-se $p_0(\kappa) = c$, um valor positivo qualquer para $\kappa > 0$. Coloca-se também um limite superior, por conveniência computacional, $p_0(\kappa) = 0$ também para $\kappa > \alpha$.

No caso da razão K entre as constantes de reação direta e inversa ter sido estimada como $K_0 \pm \sigma$ a partir de medidas de concentrações de equilíbrio, usa-se a distribuição a priori normal:

$$p_0(K) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(K - K_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad 2-44$$

Quando da estimativa dos parâmetros a partir dos novos dados, deve-se levar em conta a distribuição a priori pela multiplicação da função de verossimilhança pela distribuição anterior. Em termos de logaritmos, deve-se maximizar:

$$S_B(\theta, \psi) = \ln p[y - f(x, \theta)] + \ln p_0(\theta) \quad 2-45$$

No caso da taxa de reação positiva, $\ln p_0$ é infinitamente negativo fora dos limites prescritos. Maximizar a equação 2-45 consiste então em encontrar o máximo de $\ln p$ sujeito às restrições, no caso $0 \leq \kappa \leq \alpha$.

A técnica de estimativa Bayesiana é extremamente útil no caso de experimentos sequenciais – ou seja, quando se reestimam parâmetros após a disponibilidade dos resultados de cada série de experimentos. Supondo que após N experimentos os parâmetros estimados são

$\theta = \theta_N$, com matriz covariância V_N . A informação relevante contida nos dados destes experimentos pode ser expressa pela distribuição posterior:

$$p_N(\theta) = c \exp \left[-\frac{(\theta - \theta_N)^T V_N^{-1} (\theta - \theta_N)}{2} \right] \quad 2-46$$

onde c é uma constante qualquer;

A utilização de informação preliminar é útil, tanto na forma de restrições nos parâmetros quanto na forma de ou de densidades anteriores. A utilização de tais informações pode significar a diferença entre convergência ou não no procedimento de ajuste (estimativa) dos parâmetros ao modelo (BARD e LAPIDUS, 1968).

2.6.1.4 Problema multiresposta – considerações adicionais

Experimentos envolvendo reações químicas, misturas e processos resultam com frequência em dados multiresposta.

Sabe-se que o critério clássico de mínimos quadrados, equação 2-21, é aplicável apenas em alguns casos especiais – quando as covariâncias são conhecidas e iguais e os erros não são relacionados (BOX e DRAPER, 1965).

2.6.2 Métodos de otimização

Na seção 2.6.1 o problema de estimativa dos parâmetros foi apresentado como problema de minimização (sujeito ou não a restrições).

Entretanto, algumas simplificações podem ser feitas em função da própria natureza dos problemas de ajuste, a exemplo da forma da equação de mínimos quadrados.

Para o caso de uma resposta apenas, tomando-se a derivada da equação 2-20 (função mínimos quadrados), obtém-se, para cada um dos p parâmetros:

$$\frac{\partial S_{LS}(\theta)}{\partial \theta_p} = \sum_{\mu=1}^m \left[\frac{y_{\mu} - f(x_{\mu}, \theta)}{\sigma_{\mu}^2} \right] \frac{\partial f(x_{\mu}, \theta)}{\partial \theta_p} \quad 2-47$$

No ponto de mínimo, por definição, a equação 2-47 deve ser igual a zero, resultando em um sistema de p equações não lineares. Também facilita o fato de o modelo ser usualmente diferenciável.

Observa-se a necessidade em se calcular as derivadas da função(ou funções) do modelo em relação aos parâmetros, $\frac{\partial f(\mathbf{x}_\mu, \theta)}{\partial \theta_p}$, para a função da resposta, também chamadas de parâmetros de sensibilidade.

Os métodos de ajuste podem ser separados em duas classes principais de métodos. Existem os métodos de busca direta, envolvendo apenas o cálculo da função objetivo, e os métodos envolvendo o cálculo de gradientes.

Os métodos podem ainda ser classificados como genéricos, quando se prestam a qualquer problema de otimização, ou particulares, quando fazem uso de alguma propriedade da função erro (principalmente mínimos quadrados).

Os métodos podem diferir ainda no objetivo: caso o método contemple a busca de mínimo local ou tenha algum mecanismo intrínseco que o faça abandonar os mínimos locais, em busca de mínimo global (DEKKERS e AARTS, 1991).

A busca poder ser limitada ou não a intervalos. Alterações nas equações de um modelo podem eliminar a necessidade de se trabalhar com restrições nos valores das variáveis. As restrições são especialmente importantes no caso de se trabalhar com equações cinéticas baseadas no formalismo de Hougen-Watson, onde limites de entalpias e entropias de adsorção devem ser satisfeitos (FROMENT e BISCHOF, 1990)

2.6.2.1 Métodos de busca direta

Métodos para encontrar o mínimo da função a ser minimizada, $S(\theta)$, e que não requerem o cálculo das derivadas $\frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta}$, são definidos como métodos de busca direta.

Podem ser citados o método de Hooke e Jeeves, Rosenbrock e Powell. Ainda, o método do simplex de Nelder e Mead, ou “*Downhill Simplex*”.

Os métodos de busca direta tem a vantagem de não requererem o cálculo do gradiente e do Hessiano, funcionando a contento em problemas bem condicionados. Entretanto, para problemas difíceis, o conhecimento preciso da derivada pode significar entre ajustar ou não os parâmetros, e os métodos envolvendo cálculo do gradiente podem ser mais confiáveis.

O método do “*downhill simplex*”, de Nelder e Mead (PRESS et al., 1992) usa apenas cálculos da função, não derivadas. Considera-se não ser muito eficiente quanto ao número de cálculos da função necessários. O método partiu de conceito intuitivo geométrico, o que possibilita a descrição nos termos a seguir.

Um simplex é uma figura geométrica consistindo de p dimensões, de $p + 1$ pontos (ou vértices), interconectados por segmentos de retas, com faces poligonais. Com problema de duas dimensões (dois parâmetros), o simplex é um triângulo; para três dimensões, um tetraedro.

Inicialmente deve-se fornecer $p + 1$ aproximações de conjuntos de parâmetros θ , o que define um simplex inicial. Calcula-se então os $p + 1$ valores da função $S(\theta)$. Identifica-se o maior valor (pior), a partir do qual, no próximo passo, encontra-se um novo valor de θ . O pior valor é então descartado, caso a nova função calculada seja menor. O método consiste de uma série de passos, como a reflexão no sentido de menor valor da função, também reflexão e expansão na tentativa de acelerar a convergência, contração e contração múltipla. A Figura 2-22 apresenta os possíveis movimentos do simplex.

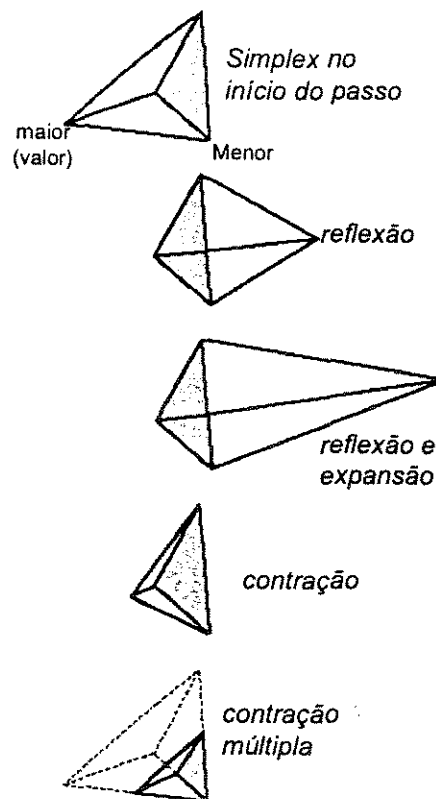


Figura 2-22 - Movimentos possíveis do simplex

O método do simplex de Nelder e Mead é método sem restrição impostas aos valores dos parâmetros. O método foi adaptado para problemas com restrição por M. J. BOX (1965),

sendo chamado de “Complex” (“*constrained simplex*”). Cabe lembrar que no caso de problemas de ajustes cinéticos, por meio de transformações simples nas variáveis, é possível eliminar a maior parte das restrições (PRITCHARD e BACON, 1978; BUZZI-FERRARIS, 1999).

Os métodos de Powell envolvem a utilização de método de minimização unidimensional para problemas multidimensionais, efetuando ou não o cálculo do gradiente (PRESS et al., 1992).

Existem também métodos de busca aleatória (*random search*) para otimização, aplicáveis à estimativa de parâmetros, como o de LUUS e JAAKOLA (1973). São geradas aleatoriamente estimativas de parâmetros para encontrar um novo mínimo. A região onde são gerados os números aleatórios diminui ao longo da minimização. O método é implementado de modo a escapar dos mínimos locais, ainda que ao custo de um grande número de cálculos da função (WANG e LUUS, 1978). Os algoritmos foram aprimorados, a fim de garantir a otimização em uma série de situações distintas, como o método de SALCEDO et al. (1990). A fim de acelerar a convergência, foi proposto método de adição da informação de gradiente na busca aleatória (LUSS e BRENEK, 1989).

BELOHLAV et al. (1997) aplicam um método de busca aleatória na determinação de parâmetros cinéticos de hidrogenações catalíticas.

2.6.2.2 Métodos envolvendo cálculo do gradiente

Os métodos envolvendo cálculo do gradiente partiram da expansão da função a ser minimizada, $S(\theta)$, em uma série de Taylor, para um conjunto particular de parâmetros Θ (PRESS et al., 1992):

$$S(\theta) = S(\Theta) + \sum_i \frac{\partial S(\Theta)}{\partial \theta_i} \theta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S(\Theta)}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \theta_i \theta_j + \dots \quad 2-48$$

Truncando a série da expansão no ponto Θ na segunda ordem e representando matricialmente:

$$S(\theta) \approx S(\Theta) - \gamma \cdot \theta + \frac{1}{2} \theta \Gamma \theta$$

$$\gamma = \nabla S|_{\Theta} \quad \Gamma_{ij} = \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right|_{\Theta}$$

$$\gamma = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_1} \right|_{\Theta} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_2} \right|_{\Theta} \\ \vdots \\ \left. \frac{\partial S}{\partial \theta_p} \right|_{\Theta} \end{bmatrix} \quad \Gamma = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1 \partial \theta_1} \right|_{\Theta} & \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} \right|_{\Theta} & \dots & \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1 \partial \theta_p} \right|_{\Theta} \\ \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_2 \partial \theta_1} \right|_{\Theta} & \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_2 \partial \theta_2} \right|_{\Theta} & \dots & \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_2 \partial \theta_p} \right|_{\Theta} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_p \partial \theta_1} \right|_{\Theta} & \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_p \partial \theta_2} \right|_{\Theta} & \dots & \left. \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_p \partial \theta_p} \right|_{\Theta} \end{bmatrix} \quad 2-49$$

onde γ é o gradiente da função a ser minimizada e Γ , o Hessiano.

Caso a função seja quadrática, pode-se chegar ao mínimo em um único passo, através da equação 2-49, a saber:

$$\theta_{\min} = \Theta + \Gamma^{-1} [-\gamma] \quad 2-50$$

Mesmo a aproximação quadrática não sendo exata, a equação 2-50 pode ser utilizada também sucessivamente, sendo esse o método de Newton. O produto do inverso do Hessiano pelo gradiente pode ser multiplicado por um escalar para tentar garantir a convergência.

Entretanto, quando não se está próximo do mínimo, um passo do método de Newton não garante que se encontre o mínimo, não importa o valor do escalar. Além disso, o método exige o cálculo da matriz Hessiana, o que pode ser uma tarefa difícil.

Em geral, os métodos para minimização envolvendo gradiente podem ser descritos pela equação:

$$\theta_{(i+1)} = \theta_{(i)} - \lambda \cdot \mathbf{R} \cdot \gamma \quad 2-51$$

onde λ é um escalar, $\mathbf{R}$ é uma matriz, e γ o gradiente.

A escolha de $\mathbf{R} = \mathbf{I}$ (matriz identidade) constitui o método do "*steepest descent*". Já a utilização de $\mathbf{R} = \Gamma^{-1}$ constitui o método de Newton (PRESS et al., 1992).

Os vários métodos que empregam o gradiente podem considerar algumas características especiais da função mínimos quadrados. Procura-se sobretudo facilitar o cálculo do hessiano, ao expressá-lo como função do gradiente.

Quando a função $S(\theta)$ é a função mínimos quadrados, equação 2-20, é possível obter uma aproximação razoável do Hessiano Γ . Tomando-se as derivadas primeira e segunda da equação 2-20:

$$S_{LS}(\theta) = \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_{\mu}^2 = \sum_{\mu=1}^m [y_{\mu} - f(x_{\mu}, \theta)]^2$$

$$\gamma_i = \frac{\partial S}{\partial \theta_i} = -2 \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_{\mu} \frac{\partial f_{\mu}}{\partial \theta_i} \quad 2-52$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_i \partial \theta_j} = -2 \sum_{\mu=1}^m \varepsilon_{\mu} \frac{\partial^2 f_{\mu}}{\partial \theta_i \partial \theta_j} + 2 \sum_{\mu=1}^m \frac{\partial f_{\mu}}{\partial \theta_i} \frac{\partial f_{\mu}}{\partial \theta_j}$$

Pode-se dizer que o primeiro termo da equação 2-52 será desprezível quando comparado ao segundo, uma vez que, para um ajuste bom, ε_{μ} será pequeno, e pode portanto ser desconsiderada; pode-se definir portanto uma matriz Γ^* , Hessiana aproximada:

$$\Gamma_{ij}^* = 2 \sum_{\mu=1}^m \frac{\partial f_{\mu}}{\partial \theta_i} \frac{\partial f_{\mu}}{\partial \theta_j} \quad 2-53$$

Considerações análogas à da equação 2-53 podem ser efetuadas para outras funções objetivo (além da função mínimos quadrados, equação 2-20, também 2-22, 2-39 ou 2-43 para os casos multiresposta).

Para o critério multiresposta de Box e Draper (equação 2-43), dois procedimentos são citados para o cálculo dos gradientes e Hessiano, analogamente à equação 2-52 e 2-53. BATES e WATTS (1985, 1987) calculam o gradiente e um Hessiano aproximado a partir de uma decomposição QR da matriz momento dos resíduos M . GUAY e MCLEAN (1995) apresentaram outro critério para cálculo do gradiente e do Hessiano, baseado em uma propriedade do logaritmo do determinante da matriz momento dos resíduos M .

Quando a matriz Hessiana simplificada Γ^* é utilizada na equação 2-51, $R = \Gamma^{*-1}$, o método é conhecido como Gauss-Newton (BARD e LAPIDUS, 1968).

Sabe-se entretanto que em algumas situações, o método “*steepest descent*” é mais interessante que o método de Newton, e vice-versa. O primeiro método é interessante principalmente longe do mínimo, enquanto o último apresenta convergência rápida quando se está próximo do mesmo. O método ou compromisso de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963) procura oscilar entre os dois métodos, fazendo:

$$\mathbf{R} = (\mathbf{\Gamma} - \lambda \mathbf{I})^{-1}$$

2-54

Onde há um procedimento iterativo de cálculo de λ^k , a fim de garantir a minimização em cada passo do método. O termo λ^k adicionado à aproximação do Hessiano garante que a matriz seja positiva e definida, e que o passo resulte em minimização.

Algumas vezes o cálculo de $\mathbf{\Gamma}$ é custoso, ou não há uma simplificação na função para o cálculo, como no caso da função mínimos-quadrados (Gauss-Newton). A partir dos valores do gradiente γ , é possível empregar aproximações sucessivas para o cálculo do Hessiano, como os métodos de Davidon-Fletcher-Powell, e o método de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (DENNIS, MORÉ, 1977).

2.6.2.3 Métodos alternativos

Diversas tentativas são efetuadas no sentido de tornar os métodos de minimização mais confiáveis. Uma grande desvantagem da maioria dos métodos é o fato de encontrarem mínimos locais. Procura-se chegar rapidamente ao mínimo, encontrando os mínimos mais próximos dos parâmetros iniciais, na maior parte das vezes mínimos locais. Daí segue a necessidade de um processo tedioso (e de sucesso não-garantido) de alterar os parâmetros e reinicializar o método com outra estimativa inicial dos parâmetros. Uma vez que não há procedimento vigoroso que garanta o sucesso do ajuste, existe grande dificuldade na estimativa.

Outra classe de métodos foi proposta para minimização, tanto para otimização em geral como mais especificamente aplicada ao problema de ajuste de dados.

Além dos métodos envolvendo busca aleatória, alguns métodos procuram alterar a natureza do problema, de modo a eliminar mínimos locais. Pode ser citado o método de programação quadrática sucessiva (SQP). Tal método envolve a reformulação do problema original em um problema de programação não linear.

Uma alteração do método de Nelder e Mead permite aplicar uma técnica de minimização combinatorial em um espaço de variáveis contínuas. A técnica de minimização combinatorial é o método do *simulated annealing* implementada por KIRKPATRICK (1983) e baseada no método de Monte-Carlo, para a simulação de sistemas físicos (METROPOLIS et al., 1953).

O termo inglês *annealing* refere-se genericamente ao tratamento térmico onde a microestrutura e propriedades de um material são alteradas, principalmente ao processo de aquecimento de um metal com posterior resfriamento lento à temperatura ambiente.

O *simulated annealing* é uma generalização de um método estocástico para examinar estados de sistemas de n -corpos (METROPOLIS, 1953). O conceito é baseado na maneira como um líquido congela ou metais são recristalizados no processo de *annealing* (ou *têmpera*). No processo de *annealing* de um composto estado líquido, inicialmente a altas temperaturas e com moléculas desordenadas, é resfriada lentamente de forma que o sistema em qualquer tempo esteja aproximadamente no equilíbrio termodinâmico. À medida em que prossegue o resfriamento, o sistema se torna mais ordenado e se aproxima de um estado cristalizado na condição de temperatura zero. Se a temperatura inicial do sistema for muito pequena ou a diminuição da temperatura é rápida, podem ser formadas imperfeições ou estados metaestáveis (i.e., preso em um estado de mínima energia local).

A função de probabilidade de Boltzman (equação 2-55) representa a idéia que o sistema em equilíbrio térmico na temperatura T tem energia distribuída probabilisticamente em todos os estados de energia E . A uma temperatura baixa, existe uma chance, mesmo que pequena, de o sistema estar a um estado de energia mais alto. Da mesma forma, existe uma chance de o sistema sair de um mínimo de energia local para encontrar um mínimo melhor, global. Em outras palavras, o sistema às vezes vai ao sentido contrário de um mínimo local, mas quanto menor a temperatura, menor a probabilidade de passar a um estado de maior energia.

$$Prob(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad 2-55$$

No esquema original de METROPOLIS, o sistema tinha uma energia E e temperatura T iniciais. Mantendo-se T constante e perturbando-se a configuração inicial, a diferença de energia dE era calculada. Se a mudança na energia era negativa, a nova configuração era aceita – se a mudança era positiva, aceitava-se com uma probabilidade dada pelo fator de Boltzman. O processo era então repetido diversas vezes para uma mesma temperatura, e esta era então diminuída e o procedimento repetido até o estado de $T=0$.

Posteriormente, KIRKPATRICK et al. (1983) generalizaram a abordagem para problemas combinatoriais. O estado atual do sistema termodinâmico é analogo à solução corrente

do problema combinatorial; a equação da energia do sistema termodinâmico é analógico à função objetivo e a condição de menor energia é equivalente ao mínimo global.

Analogamente, os algoritmos usuais de minimização corresponderiam a um fenômeno de mudança de estados de energia rápido, ou resfriamento rápido. Um mínimo ou estado de energia menor próximo, não necessariamente o global, seria alcançado.

A idéia do método do *simulated annealing* é portanto permitir que durante a minimização estados maiores de energia sejam às vezes alcançados, permitindo escapar de mínimos locais.

Para generalizar o método para sistemas com parâmetros contínuos, PRESS e TEUKOLSKY (1991, 1992) juntaram ao método do simplex o conceito de *simulated annealing*. Uma perturbação randômica é adicionada à função objetivo, a partir de uma temperatura definida inicialmente, a cada passo do simplex. Quanto maior a temperatura, maior a perturbação. A temperatura diminui – o resfriamento – ao longo da minimização. No limite de temperatura tendendo a zero, o método é exatamente igual ao simplex *downhill*. As perturbações evitariam a convergência em mínimos locais.

Para se evitar mínimos locais devem ser definidos a temperatura inicial, quantos cálculos de função são efetuadas a cada temperatura e o quanto a temperatura é diminuída a cada passo. Caso a temperatura seja abaixada suficientemente devagar, é provável que seja encontrado um mínimo, se não global, ao menos com valor bastante próximo. PRESS et al. (1991) sugeriram alguns esquemas de diminuição da temperatura.

Alternativamente, outros algoritmos baseados no conceito de resfriamento simulado, aplicados à otimização em funções contínuas, podem ser propostos, como o de DEKKERS e AARTS (1991). Os autores apresentam um tratamento teórico mais rigoroso, sendo provadas matematicamente diversas propriedades do método de *simulated annealing*. No método, é proposta uma cadeia de Markov de tamanho finito, na qual é explorada aleatoriamente a vizinhança do valor ótimo corrente. A direção de minimização é garantida pela combinação entre o método do *steepest descent* com um método de *quasi-Newton*, de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (PRESS et al., 1992).

CARDOSO et al. (1996) alteraram posteriormente o método proposto por PRESS (1992), adaptando-o a problemas de otimização com limites restritos da variável, pela troca do método do simplex pelo complex (*constrained simplex*).

São parâmetros do método a temperatura inicial e o esquema de diminuição da temperatura. Podem ser citados diversos critérios, aplicados mesmo no problema de minimização combinatorial, como os aplicados por DEKKERS e AARTS (1991), CARDOSO et al. (1996), SAHIN e CIRIC (1998), VARANELLI e COHOON (1999) e MAIER e WHITING (1998). Parecem ser mais promissores os parâmetros baseados em critérios estatísticos.

Outros métodos considerados bastante promissores, recentemente empregados, são os algoritmos genéticos. Tais métodos são baseados em uma analogia com a genética: geram-se e testam-se (cálculo da função objetivo) conjuntos de parâmetros. Na *geração* seguinte, os parâmetros sofrem mutação e alguns parâmetros são trocados (*cross-over*) com os parâmetros de outros conjuntos. Obtém-se então *gerações* seguintes de parâmetros e selecionadas as que fornecem menor valor da função objetivo.

Na minimização por algoritmo genético é necessária a definição de um grupo de parâmetros de controle do método, como o número de conjuntos de parâmetros, a faixa dos parâmetros, a probabilidade de *cross-over*, a probabilidade de mutação.

Recentemente, PARK e FROMENT (1998) propuseram método híbrido, onde após determinado número de gerações do algoritmo genético, uma minimização local por Levenberg-Marquardt era aplicada ao melhor conjunto de parâmetros. O método, aplicado à estimação de parâmetros cinéticos da desidrogenação de etanol a acetaldeído, apresentou resultados bastante bons, desde que um balanço entre a convergência e a diversidade na estimativa fossem mantidos. Observou-se que este balanço necessário era função dos parâmetros ideais do método, que seriam diferentes para cada modelo.

2.6.3 Ajuste a sistemas de equações diferenciais

Existem dois tipos distintos de tratamentos de dados cinéticos, ao se trabalhar com reatores integrais (reator batelada ou de fluxo epistonado). O tratamento destes dados de reatores integrais, por sua vez, pode ser integral ou diferencial.

No tratamento diferencial, a partir dos dados de reator integral ajusta-se uma curva, como um polinômio ou uma função tentativa qualquer, que são por sua vez derivados analiticamente. Gera-se então um conjunto de dados de taxa de reação, que são ajustados às expressões das taxas. Considera-se tal tratamento bastante limitado, uma vez que está sujeito a

duas regressões e a dois erros de ajuste. O tratamento de dados multiresposta também é bastante dificultado.

No tratamento integral, as equações diferenciais das taxas são primeiro integradas para posterior ajuste dos dados. Funções analíticas explícitas podem ser obtidas apenas de alguns modelos reacionais simples.

O problema de regressão de dados cinéticos recai então no ajuste a sistema de equações diferenciais (BARD e LAPIDUS, 1968), principalmente quando da utilização de reator integral para geração dos dados experimentais, havendo reações simultâneas (FROMENT e BISCHOFF, 1992).

Quando se empregam métodos de minimização baseados em gradiente, há a necessidade de cálculo dos coeficientes de sensibilidade, que são as derivadas da função em relação aos parâmetros do modelo.

Alternativamente ao tratamento dos dados descritos acima, há a possibilidade de utilização de um método integral preditivo-corretivo para estimativa de parâmetros (FONT e FABREGAT, 1997).

2.6.3.1 Cálculo numérico das equações do modelo

Para ajuste de parâmetros a partir de dados integrais, quando impossível a solução algébrica, as equações diferenciais ordinárias (EDOs) do modelo podem ser integradas numericamente. Ainda, usualmente, as EDOS representando os modelos cinéticos recaem em problema do tipo valor inicial (FROMENT, 1975, 1987).

Diversos métodos foram desenvolvidos para a solução de EDOs, mas poucos podem ser considerados práticos para a solução de EDOs (PRESS et al., 1992). PRESS et al. citam três grupos de métodos, como os métodos de Runge-Kutta, a extrapolação de Richardson (método de Bürlisch-Stoer), e os métodos preditivos-corretivos.

Os métodos de integração usuais envolvem fórmulas de interpolação/extrapolação, sendo reconstruído o valor da função a partir de passos ao longo do tempo. Seja a equação

$$\frac{dy}{dt} = f(y) \quad 2-56$$

O método de Euler explícito para a solução da EDO é descrito pela equação

$$\frac{y_{n+1} - y_n}{h} = f(y_n) + O(h) \quad 2-57$$

Onde $O(h)$ refere-se ao termo de erro devido ao truncamento da série de Taylor. E a cada passo n , calcula-se o valor de y_{n+1} a partir do cálculo da função y_n .

Uma dificuldade na solução de sistemas de equações diferenciais é a rigidez (em inglês, *stiffness*). Nos métodos explícitos, o erro associado à utilização do valor calculado do passo anterior pode levar à necessidade de um número muito grande de passos (para manter um critério de erro pequeno). A rigidez ocorre quando há escalas diferentes da variável independente nas quais as variáveis dependentes mudam, podendo levar a instabilidade no cálculo de 2-57. FINLAYSON (1980) e PRESS et al. (1992) apresentam discussões sobre a questão de rigidez e estabilidade de sistemas de EDO.

A rigidez do sistema pode ser representada por uma razão de rigidez, definida pela razão entre o maior e o menor autovalores da matriz G (equação 2-5). No caso de um sistema rígido de EDOs, seriam necessários passos pequenos durante muito tempo ao longo da integração, o que dificulta a utilização dos métodos explícitos (a exemplo do método de Euler, eq. 2-57).

Para sistemas de equações diferenciais rígidas, deve ser utilizado um método implícito ou semi-implícito. Um método implícito refere-se ao valor da variável função calculado no passo seguinte. Para o método de Euler implícito:

$$\frac{y_{n+1} - y_n}{h} = y_{n+1}^\circ = f(y_{n+1}) + O(h) \quad 2-58$$

Nos métodos implícitos, há a necessidade da solução do sistema de equações não lineares (lado direito da equação 2-58), o que pode ser computacionalmente menos dispendioso do que a utilização de um método explícito para um sistema rígido, onde haveria um número muito grande de passos de integração (ou mesmo solução impossível).

Tanto o método de Euler explícito e o implícito apresentam erros de truncamento da série de Taylor de ordem 1. Métodos de ordens maiores estão disponíveis, como os métodos de Runge-Kutta, os quais podem ser implementados de forma semi-implícita e implícita. Nos métodos de Runge-Kutta explícito, tomam-se uma série de passos entre t_n e t_{n+1} , a partir dos quais se promove o cálculo da derivada e o passo.

Outra classe de métodos utilizados são os preditivos-corretivos (*predictor-corrector methods*). Em tais métodos, junta-se um método explícito, o de Adams-Bashforth, para uma primeira estimativa do valor de y_{n+1} , a um método implícito, como o de Adams-Moulton, para correção a partir dos valores de y_{n+1} anteriormente calculados. No caso dos métodos de Adams, a integração em cada passo é efetuada por interpolação de um polinômio de ordem 3 aos valores anteriores de y_n^e anteriores. Isso leva à necessidade da utilização de um método puramente explícito ou implícito para o início do método (cálculo dos valores iniciais para extrapolação), e a uma implementação mais difícil dos métodos.

De maneira geral, os métodos preditivos-corretivos são mais estáveis que os métodos puramente explícitos. Ainda, a etapa corretiva pode ser aplicada diversas vezes, o que aumenta a estabilidade e precisão do método.

A complexidade e maior dificuldade de implementação dos métodos *preditivos-corretivos* leva ao emprego de bibliotecas de rotinas de uso público. Algumas bibliotecas de rotinas apresentam mecanismos bastante desenvolvidos de correção de passo e troca entre métodos explícitos e implícitos durante a integração, além dos procedimentos para inicialização e finalização, no caso do emprego dos métodos preditivos-corretivos (PETZOLD, L., 1983; PETZOLD e HINDMARSH, 1997)

2.6.3.2 Cálculo dos parâmetros de sensibilidade

Para sistemas mais complexos, com redes de reações genéricas, o processo de ajuste envolve a integração numérica da equação 2-5. O resultado da integração do sistema de equações diferenciais, (ou da equação diferencial), é o vetor das n variáveis dependentes $\eta_\mu = f(x_\mu, \theta)$, equação 2-15, para um experimento μ cujas condições sejam descritas pelas variáveis independentes x_μ (definição 2-11).

Pela definição da função objetivo $S(\theta)$ a ser minimizada (equação 2-20, para dado com uma resposta e 2-22, 2-39 ou 2-43 para casos multiresposta), para os métodos de ajuste envolvendo cálculo de gradiente (item 2.6.2.2), são necessários o gradiente γ e o Hessiano Γ .

Em função das formas particulares da função objetivo empregada, é possível expressar o gradiente e o Hessiano como funções das derivadas $\frac{\partial f_\mu}{\partial \theta}$.

As derivadas $\frac{\partial f_\mu}{\partial \theta}$ são chamadas de parâmetros de sensibilidade, existindo diversos procedimentos para cálculo. No caso de equações já integradas, o cálculo do parâmetro de sensibilidade é obviamente direto (derivada). No caso de sistemas de equações diferenciais, as dificuldades são maiores.

Uma possibilidade para cálculo dos parâmetros de sensibilidade é por diferença finita, conforme PRESS et al. (1992). Pela definição da derivada,

$$\frac{\partial f_\mu}{\partial \theta_i} \approx \frac{f(\theta_i + h) - f(\theta_i)}{h} \quad 2-59$$

Entretanto, a precisão da equação 2-59 é baixa, podendo ocorrer grandes erros devido tanto aos termos de maior ordem na expansão em série de Taylor (quando da utilização de um valor grande para h) quanto à representação numérica binária em computadores. No emprego em computadores, prefere-se definir h como a diferença entre dois valores, a fim de se trabalhar com o valor real (representativo) da máquina. Um valor de diferença grande torna a aproximação ruim; um valor menor, pode levar também a grandes erros.

Caso já se tenha calculado $f(\theta_i)$, necessita-se de apenas um cálculo de função adicional. Caso seja necessária maior precisão, pode-se utilizar dois cálculos da função,

$$\frac{\partial f_\mu}{\partial \theta_i} \approx \frac{f(\theta_i + h) - f(\theta_i - h)}{2h} \quad 2-60$$

onde o erro da equação 2-60 é de uma (precisão simples) ou duas (precisão dupla) ordens de grandeza menor que a da equação 2-59.

Da mesma forma, a partir da expansão em série de Taylor, podem ser propostos cálculos para os termos do Hessiano. Na equação 2-61, para precisão dupla, são necessários quatro cálculos da função, para determinados conjuntos de valores das variáveis independentes (condições operacionais).

$$\frac{\partial^2 f_\mu}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \approx \frac{[f(\theta_i + h, \theta_j + h) - f(\theta_i + h, \theta_j - h)] - [f(\theta_i - h, \theta_j + h) - f(\theta_i - h, \theta_j - h)]}{4h^2} \quad 2-61$$

Segundo RABITZ et al. (1983), o método de cálculo a partir das diferenças finitas é facilmente programável – requer apenas o cálculo da equação 2-60 ou 2-61. Entretanto, segundo

os mesmos autores, devem ser adotados critérios para escolha da diferença h . Entretanto, o valor ideal de h pode variar conforme o parâmetro e ao longo do caminho da integração.

Alguns autores propuseram melhorias para o cálculo por diferenças finitas, considerando de forma explícita os erros envolvidos no cálculo numérico, como o método *StepFreeze* de STØREN e HERTZBERG (1999). Os mesmos autores notam que problemas no cálculo das diferenças podem ocorrer se, quando do cálculo de $f(\theta_i)$, for utilizado um procedimento iterativo (como um método explícito de solução de EDOs), com acúmulo de imprecisões, e o erro torna-se dominante.

Uma alternativa é empregar um método que oferece a mesma precisão que o cálculo do sistema de EDO (equação 2-5). Tal método apresenta uma série de definições na literatura, seja método diferencial direto (RABITZ, KRAMER e DACOL, 1983), derivada analítica (BARD e LAPIDUS, 1968), ou método dos coeficientes de sensibilidade propriamente ditos (LAW e SHARMA, 1997).

Segundo LAW e SHARMA (1997), a primeira utilização dos parâmetros de sensibilidade para ajuste de parâmetros a um sistema de EDOs foi devida a HOWLAND e VAILLANCOURT (1961).

A partir da equação 2-5, aplicando-se a diferenciação da EDO referente à resposta i , com respeito a θ_j , tem-se, usando a regra da cadeia:

$$\frac{\partial}{\partial \theta_j} \frac{d\eta_i}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial g_i}{\partial \eta_k} \frac{\partial \eta_k}{\partial \theta_j} + \frac{\partial g_i}{\partial \theta_j} \quad 2-62$$

Definindo-se o parâmetro de sensibilidade da resposta i com respeito ao parâmetro θ_j , como:

$$s_{ij} = \frac{\partial \eta_i}{\partial \theta_j} \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, p \quad 2-63$$

Obtém-se de 2-62 e 2-63 o método para cálculo dos parâmetros de sensibilidade:

$$\frac{d}{dt} s_{ij} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial g_i}{\partial \eta_k} s_{kj} + \frac{\partial g_i}{\partial \theta_j} \quad 2-64$$

As condições iniciais, para o sistema de EDOs da equação 2-64, são, para as diversas respostas em relação ao parâmetro j , $s_j(0) = [0 \ 0 \ \dots \ 0]^T$, ou, caso uma das condições

iniciais seja um dos parâmetros, ou o vetor $s_j(0) = [0 \ \dots \ 0 \ 1 \ 0 \ \dots \ 0]^T$, com o valor 1 na i -ésima posição, se θ_i é o valor inicial da resposta i . Ou seja, calcular $\left. \frac{\partial \eta_i}{\partial \theta_j} \right|_{t=0}$.

O mesmo procedimento pode ser implementado para cálculo dos coeficientes de sensibilidade de ordens superiores, (cálculo do Hessiano), conforme apresentado por HWANG et alii(1978). Entretanto, dado o grande número de cálculos da função, o custo computacional é sensivelmente maior que as representações simplificadas do Hessiano a partir do gradiente.

O gradiente e a aproximação do Hessiano podem ser calculados a partir dos valores de s_{ij} , conforme as equações 2-52 e 2-53.

Outros métodos podem ser utilizados, como o método da função de Green, o método do teste de amplitude de sensibilidade de Fourier e o método das equações adjuntas (HWANG et al., 1978; DOUGHERTY et al., 1979; RABITZ et al., 1983; LAW e SHARMA, 1997).

Os métodos em geral podem ser classificados como seqüenciais – quando há necessidade de cálculo prévio de $\eta(t)$ antes do cálculo da sensibilidade (como o método da função de Green e o de Fourier) – e os métodos simultâneos, como o método diferencial direto e o método desacoplado (DUNKER, 1984). Entretanto, o método desacoplado necessita que se utilize o método de Gear para solução de sistemas de EDOs. Cita-se também um método simultâneo para equações diferenciais parciais utilizando-se o método de Crank-Nicholson (PRESS et al., 1992) a partir de algumas propriedades diversas do cálculo do gradiente no referido método (DALGAARD e LARSEN, 1990).

O enfoque também é diverso quando o problema se trata de não apenas um sistema de equações diferenciais (equação 2-5), mas de um sistema misto de equações diferenciais e algébricas (LEIS e KRAMER, 1985; CARACOTSIOS e STEWART, 1985). Algumas bibliotecas (biblioteca DASSLO) e métodos específicos foram desenvolvidos para a análise de sensibilidade nos sistemas de equações diferenciais-algébricas (MALY e PETZOLD, 1996).

2.6.4 Estimativa da validade e comparação de modelos

Diversos critérios podem ser aplicados para verificação da validade do ajuste de um modelo a determinado conjunto de dados experimentais.

Considera-se o problema em que existam m modelos ($m > 1$) que, conforme as teorias aceitas, possam descrever um determinado sistema. Existem dois problemas principais: um conjunto de experimentos existentes, e a situação em que se analisa os experimentos sequencialmente.

A fim de permitir uma maior clareza na discriminação dos parâmetros e dos mecanismos, diversos métodos para projetos sequenciais de experimentos foram propostos (BOX e HILL, 1967; HILL e HUNTER, 1974; FROMENT e BISCHOFF, 1990; BUZZI-FERRARIS e FORZATTI, 1990; STEWART et. al., 1996; STEWART et al., 1998).

De maneira geral, o projeto sequencial tem como objetivo discernir, dentre os modelos rivais, qual o melhor modelo. Cálculos anteriores a cada novo experimento, a partir dos resultados anteriores, podem indicar aonde o próximo experimento deveria ser conduzido para máxima discriminação entre os m modelos. Para tanto, BOX e HILL (1967) definiram uma função D de discriminação.

Segundo BARD e LAPIDUS (1968), a análise da distribuição posterior (ou da matriz covariância da estimativa de parâmetros) pode determinar que alguns parâmetros estão mal determinados – sendo possíveis diversas causas:

- ❑ o modelo escolhido para ajuste é inapropriado; isso é caracterizado pelo aparecimento de resíduos grandes e sistemáticos – devendo-se então modificar o modelo;
- ❑ a precisão na medida é pequena; isso é caracterizado por resíduos randômicamente distribuídos. Caso não se consiga melhora na precisão da medida, é necessário aumento no número de experimentos a serem efetuados. Infelizmente, um aumento de uma ordem na precisão requer um aumento de 2 ordens no número de dados experimentais.
- ❑ os experimentos não foram propriamente planejados; é o caso em que o valor da função resíduo é pequena, mas a variância dos parâmetros é grande – pode ser o caso em que A decompõe-se em B e C , em reações com constantes de taxa k_1 e k_2 , mas se tenha medidas apenas de A . Nesse caso, só é possível determinar $k_1 + k_2$, não as constantes individualmente. Pode ocorrer o mesmo. Ainda, pode haver o caso em que a equação do modelo é

$y = \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2$, e em todos os experimentos $x_1 \approx x_2$. Nesse caso, também não é possível determinar θ_1 e θ_2 independentemente, mas apenas como sua soma.

Além da discriminação entre os modelos, é possível propor experimentos de modo a melhorar o conhecimento de um determinado número de parâmetros, caso se deseje estimar com maior precisão um grupo de parâmetros e não outro. Para o caso multiresposta, HILL e HUNTER (1974) propuseram outra função de máxima verossimilhança.

Para discriminação de diversos modelos trabalhando-se com dados existentes, diversos métodos podem ser empregados, tanto baseados para resposta única quanto para modelos multiresposta.

2.6.4.1 Comparação de modelos de resposta única

Partindo-se da equação 2-24 obtém-se outra expressão da probabilidade posterior, a partir da linearização da função do modelo e de outras considerações teóricas, que pode ser utilizada para discriminação entre modelos (STEWART, HENSON e BOX 1996).

2.6.4.2 Comparação de modelos multiresposta

Segundo STEWART et al. (1992), existem 3 situações diversas de disponibilidade de dados experimentais multiresposta. Para cada uma das situações, pode-se definir um critério de probabilidade de densidade posterior, conforme item 2.6.1.2 – caso em que as matrizes covariância são conhecidas (caso A), o caso em que as matrizes covariância de todos os m experimentos são iguais (caso B), e o caso em que a matriz é desconhecida (caso C).

A função de máxima verossimilhança pode ser multiplicada pela densidade posterior, a fim de obter a função de densidade posterior, que contém toda informação referente aos parâmetros e à matriz covariância, de acordo com o teorema de Bayes. STEWART, SHON e BOX (1998) tal procedimento para encontrar modelo mais provável, dado o conjunto de dados.

2.6.4.3 Estimativa da validade do modelo

Se todos os modelos ajustaram os dados de maneira ruim, o emprego de critérios de comparação dos modelos (itens 2.6.4.1 e 2.6.4.2) pode apresentar resultados errados (STEWART et al., 1996; STEWART et al., 1998).

Para não escolher um modelo por não ser tão ruim quanto os outros, deve-se empregar a análise de precisão do ajuste. A seguir é descrita a análise da variância para dados de uma resposta.

Quando a variância σ^2 é conhecida, a certeza do ajuste do j -ésimo modelo pode ser testada a partir do valor $\chi_j^2 = S_j / \sigma^2$, utilizando-se a função de distribuição $P(\chi^2 | \nu)$, onde ν refere-se ao número de graus de liberdade (observações - nº variáveis) (PRESS et al., 1992).

A função $Q(\chi^2 | \nu) = 1 - P(\chi^2 | \nu)$ refere-se à probabilidade de obter um valor maior de χ^2 , a partir de uma replicação aleatória de experimentos, na hipótese que a expectativa do modelo e os erros são normalmente distribuídos.

Quando σ^2 é desconhecido, mas uma estimativa s^2 está disponível, a análise do ajuste do j -ésimo modelo pode ser verificada pelos cálculos da tabela de análise de variância (ANOVA):

Tabela 2-8 – Análise da variância para modelo de uma resposta

Fonte da variância	Soma de quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio
Falta de ajuste	S_j^e	$n - p_j - \nu_e$	$\frac{S_j^e}{(n - p_j - \nu_e)} = s_j^2$
Erro puro	S_e	ν_e	$\frac{S_e}{\nu_e} = s^2$

O teste de hipótese da adequação do j -ésimo modelo ajustado pode ser feita a partir da comparação entre a razão $F_j = s_j^2 / s^2$ com a tabela de valores críticos $F(\nu_1, \nu_2 | Q)$ com um nível de significância Q e com $\nu_1 = (n - p_j - \nu_e)$ e $\nu_2 = \nu_e$ graus de liberdade (STEWART et al., 1996; PRESS et al., 1992; DRAPER e SMITH, 1981).

Segundo Stewart et al. (1998), para modelos multiresposta existe procedimento análogo ao teste F descrito acima.

2.7 Conclusões da revisão

Os processos de hidroconversão de resíduo podem levar a altas conversões de diesel, o corte desejado.

A conversão ocorre a altas temperaturas e pressões, o que dificulta a obtenção dos resultados. O aproveitamento dos resultados de reatores tipo batelada para cinética, comumente empregados, pode ser prejudicado tanto pela diminuição da pressão parcial de hidrogênio ao longo da reação quanto pela indefinição do tempo inicial de reação (inércia no aumento da temperatura).

Em função da natureza complexa (grande número de componentes) dos derivados de petróleo, é necessário considerar-se a mistura como pseudocomponentes, sendo citados na literatura principalmente as classes de solubilidade, as faixas de temperatura de ebulição (resultado de maior interesse industrial) e os tipos de compostos. Pouca ou nenhuma comparação é feita entre diversos modelos propostos, e a maior parte dos modelos não se refere às propriedades de interesse no refino.

Os procedimentos usuais de ajuste de parâmetros por minimização mostram-se bastante sujeitos à existência de mínimos locais, o que suscita o interesse em métodos de convergência global.

Pode-se concluir que para a obtenção de cinéticas de reações de hidroconversão de resíduo são necessários novos procedimentos de obtenção e tratamento dos dados experimentais, a proposição de esquemas ótimos de pseudocomponentes e a utilização de métodos mais robustos de ajuste de parâmetros.

3 Obtenção dos dados experimentais

No presente capítulo é descrita a obtenção de dados experimentais de hidroconversão de resíduo de vácuo Marlim, tendo por objetivo principal a determinação de parâmetros cinéticos.

Na Superintendência da Industrialização do Xisto – PETROSIX, órgão da PETROBRAS, foi adquirido um reator batelada PARR, modelo 4571 série 245, capacidade de 1l, pressão máxima de 350 bar e temperatura máxima de 500°C.

O reator foi inicialmente adaptado para teste de catalisadores alternativos para hidroconversão de resíduo (SOUZA et al., 1996). Posteriormente, o mesmo reator foi utilizado para obtenção dos dados experimentais de hidroconversão.

As condições operacionais foram definidas de modo a discernir os efeitos da temperatura, tempo de residência e relação catalisador/óleo nas funções de interesse – HDT e conversão.

Após operação do reator nas condições desejadas para obtenção dos produtos, os mesmos foram enviados para análise no CENPES. O Centro de Pesquisas da PETROBRAS dispõem de laboratórios (DIQUIM - Divisão de química) e técnicos especializados em análises de petróleo.

O reator de bancada e sistemas auxiliares, os procedimentos operacionais, a programação dos testes e resultados obtidos encontram-se descritos no presente capítulo.

3.1 Programação dos testes

Os testes objetivaram verificar os efeitos da temperatura, tempo de residência e relação catalisador/óleo.

A carga de projeto foi definida como uma mistura de 80%p de RV Marlim e 20% de óleo decantado de FCC (ODFCC). O catalisador empregado é comercial, à base de NiMo em γ - Al_2O_3 , bimodal, baixo teor de fase ativa, típico para HDM de resíduo. É o mesmo catalisador empregado como referência em testes de desenvolvimento de catalisadores alternativos de hidroprocessamento de resíduo (SOUZA et al., 1996). A pressão empregada foi a mesma durante todos os testes, 110 bar.

Conforme discutido na revisão, nos processos de hidroconversão de resíduos a quantidade de catalisador presente varia em uma faixa ampla, de uma quantidade pequena em leito de arraste, até a maior concentração (acima de 60% de fração de sólidos, volumétrica) para reator de leito fixo. A quantidade de catalisador em leito expandido pode ser bastante variável.

Em termos cinéticos, poucos autores levaram em conta o efeito catalítico na conversão. Conforme discutido anteriormente na revisão, ECCLES (1992), no desenvolvimento do processo LC-Fining, levou em conta termo de concentração do catalisador nas expressões cinéticas. LONGSTAFF (1998) também considerou o efeito do catalisador na conversão bastante sensível.

Diversos outros autores apresentaram testes comparando o craqueamento em atmosfera de hidrogênio e o hidrocraqueamento catalítico, como forma de quantificar os efeitos catalíticos, sendo encontradas conclusões bastante díspares.

Existem indicações de que a ausência de catalisador *altera* o mecanismo de reação, eliminando a etapa de supressão dos radicais livres por hidrogenação. Propusemos então estudar o efeito do catalisador nas mesmas condições (hidrogenação favorável), com o mesmo efeito térmico (tempo de residência fixo), mas com *diferentes massas de catalisador*.

Para discriminar de melhor forma os efeitos catalíticos na cinética, foram efetuados testes com massa de catalisador variável, para mesmas condições de tempo e temperatura. Assim, mantendo-se o efeito térmico fixo (tempo de reação e temperatura iguais), altera-se o efeito catalítico (massa de catalisador).

Na Figura 3-1 e Tabela 3-1 são apresentadas as condições experimentais empregadas, as temperaturas (temperatura base $T + ^\circ\text{C}$), os tempos no patamar de reação e a massa de catalisador expressa pela razão massa de óleo processado por massa de catalisador.

Em função do custo analítico, a quantidade de testes foi limitada. Ainda, a mistura resultante não foi fracionada (destilação), a fim de analisar os teores de heteroátomos (S e V) separadamente, em função da pequena quantidade de amostra gerada (400 g de carga).

Entretanto, procurou-se implementar a matriz de testes contemplando todas as variáveis, com 4 níveis de temperatura diversos, 5 níveis de tempo, e 3 níveis de massa de catalisador. A uma mesma temperatura base e massa de catalisador, foram efetuados 5 testes com tempos diversos, e a dois outros níveis de temperatura, 2 testes; no tempo de 2h e relação óleo/catalisador de 10, foram efetuados 4 testes com temperaturas diversas; no tempo de 1h e relação

óleo/catalisador de 10, foram efetuados 3 testes com temperaturas diversas; a uma temperatura base e tempo de 2h, 3 diferentes massas de catalisador.

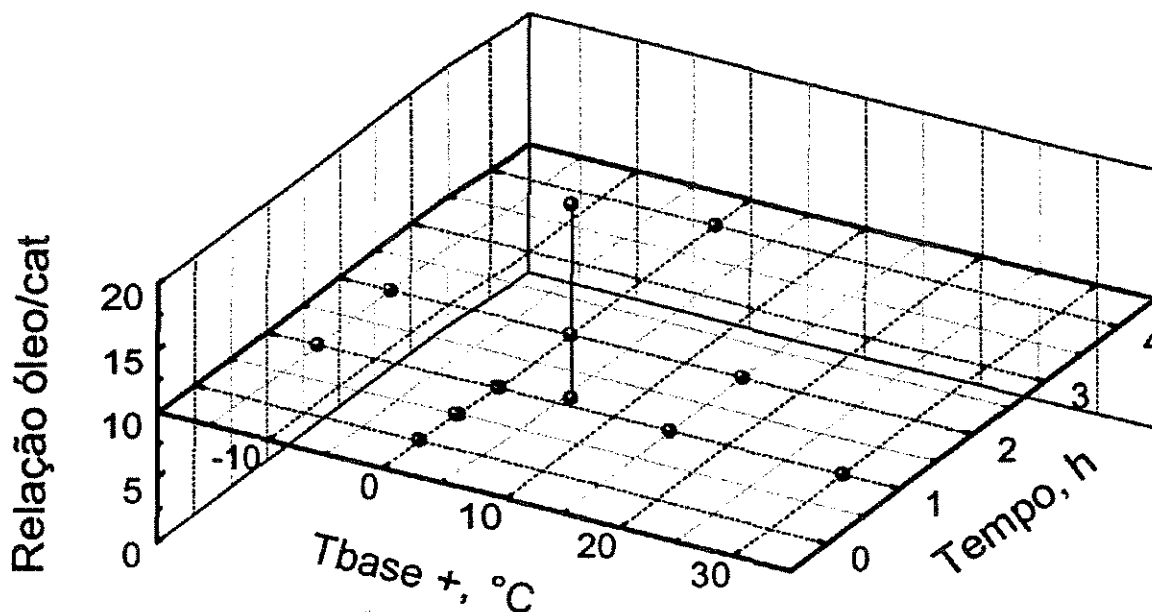


Figura 3-1 - Condições experimentais planejadas

Previamente ao tempo na temperatura de reação, em todas as corridas houve etapa de sulfetação e formação de coque no catalisador. Essa etapa visou uma passivação da acidez da alumina e deposição de coque inicial a uma temperatura mais baixa, para prevenir desativação acelerada do catalisador. Uma deposição de coque rápida, em função de um aumento de temperatura severa, sem correspondente redução e sulfetação dos óxidos de NiMo, favoreceria a oclusão e desativação dos sítios ativos de hidrogenação (RICHARDSON, 1996).

Manteve-se a vazão de hidrogênio constante ao longo da reação. Embora não seja prática usual na literatura (grande parte das referências empregando reator batelada mantinha sistema fechado), a vazão de hidrogênio mantém a sua pressão parcial, favorecendo as reações de hidrogenação. De outra forma, a depleção do hidrogênio favoreceria reações indesejáveis de desaromatização, formação de coque, desativação do catalisador, além do acúmulo de H_2S e NH_3 gerados nas reações de HDS e HDN. Manteve-se vazão (controlada a montante da unidade) de 2NI/min.

Tabela 3-1 - Planejamento das condições experimentais

Teste número	Temperatura, base + °C	Tempo patamar, H	Massa de catalisador, óleo/catalisador
1	T	0	10
2	T	0,5	10
3	T	1	10
4	T	2	10
5	T	2	5
6	T+15	2	10
7	T	4	10
8	T	2	20
9	T-15	2	10
10	T-15	1	10
11	T+15	1	10
14	T+30	1	10

3.2 Reator de bancada e sistemas auxiliares

A unidade, batizada U-Parr, é composta pelo reator propriamente dito, e pelos sistemas de medida e adição de hidrogênio, sistema de condensação e sistema de descarregamento do reator.

Na Figura 3-2 é apresentado o fluxograma da unidade de hidroconversão, listados os principais equipamentos.

O sistema de adição de hidrogênio consiste dos cilindros de hidrogênio e nitrogênio, as respectivas válvulas redutoras de pressão VR1 e VR2, um sistema para medição de vazão de hidrogênio por deslocamento de coluna de etileno glicol (MEG), e medidor/controlador de vazão mássico *Brooks* para hidrogênio.

As diversas linhas e válvulas foram concebidas para permitir medidas de vazão pelo etileno glicol, aferimento da vazão sem passagem pela unidade, despressurização seqüencial em caso de falha e válvula de retenção anterior ao reator para impedir retorno do resíduo em caso de diminuição da pressão nas linhas de hidrogênio a montante ao reator.

O reator propriamente dito tem capacidade máxima de 1l, sistema de aquecimento por resistência elétrica e resfriamento por serpentina de água, com válvula solenóide. Tanto o aquecimento quanto o resfriamento são monitorados e controlados por unidade de controle, que permite a programação do perfil de temperatura desejado e o ajuste dos ganhos PID. O reator tem dois indicadores de pressão, sendo um manômetro e um transdutor de pressão.

A agitação (AG) é efetuada por agitador com acoplamento magnético entre a seção de alta e a de baixa pressão. O controle permite trabalhar com agitação específica.

O disco de ruptura do reator foi, por segurança, ligado a uma chaminé (VENT). No topo do reator existe a linha de adição de hidrogênio, a linha de retirada de gases e a linha de maior diâmetro, fechada pela válvula esfera V2, para adição de carga.

A partir da linha e válvula de saída de gases, V14, inicia-se a seção de condensação. A seção de condensação consiste de condensadores e banhos gelados, vaso separador de engate rápido de alta pressão (SEP), indicador de pressão, válvulas micrométricas para quebra da pressão e controle da vazão (VM1 e VM2, em seqüência), vaso separador adicional, medidor de gás úmido (MGU) e bolhometro (BOL), ligados a uma chaminé (VENT).

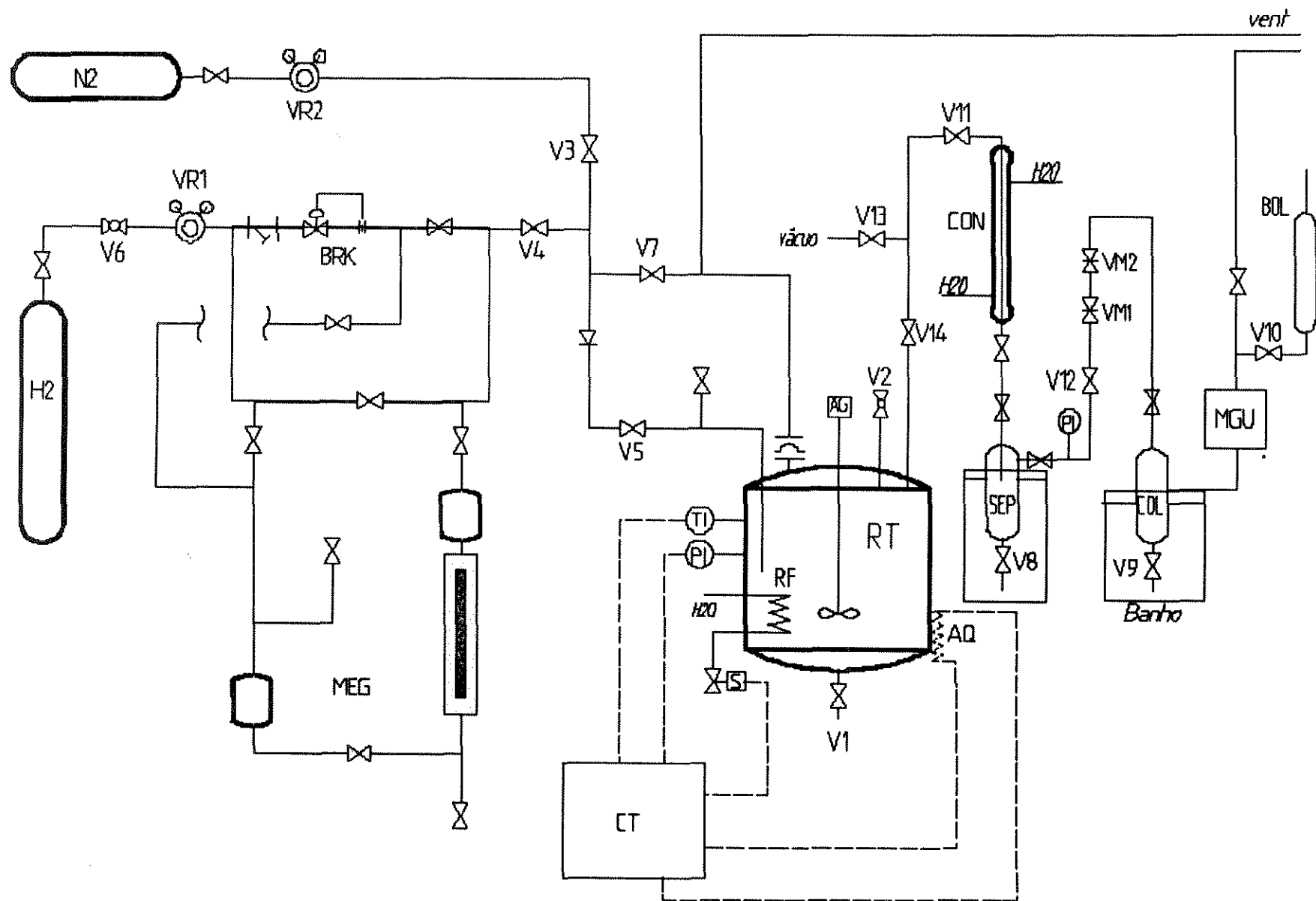


Figura 3-2 - Fluxograma da unidade bancada de hidroconversão

3.3 Procedimentos operacionais

Os procedimentos operacionais foram concebidos sistematizando cada operação, de modo a efetuar cada corrida exatamente da mesma forma. O objetivo foi permitir o máximo de repetibilidade, minimizando erros de pesagem.

3.3.1 Preparação do reator

No início da corrida, o reator encontra-se montado, descarregado, limpo, com válvula de fundo fechada, água de resfriamento alinhada e acionador (e solenóides) testados, e agitador verificado. O vaso separador de alta pressão encontra-se vazio e limpo. Antes de cada corrida, é efetuado teste de estanqueidade de toda a unidade, do reator e de cada válvula e conexão da unidade.

O teste de estanqueidade é efetuado purgando-se inicialmente o ar com N_2 e alinhando-se hidrogênio até uma pressão cerca de 20 bar acima da de operação, monitorando-se a pressão da unidade estanque ao longo do tempo. Adicionalmente, cada conexão e válvula são aspergidos com mistura de água e sabão, sendo indicados mesmo vazamentos mínimos. Cuidados especiais foram dispensados ao hidrogênio, em função da periculosidade da operação. Banhos refrigerantes foram preparados para o sistema de condensação de líquidos.

3.3.2 Etapa de Carregamento

O reator e o resíduo são mantidos aquecidos a uma temperatura determinada, para diminuir a viscosidade do resíduo e permitir o escoamento para o reator, mas que seja menor que o ponto inicial de ebulição do mesmo. O catalisador moído seco e pesado na granulometria especificada é carregado ao reator. Com o reator mantido aquecido é adicionado o resíduo, com auxílio de bomba de vácuo (pela válvula V13). O agitador é ligado a uma rotação pequena, ainda à pressão atmosférica.

O sistema é purgado com pequena vazão de nitrogênio e após hidrogênio (controlados no MGU), por um tempo especificado. As válvulas V12, VM1 e VM2 são então fechadas, e inicia-se gradualmente o aumento da pressão, até a pressão desejada, pela válvula redutora VR1.

Uma vazão pré-estabelecida de hidrogênio é estabelecida e monitorada pelo medidor MEG, checado também o MGU, controlando-se as válvulas VM1 e VM2. Só então inicia-se o

programa do aumento da temperatura. A taxa máxima de aquecimento do equipamento é utilizada. O perfil de aumento de temperatura é monitorado e anotado.

3.3.3 Etapa de Reação

O reator é então aquecido até um patamar de temperatura inferior, onde a temperatura é mantida por uma hora, e esta novamente aumenta até a temperatura de reação desejada.

Na etapa de reação, as vazões são controladas e as temperaturas anotadas freqüentemente. A pressão sempre mantém-se constante, em função da atuação da válvula redutora.

Ao término do período de reação no patamar superior de temperatura, a mistura reacional e o reator são rapidamente resfriados pela serpentina de resfriamento.

3.3.4 Etapa de Descarregamento

A temperatura é diminuída até temperatura igual à do carregamento. A admissão de hidrogênio é fechada e a pressão do reator diminuída lentamente.

Alcançando-se a pressão atmosférica, um fluxo de nitrogênio é estabelecido e mantido por um tempo determinado, a fim de promover o arraste de leves de maior pressão de vapor gerados na reação até o vaso separador.

O reator é então pressurizado até 2 bar, a válvula de fundo do reator V1 aberta, e o produto recolhido de uma só vez em um filtro com 0,7 litro de capacidade e elemento filtrante de 150 *mesh*. A filtração é imediata e todo o catalisador fica retido no filtro, resultando em torta seca, e o produto líquido, recolhido em um frasco e pesado. Os destilados porventura arrastados no vaso separador também foram totalizados.

Em todas as corridas o reator foi desmontado, e a massa remanescente aderida às paredes e internos do reator cuidadosamente raspada, separada e totalizada. O gás gerado foi calculado por balanço de massa no reator, sendo a quantidade que faltou na totalização.

3.4 Resultados experimentais

Para todas as corridas efetuadas, o perfil de temperatura foi anotado em intervalos pequenos. Os perfis de todas as corridas são apresentados na Figura 3-3. Observa-se que até o

patamar inferior de temperatura, o tempo de aquecimento foi de cerca de 60 minutos, mais 60 min da etapa de preparo do catalisador.

Quanto ao consumo de hidrogênio, análises cromatográficas, a vazão a jusante e a manutenção da pressão ao longo do tempo indicaram o excesso ser suficiente. O total de hidrogênio alimentado excedia diversas vezes o consumo químico típico (200 Nl/l) de conversão severa. Excesso maior poderia levar à vaporização de carga. Cálculos de equilíbrio líquido-vapor para as condições do sistema e um produto típico indicaram pequena vaporização da carga, que foi corroborada pela quantidade de destilados recolhidas no vaso separador de alta pressão.

Em uma corrida prévia, antes da despressurização do reator, após o término da corrida, o vaso separador de alta pressão foi isolado, desconectado e pesado, indicando massa bastante pequena. Na mesma condição, após a despressurização e passagem de hidrogênio, uma fração de 10% do produto foi recolhida, o que indica que uma quantidade significativa de produto foi vaporizado somente à baixa pressão. Numa condição mais severa, que favoreceu maior rendimento, uma fração de até 20% do produto foi recolhida. O destilado era claro, sem catalisador ou presença de resíduo, o que indica não ter havido arraste mecânico dos reagentes, em alguma das etapas da operação.

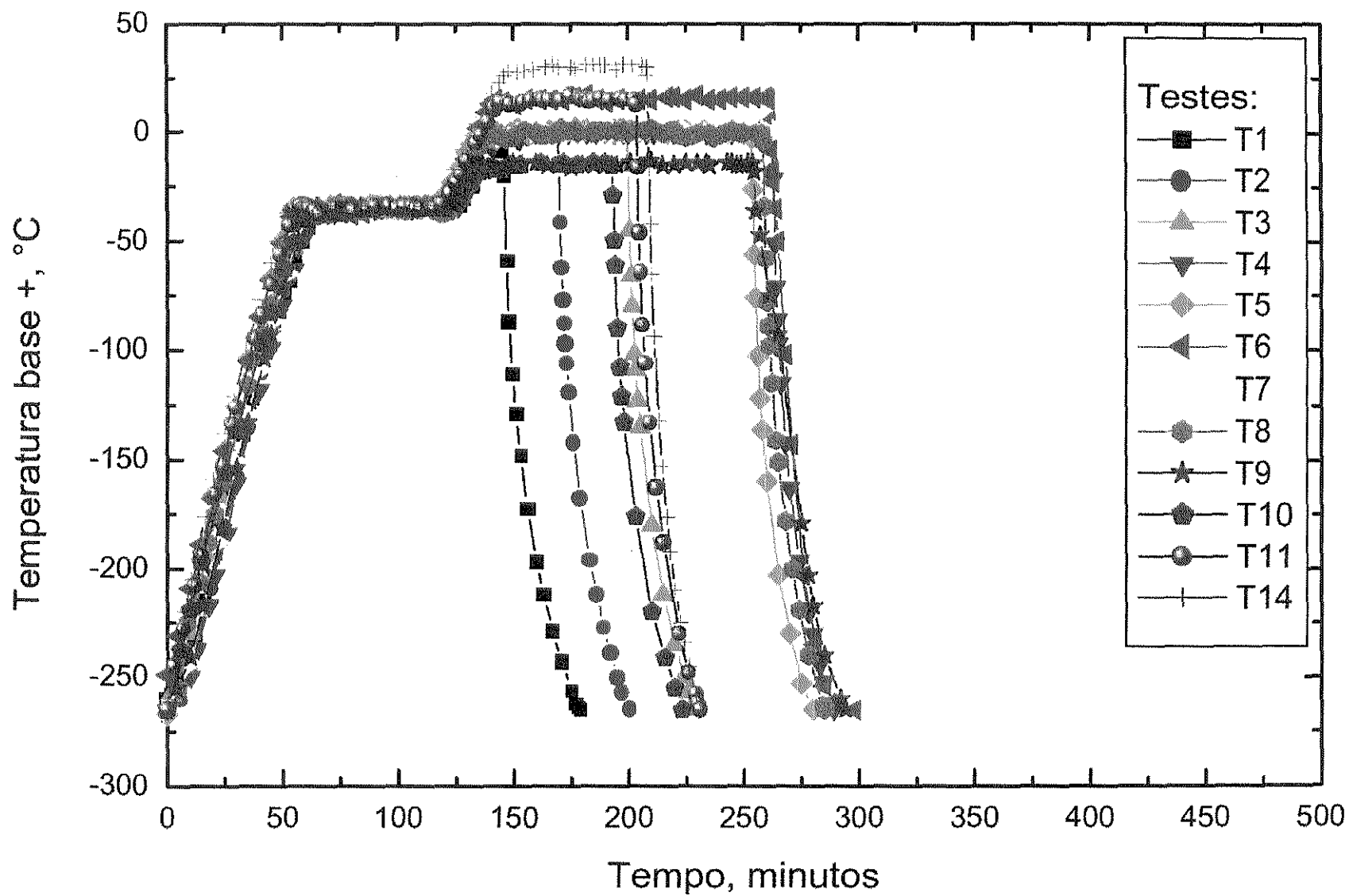


Figura 3-3 - Perfis de temperatura ao longo dos diversos testes

Os balanços de massa resultaram em rendimento sempre superior a 94%, e foram consistentes com a severidade empregada na unidade a cada teste. Previamente às análises no CENPES, os destilados porventura arrastados eram recompostos com a fração pesada, na mesma relação, descontando-se o óleo aderido no catalisador.

O produto sofreu caracterizações de destilação simulada (ASTM D 5307), resíduo carbono micro (RCM, ASTM D 4530), enxofre (ASTM D 4294) e vanádio (absorção atômica).

Os resultados da análise de destilação simulada são apresentados na Figura 3-4, observando-se o efeito da hidroconversão, na diminuição das temperaturas de ebulição a um mesmo rendimento. Observa-se uma ampla faixa de rendimentos, de cerca de 80%p/p de resíduo para a carga até 25% de resíduo para a condição mais severa (corrida 14). Os valores de rendimento foram calculados por interpolação das curvas de destilação. Foram utilizadas as temperaturas de corte da Tabela 2-1 – Cortes de interesse comercial considerados.

Os resultados das caracterizações dos cortes líquidos e dos valores de rendimento calculados são apresentados na Tabela 3-2. Em função das perdas, e da dificuldade em se definir o corte gás e nafta, os dois grupamentos foram considerados conjuntamente em um só grupo de leves, nafta+gás. Assumiu-se portanto que as perdas por vaporização encontravam-se apenas na faixa nafta, o que é uma simplificação razoável, uma vez que a faixa nafta tem maior pressão de vapor. Como o corte de interesse principal é diesel, a simplificação não altera o objetivo primário de maximização de destilados médios.

A fim de permitir um tratamento mais rigoroso da fração leve, seria necessária cromatografia gasosa em linha, e um melhor sistema de controle de vazão de gás, que não se encontravam disponíveis.

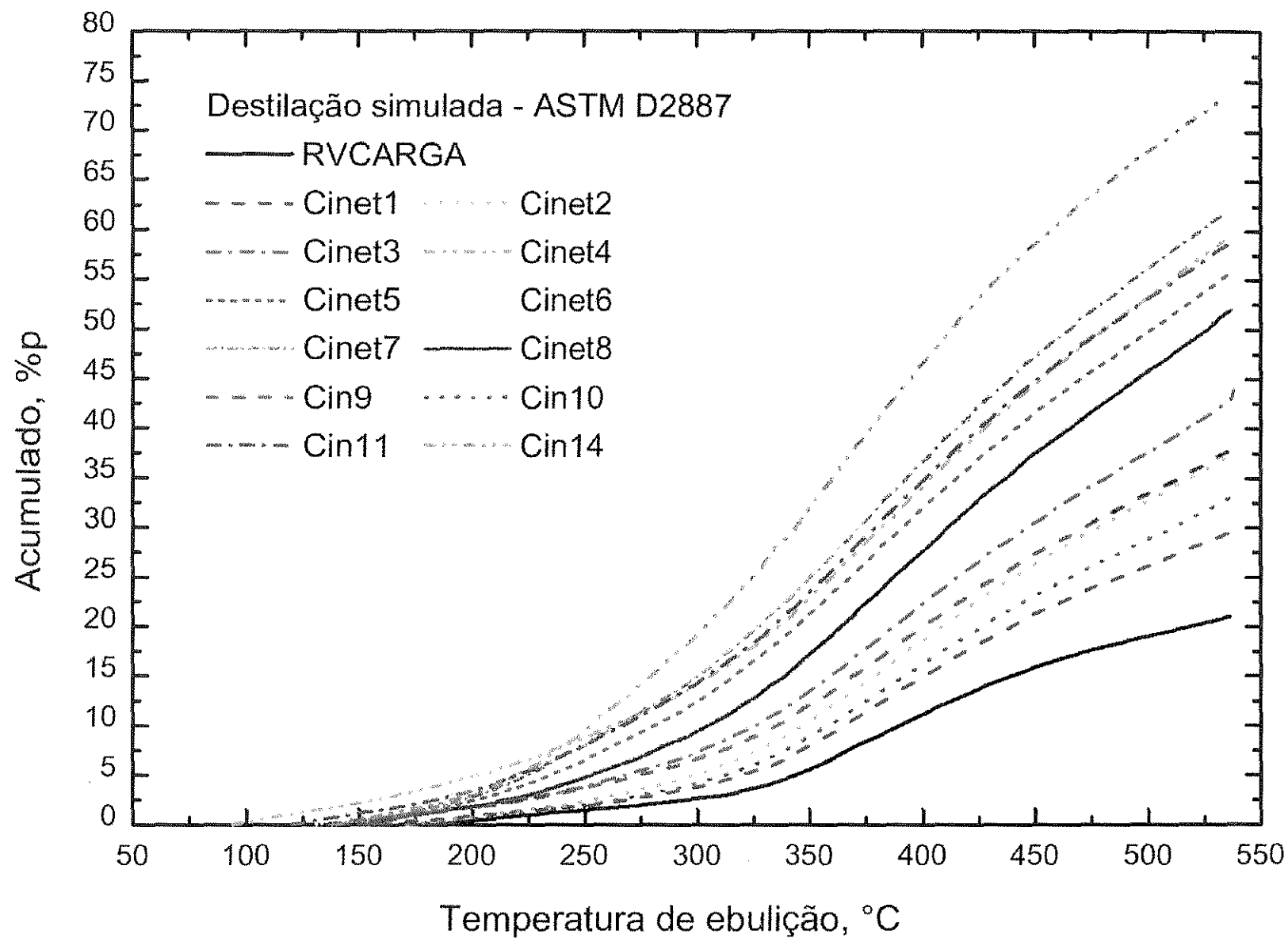


Figura 3-4 - Destilação simulada (ASTM-D2887) da carga e produtos das diversas corridas de hidroconversão

Tabela 3-2 – Rendimentos obtidos a diferentes condições, frações mássicas, e teores de V, S e RCM

Corrida, n°	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Leves Gás-180°C	Diesel 180-380°C	Gasóleo 380-540°C	Resíduo 540°C+	S, %p	V, ppm	RCM, %p
Carga	-	-	-	0,00E+00	9,12E-02	1,23E-01	7,86E-01	0,94	69	19,2
1	T	0	10	1,00E-02	1,17E-01	2,07E-01	6,66E-01	0,46	23	16,8
2	T	0,5	10	1,61E-02	1,48E-01	2,22E-01	6,15E-01	0,32	14	15,6
3	T	1	10	3,12E-02	1,72E-01	2,43E-01	5,54E-01	0,22	8	15
4	T	2	10	6,56E-02	2,50E-01	2,95E-01	3,89E-01	0,15	5	13,6
5	T	2	5	5,13E-02	2,52E-01	2,76E-01	4,21E-01	0,11	<5	13,1
6	T+15	2	10	6,17E-02	3,53E-01	3,29E-01	2,56E-01	0,12	<5	11,6
7	T	4	10	6,89E-02	2,87E-01	2,91E-01	3,53E-01	0,096	<5	11,2
8	T	2	20	3,80E-02	2,17E-01	2,83E-01	4,62E-01	0,21	9	14,2
9	T-15	2	10	3,42E-02	1,52E-01	2,61E-01	5,53E-01	0,24	10	15
10	T-15	1	10	1,15E-02	1,30E-01	2,59E-01	6,00E-01	0,33	12	15,9
11	T+15	1	10	5,34E-02	2,68E-01	2,82E-01	3,97E-01	0,182	7	13
14	T+30	1	10	7,75E-02	3,65E-01	3,09E-01	2,48E-01	0,19	9	14,3

O efeito do tempo nos rendimentos dos cortes foi o esperado – maior o tempo, maior conversão de resíduo. Conforme Figura 3-5, mantendo-se a massa de catalisador e a temperatura constantes, observa-se conversão da fração residual (resíduo), com formação de gasóleo, diesel e nafta+gás. Ao passar do tempo, observa-se a fração residual ser mais refratária, o que é consistente com as cinéticas de 2a ordem citadas na literatura, e a existência de moléculas do resíduo de mais fácil ou difícil craqueabilidade. Para o tempo definido como zero, já havia conversão de resíduo: a fração mássica de resíduo 540°C+ na carga é de 0,786, enquanto no tempo zero no patamar superior, a fração de resíduo 540°C+ é de 0,666.

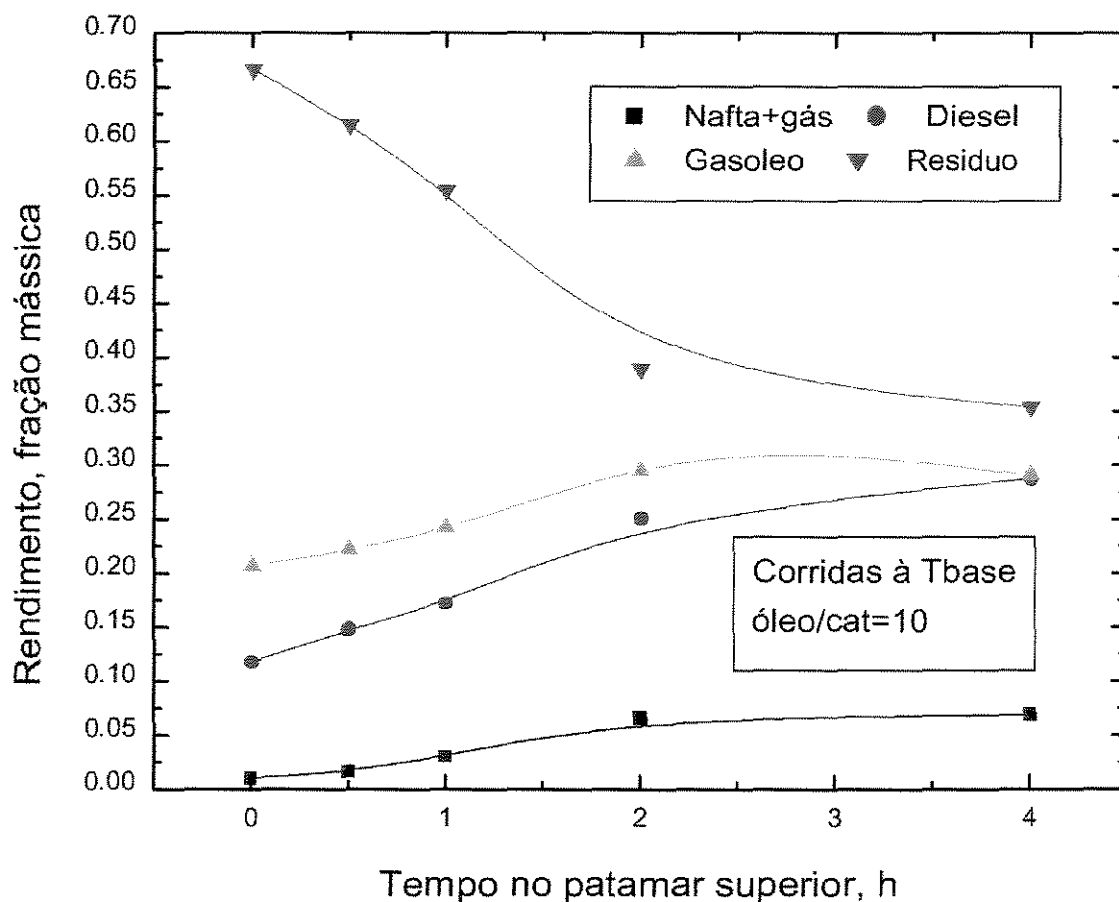


Figura 3-5 - Rendimentos de nafta+gás, diesel, gasóleo e resíduo, obtidos para Tbase e óleo/cat=10 p/p, variando-se tempo no patamar superior de temperatura.

Observa-se no corte gasóleo uma leve tendência de diminuição do rendimento, a um tempo maior, o que indica uma tendência de craqueamento do corte.

Mantendo-se o tempo à temperatura no patamar superior constante, 1h, e a massa de catalisador também constante (óleo/cat=10), observa-se, com o aumento da temperatura, um aumento de leves e diminuição da fração residual, conforme Figura 3-6.

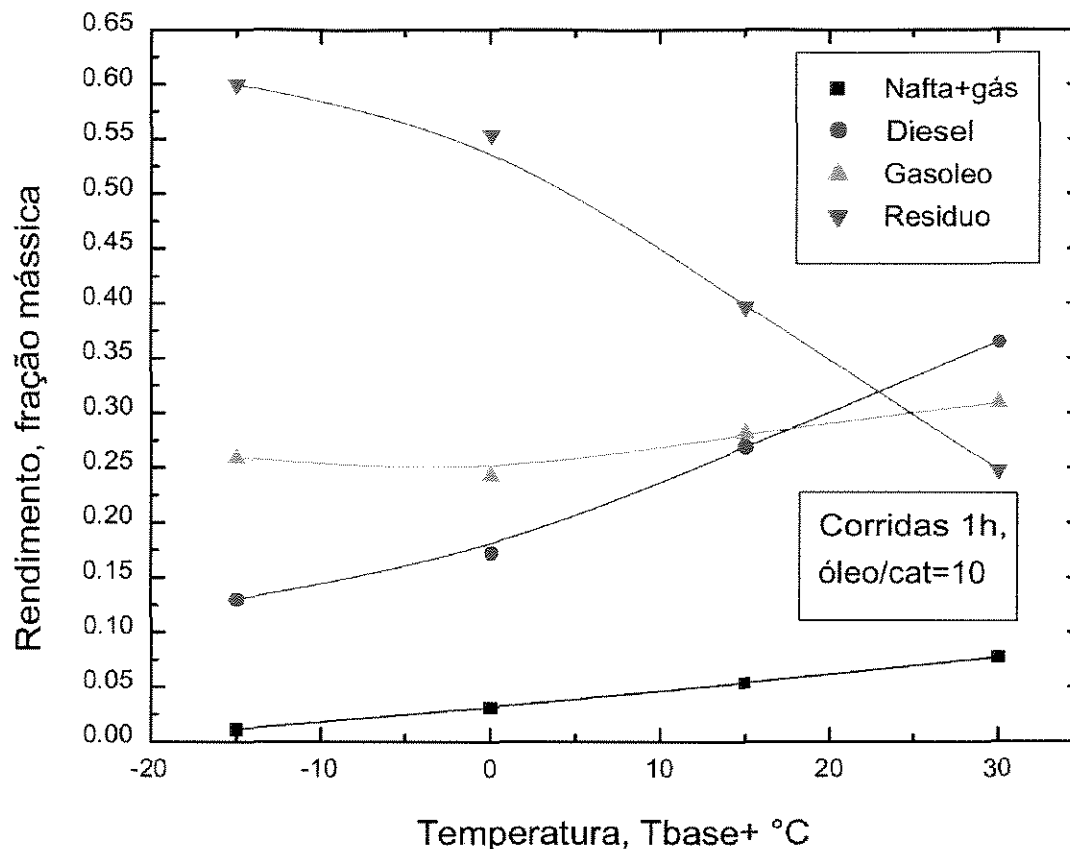


Figura 3-6 - Rendimentos de nafta+gás, diesel, gasóleo e resíduo, obtidos para tempo de 1h e óleo/cat=10, variando-se temperatura do patamar superior.

Observa-se que o rendimento de resíduo é fortemente afetado pela temperatura, sendo o aumento da fração diesel a mais marcante, e menor o aumento de rendimento da fração gasóleo. O mesmo comportamento é observado para as corridas a 2h, conforme a Figura 3-7.

O efeito da massa de catalisador empregada no rendimento é evidenciado na Figura 3-8. Analisando-se as tendências (ajustes lineares), observa-se, com o aumento da massa de catalisador empregada (diminuição da relação óleo/cat), uma diminuição do rendimento de resíduo, um aumento do rendimento de diesel e leves, e rendimento do gasóleo praticamente constante.

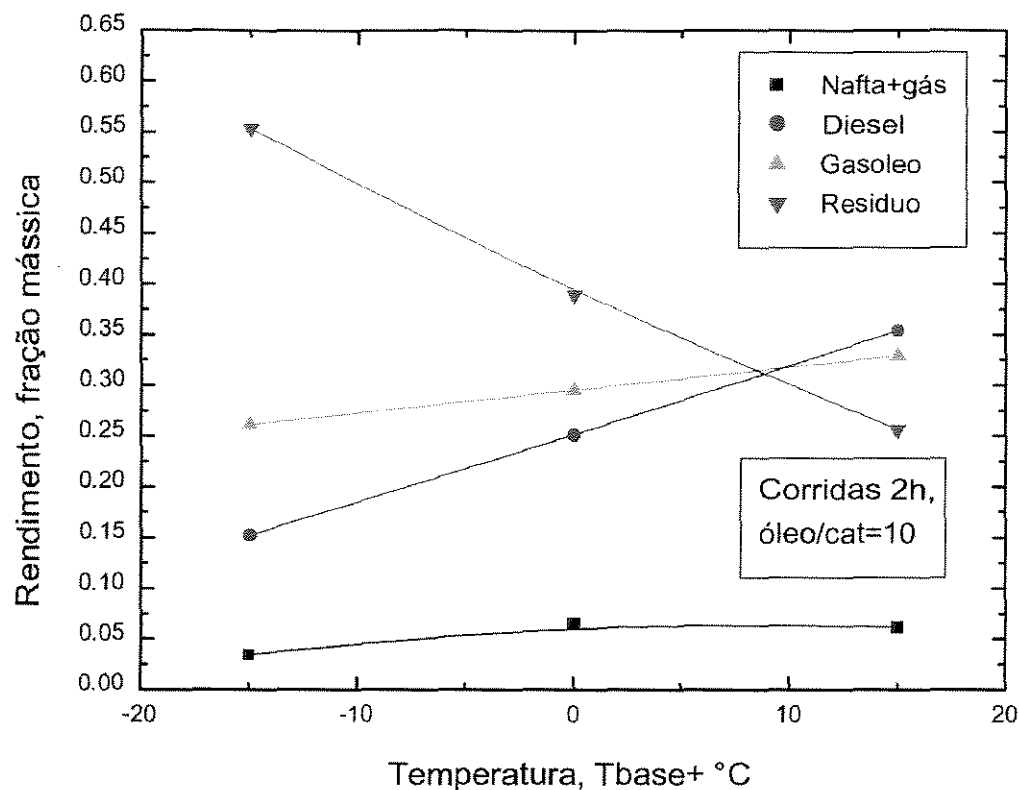


Figura 3-7 - Rendimentos de nafta+gás, diesel, gasóleo e resíduo, obtidos para tempo de 2h e óleo/cat=10, variando-se temperatura do patamar superior.

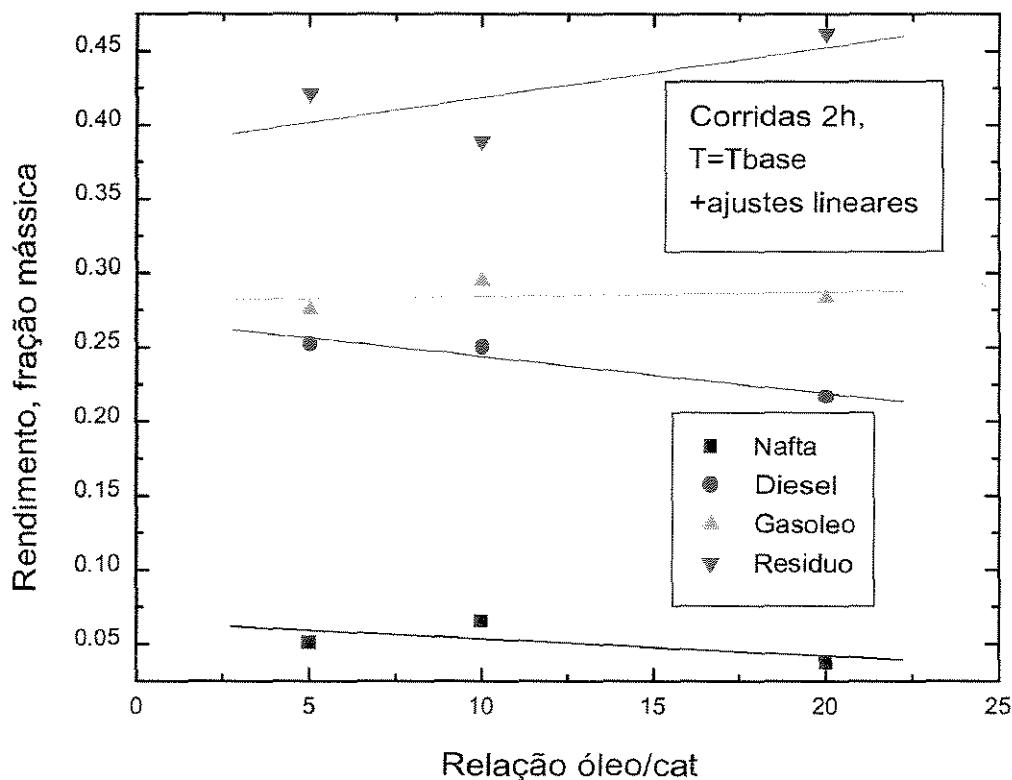


Figura 3-8 - Rendimentos de nafta+gás, diesel, gasóleo e resíduo, obtidos para tempo de 2h e T_{base} , variando-se a relação óleo / catalisador.

Uma vez que o suporte (alumina) tem pouca acidez, a tendência de aumento da conversão do resíduo pode ser explicada pela hidrogenação da fração residual e maior craqueabilidade resultante, além do rompimento de micelas asfáltênicas pela remoção de heteroátomos.

Uma medida do grau de hidrogenação da fração residual é o ensaio de resíduo carbono micro (RCM). Na Figura 3-9 é apresentado o comportamento do RCM do produto líquido, processado a diversas temperaturas e tempos. Observa-se diminuição do RCM ao longo do tempo de processamento, para as diversas temperaturas, até $T_{base}+15^{\circ}\text{C}$. Observa-se que, para o tempo definido como zero (tempo inicial no patamar superior), já houve conversão de RCM – o teor da carga é de 19,2 g/100g.

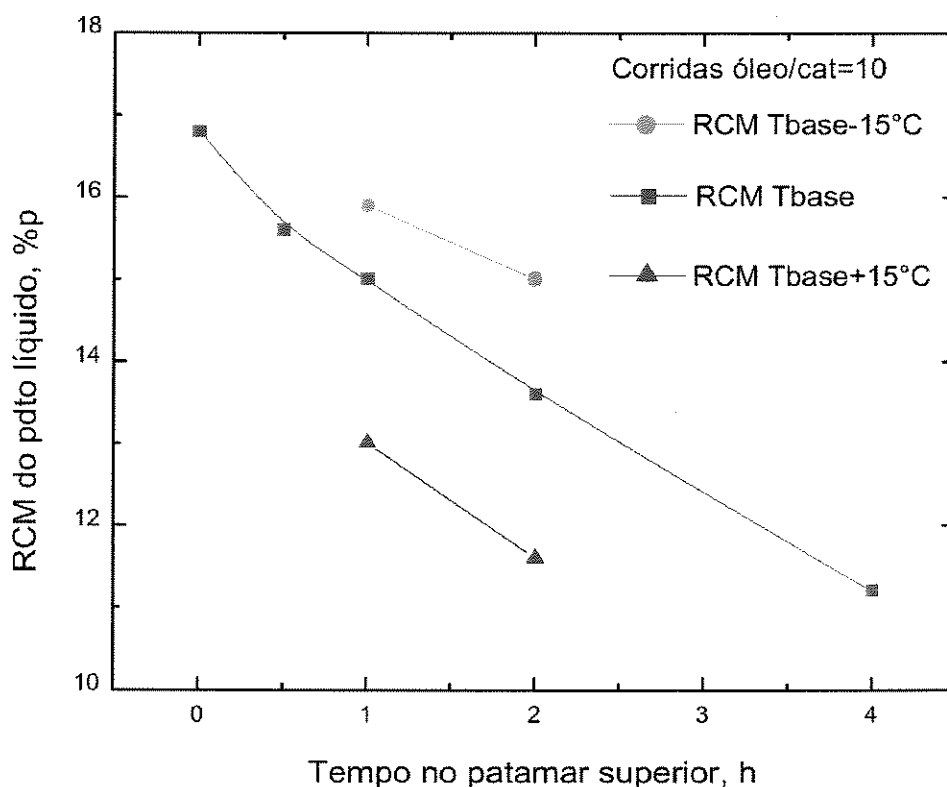


Figura 3-9 – Resíduo carbono micro do produto líquido, obtido para diversas temperaturas e óleo/cat=10 p/p, variando-se o tempo.

Para dois tempos diversos, 1 e 2h, considerando a temperatura como abcissa, obtém-se a Figura 3-10. Para o tempo de 2h, o teor de RCM cai até $T_{base}+15^{\circ}\text{C}$, para depois subir em $T_{base}+30^{\circ}\text{C}$. Tal comportamento indica reversibilidade na hidrogenação: a temperatura é muito alta, para a condição de pressão empregada. Ainda, a geração de leves pode aumentar a concentração de RCM no líquido resultante, mas não no nível apresentado.

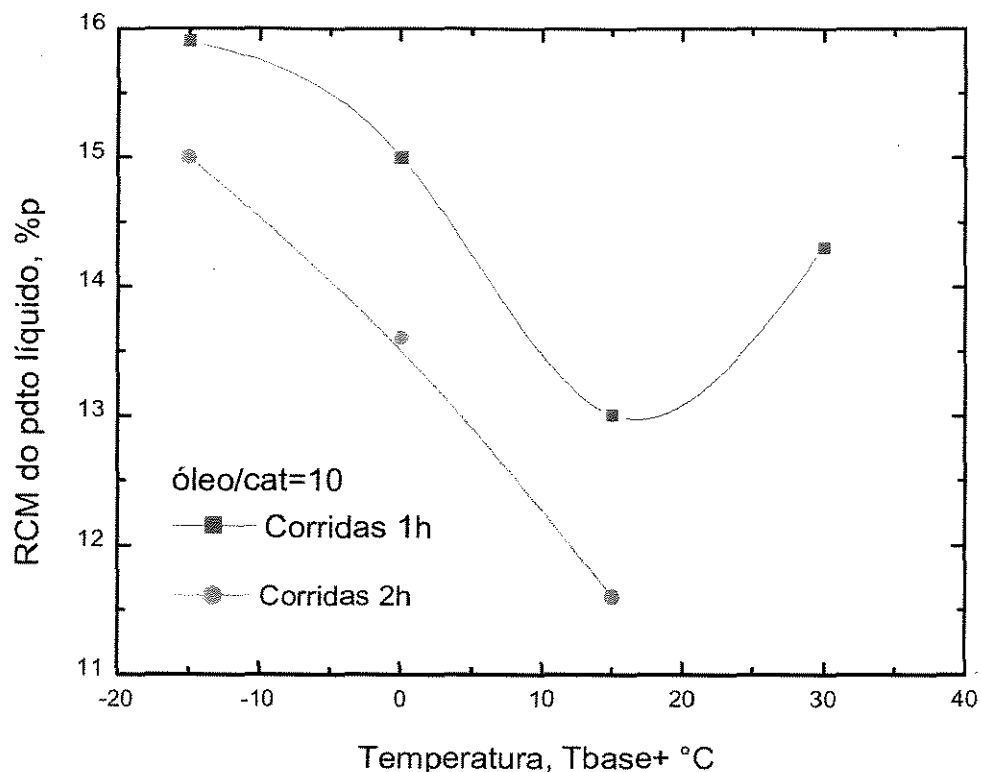


Figura 3-10 - Resíduo carbono micro do produto líquido, obtido para tempo de 1 e 2h e óleo/cat=10, variando-se temperatura do patamar superior.

A diminuição do RCM com o aumento da quantidade de catalisador é evidenciada na Figura 3-11, o que indica efeito catalítico na remoção de RCM, devendo também existir, entretanto, efeito térmico: extrapolando-se para uma relação óleo/catalisador zero, ou quantidade maior de catalisador, caso o comportamento da curva ajustada (*spline*) fosse o mesmo, ainda haveria quantidade significativa de RCM.

Os teores de S e V também foram examinados. Sabe-se da literatura prévia que, ao contrário das funções apresentadas anteriormente, o mecanismo de HDS e HDM é fortemente catalítico.

Na Figura 3-12 é apresentada a variação dos teores de S e V no produto ao longo do tempo no patamar superior. Os teores decrescem até valor praticamente zero (<5 ppm) para vanádio e um valor de 0,096%p de enxofre. Há uma tendência de diminuição da conversão de enxofre, que pode estar ligada à definição de um enxofre mais dificilmente removível, ligado às moléculas mais refratárias.

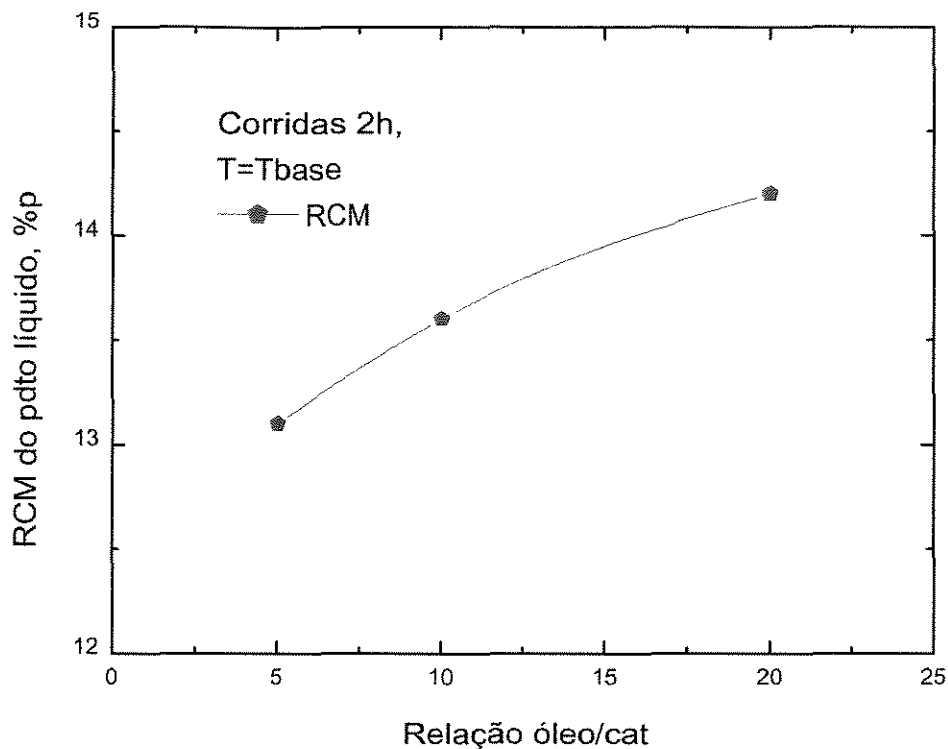


Figura 3-11 - Resíduo carbono micro do produto líquido, obtido para tempo de 2h e Tbase, variando-se a relação óleo / catalisador.

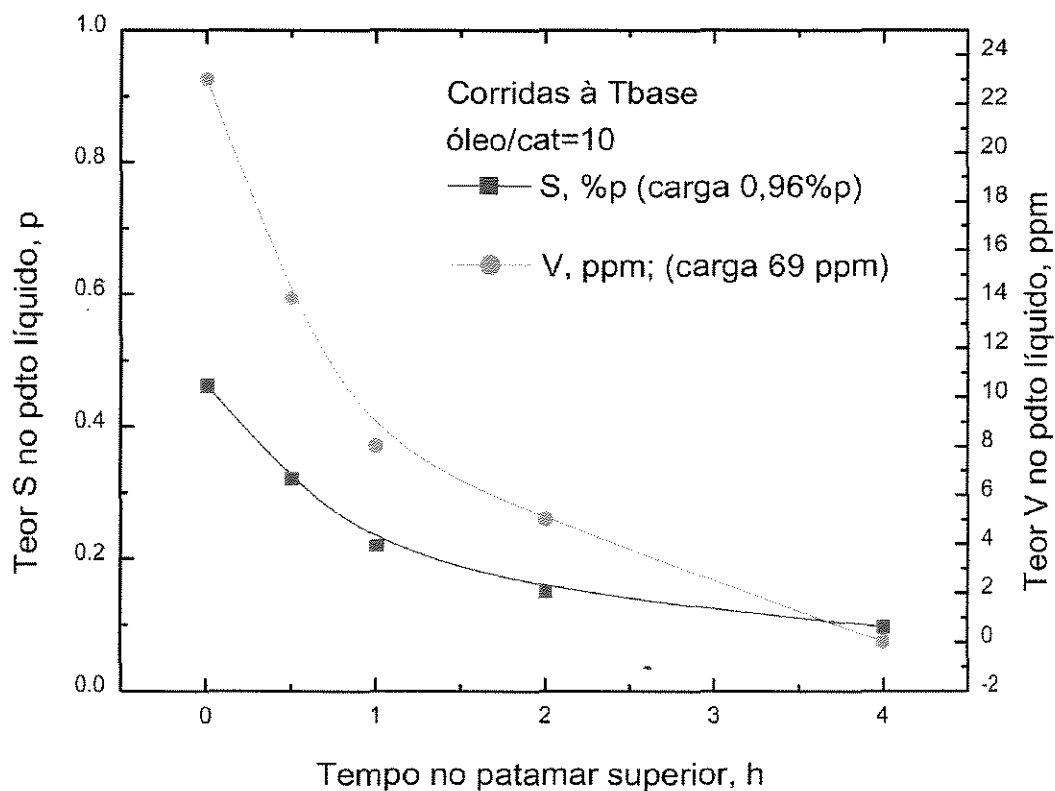


Figura 3-12 – Teor S e V do produto líquido, obtidos para Tbase e óleo/cat=10 p/p, variando-se tempo no patamar superior de temperatura

Observa-se que, para o tempo definido como zero, o teor de S no produto líquido é de 0,46%, enquanto que o teor de S da carga é de 0,94%p: conversões maiores do que 50% já são alcançadas durante o tempo anterior ao patamar de temperatura superior (temperatura de reação).

O efeito da temperatura nos teores de S e V dos produtos líquidos é apresentado na Figura 3-13. Observa-se queda inicial do teor de S, rápida até a T_{base} , diminuindo a partir de $T_{base}+15$. O mesmo comportamento é verificado para o V a 1h, embora as diferenças sejam pequenas. Tal comportamento pode ser decorrente da maior refratariedade do enxofre ligado à fração residual, e haver mesmo uma contribuição da reversibilidade da desidrogenação a temperaturas altas, impedindo a quebra/hidrogenação das moléculas maiores (e favorecendo a sua ciclização), e posterior HDS/HDM dos heteroátomos nas porções menores.

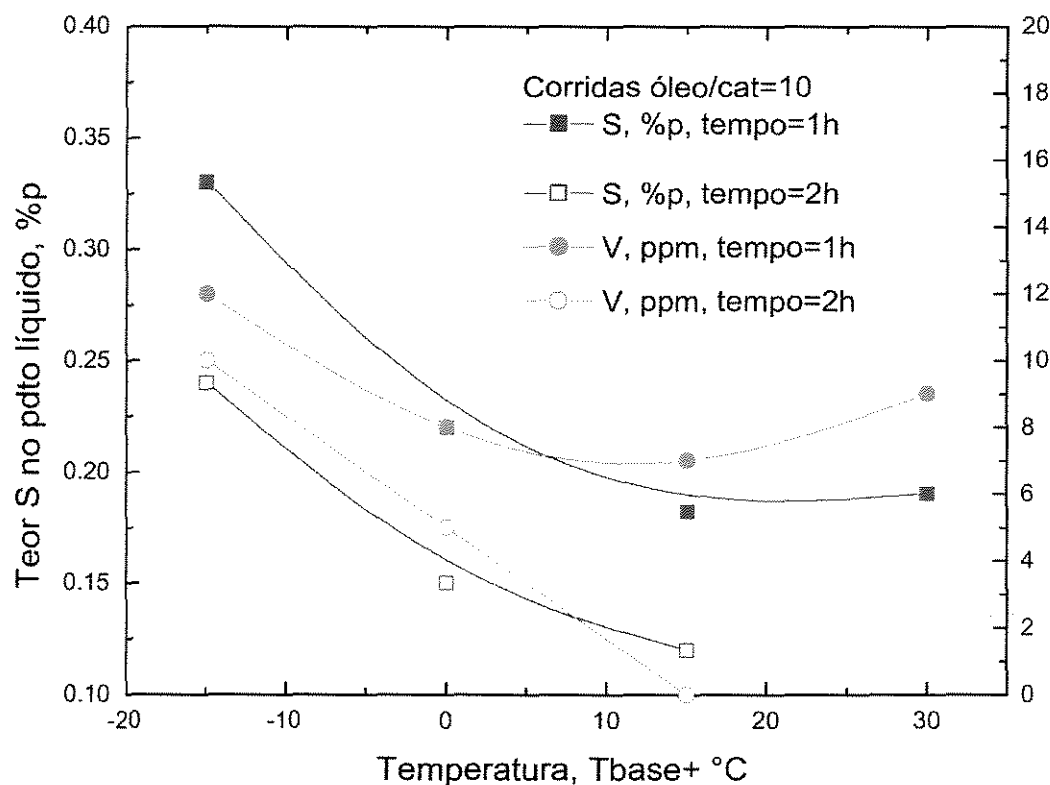


Figura 3-13 - Teor S e V do produto líquido, obtidos para tempo de 2h e óleo/cat=10, variando-se temperatura do patamar superior.

Na Figura 3-14 é apresentado o efeito da variação da massa de catalisador, a uma temperatura e tempo de reação fixos, nos teores de V e S dos produtos. O efeito pode ser considerado bastante pronunciado.

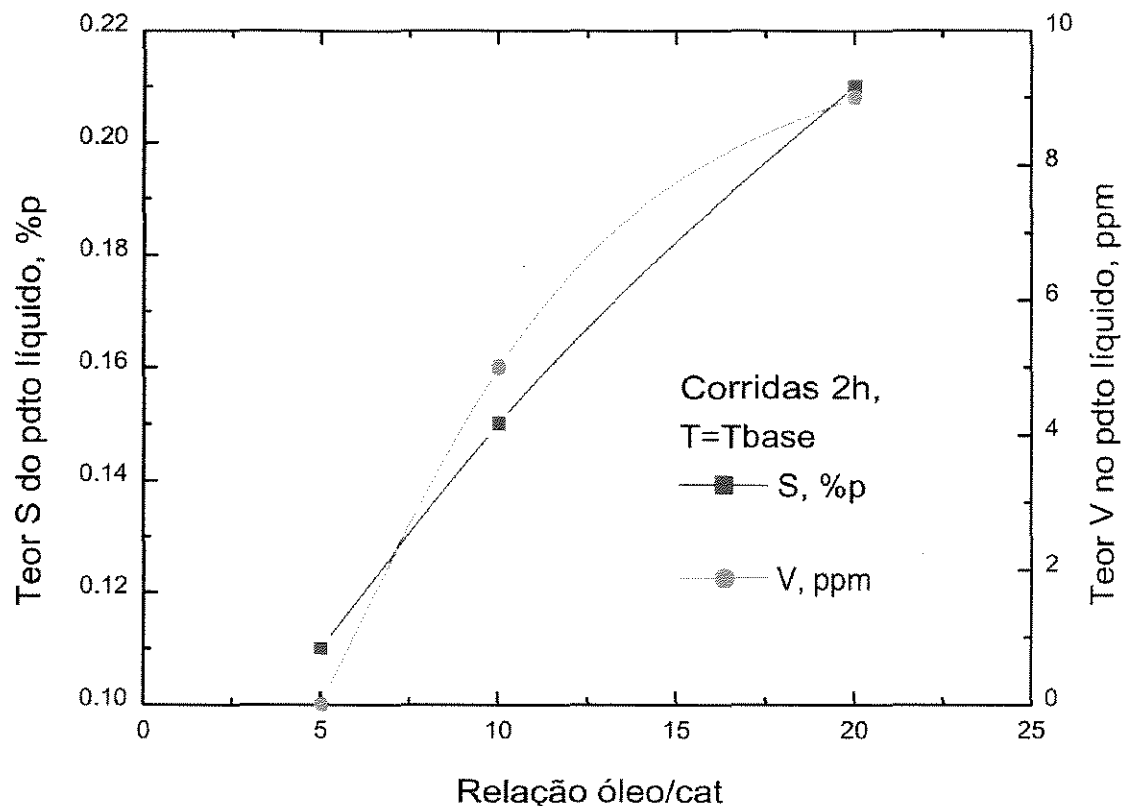


Figura 3-14 - Teor S e V do produto líquido, obtidos para tempo de 1 e 2h e Tbase, variando-se a relação óleo / catalisador.

Os dados acima não levam em conta o balanço de gás na unidade. Uma vez que os teores de RCM, S (orgânico) e V da fração vaporizada são nulos, os dados devem ser corrigidos antes do tratamento cinético. Ou ainda, no ajuste dos parâmetros, o modelo cinético representar a formação de gás ao longo da reação, e o termo da concentração de heteroátomo na fração líquida ser corrigido, diminuindo-se a fração de líquido. A Tabela 3-3 apresenta os valores corrigidos para o balanço de líquido, que foram utilizados na análise cinética. As tendências apresentadas anteriormente continuaram as mesmas, com pequenas variações nos valores numéricos.

Os dados da Tabela 3-3 podem ser utilizados para outras comparações adicionais. Dispondo-se dos dados de todas as corridas, obtém-se a Figura 3-15, onde se observa que os compostos de enxofre remanescentes são mais dificilmente eliminados – conversões de fundo crescentes levam a menor desulfurização. A Figura 3-16 sugere que a função HDS e a conversão de RCM estão relacionados – os mesmos grupos responsáveis pelo coque na análise de RCM contém o S residual.

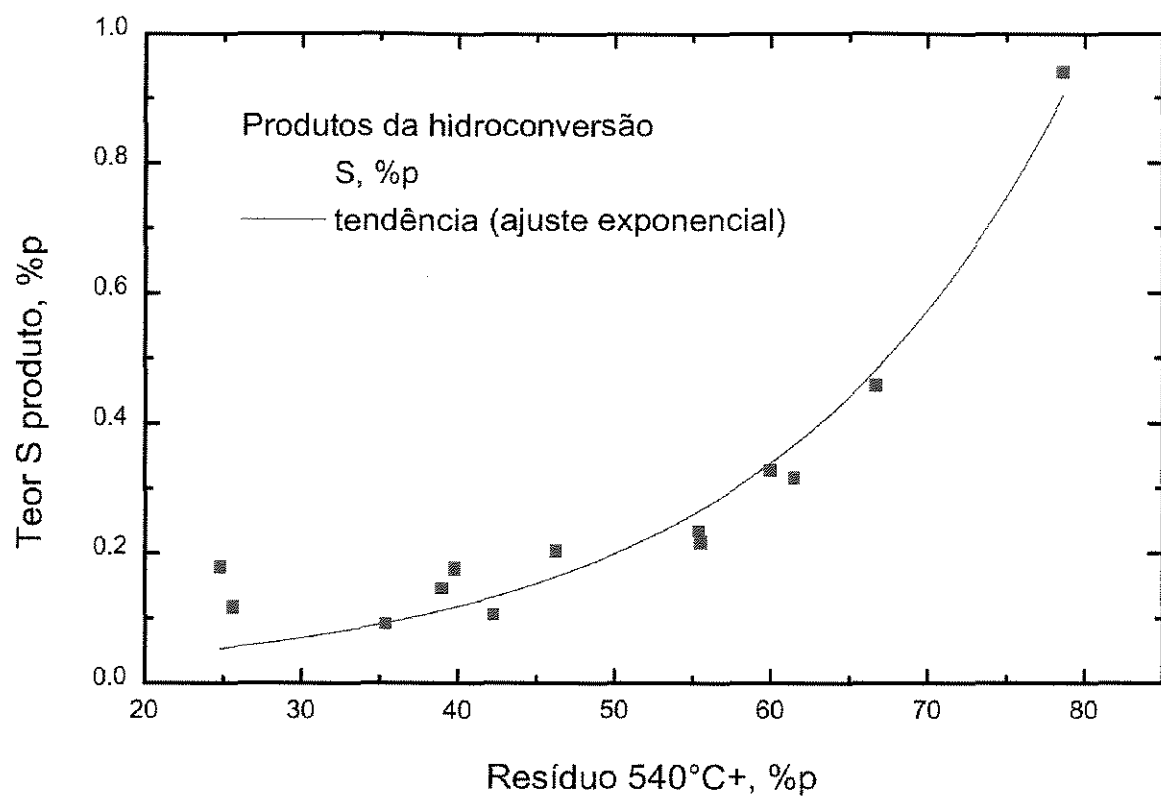


Figura 3-15 – Relação entre o teor de enxofre do produto e o rendimento de resíduo

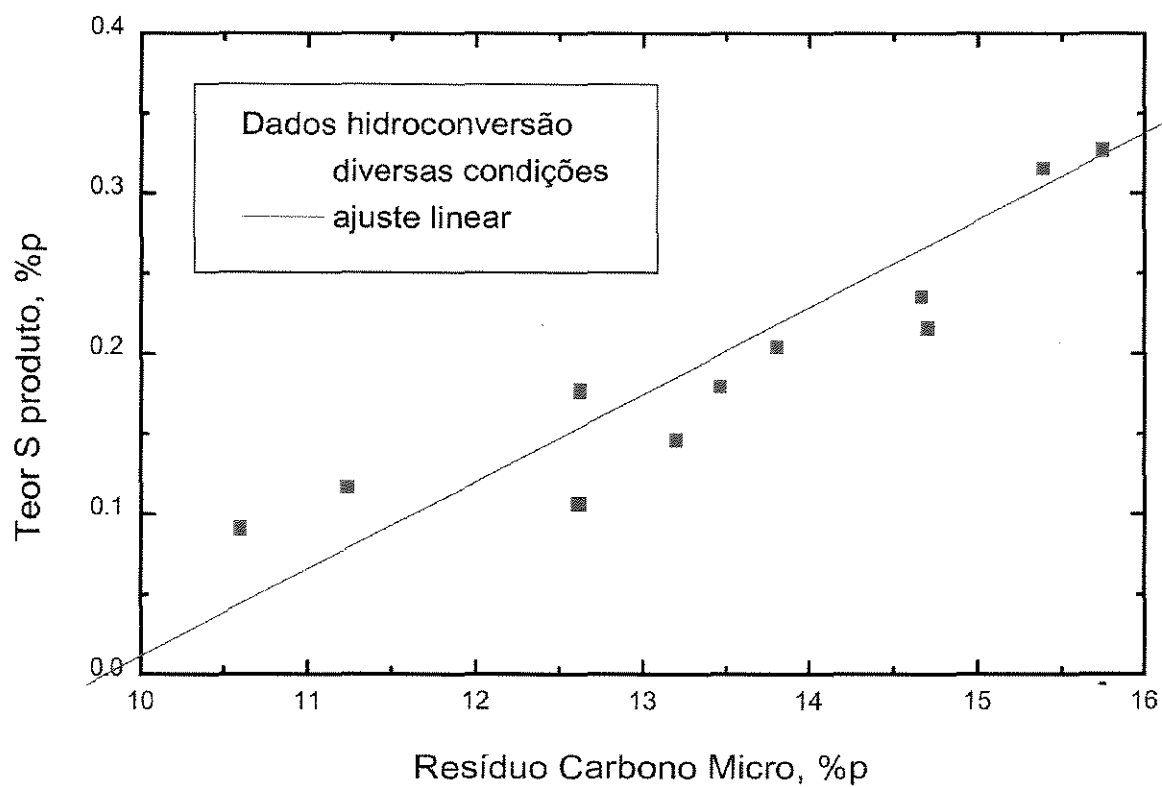


Figura 3-16 – Relação entre o teor de S e o rendimento de resíduo carbono dos produtos

Tabela 3-3 – Valores das propriedades corrigidas pelo balanço.

Corridas	Balanço: Líquido final, %p	RCM, %p (Corrigido)	S, %p (Corrigido)	V, ppm (Corrigido)
carga	100,0	19,20	0,940	69,0
1	99,4	16,70	0,457	22,9
2	98,6	15,38	0,316	13,8
3	98,0	14,70	0,216	7,8
4	97,0	13,19	0,146	<5
5	96,3	12,61	0,106	<5
6	96,8	11,23	0,116	<5
7	94,5	10,59	0,091	<5
8	97,2	13,80	0,204	8,7
9	97,7	14,66	0,235	9,8
10	99,0	15,74	0,327	11,9
11	97,0	12,62	0,177	6,8
14	94,1	13,45	0,179	8,5

Unidades: massa de resíduo carbono final (ou S, ou V) por unidade de massa inicial (carga);

3.5 Estimativas de erros dos dados experimentais

A fim de permitir a estimativa da validade do ajuste dos parâmetros, é necessário saber o quanto do erro refere-se à falta de ajuste e quanto pode ser devido a erros nas determinações das respostas. Para tanto, são usuais testes de repetição, para cálculo dos erros.

A Tabela 3-4 apresenta o resultado da repetição de dois testes à $T_{base}+5^{\circ}\text{C}$, 1h de patamar e 10 g óleo/g catalisador. Além das análises usuais de vanádio, S, RCM e destilação simulada, é apresentada análise de densidade. Verifica-se que as diferenças entre as propriedades, tanto em termos absolutos quanto em termos percentuais, é bastante pequena.

A maior diferença refere-se ao balanço de nafta+gás, onde podem estar associados erros decorrentes de diferentes vaporizações do produto e erros de pesagens, uma vez que se determina o teor de leves por diferença no balanço de massa. O erro relativo em termos relativos é considerável, mas pequeno em termos absolutos, contribuindo menos para o quadrado dos erros, em função dos rendimentos deste corte serem pequenos.

Tabela 3-4 - Resultados da repetição de dois testes à Tbase+5°C, 1h de patamar e 10g óleo/g catalisador

Propriedades	Repetição A	Repetição B	Erro absoluto	erro relativo% (B-A)/A
Densidade 20/4°C	0,9686	0,9687	0,0001	0,01
RCR, %p/p	9,5	9,6	0,1	1,05
RCM, %p/p	11,8	11,8	0	0
Vanádio, ppm	5	<5	>-5	-
Teor S	0,22	0,21	-0,01	-4,55
Nafta+gás	2,55	3,42	0,88	34,39
Diesel	27,58	28,15	0,57	2,07
Gasóleo	55,10	56,02	0,92	1,66
Resíduo	44,90	43,98	-0,92	-2,04

Procurou-se verificar se tais diferenças poderiam ser explicadas em sua maior parte por variações nas condições de operação ou por imprecisão nas determinações analíticas. Caso os erros sejam maiores do que a repetibilidade no método, pode ser indício de que as condições de operação não foram bem controladas (além da própria análise ser incorreta, o que tem entretanto menor probabilidade, uma vez que se espera que o erro seja menor que a repetibilidade).

A literatura referente aos métodos ASTM definem a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados analíticos. A repetibilidade refere-se à diferença entre diversos resultados obtidos sucessivamente pelo mesmo operador e mesmas condições de operação, em uma mesma amostra. A reprodutibilidade refere-se à diferença entre resultados independentes, obtidos por diversos operadores trabalhando em diferentes laboratórios, em uma mesma amostra. Como as amostras foram analisadas no mesmo laboratório e em um espaço curto de tempo, apenas a repetibilidade é de interesse.

A Tabela 3-5 apresenta a repetibilidade e reprodutibilidade do ensaio de destilação simulada. A repetibilidade apresentada refere-se à diferença que é observada em apenas 1 em 20 casos. Para um produto típico (corrida 4), a repetibilidade, apresentada em °C, refere-se a diferenças absolutas de menos de 0,5% para a nafta, 1% para diesel e 1,6% para o corte gasóleo. Comparando-se aos resultados obtidos (Tabela 3-4), pode-se dizer que as diferenças observadas são menores que a repetibilidade do método nos casos do diesel, gasóleo e resíduo, sendo ligeiramente maior para a nafta. Pode-se dizer que as diferenças referentes à operação entre as

duas corridas são pouco significantes (à exceção da nafta), quando comparadas ao erro do método analítico.

A repetibilidade e reprodutibilidade das análises de RCM são apresentadas na Figura 3-17. A diferença observada entre as determinações de resíduo carbono micro (RCM) são menores do que a repetibilidade.

A repetibilidade observada para o enxofre, é apresentado na equação 3-1 (e 3-2, reprodutibilidade). Para o teor de enxofre determinado de 0,22, a repetibilidade é de 0,01, exatamente a diferença referente às duas corridas.

Já a repetibilidade do teor de vanádio, na faixa analisada é, segundo a DIQUIM (Divisão de Química do CENPES/PETROBRAS), de 1 ppm.

A partir dos resultados de repetição é possível estimar o quanto das diferenças referem-se aos erros experimentais, e o quanto refere-se à falta de ajuste.

Tabela 3-5 – Repetibilidade e reprodutibilidade do ensaio de destilação simulada, ASTM D5307.

% destilado	Repetibilidade, °C	Reprodutibilidade, °C
PIE	3,7	10,6
5	4,7	14,8
10	5,9	11,3
20	6,8	15,4
30	7,6	20,4
40	9,3	24,6
50	10,6	30,3
60	11,8	25,9
70	17,6	39,2
80	24,5	38,8
85	18,8	38,8
90	20,7	44,9
Resíduo	2,6 %peso	6,1 %peso

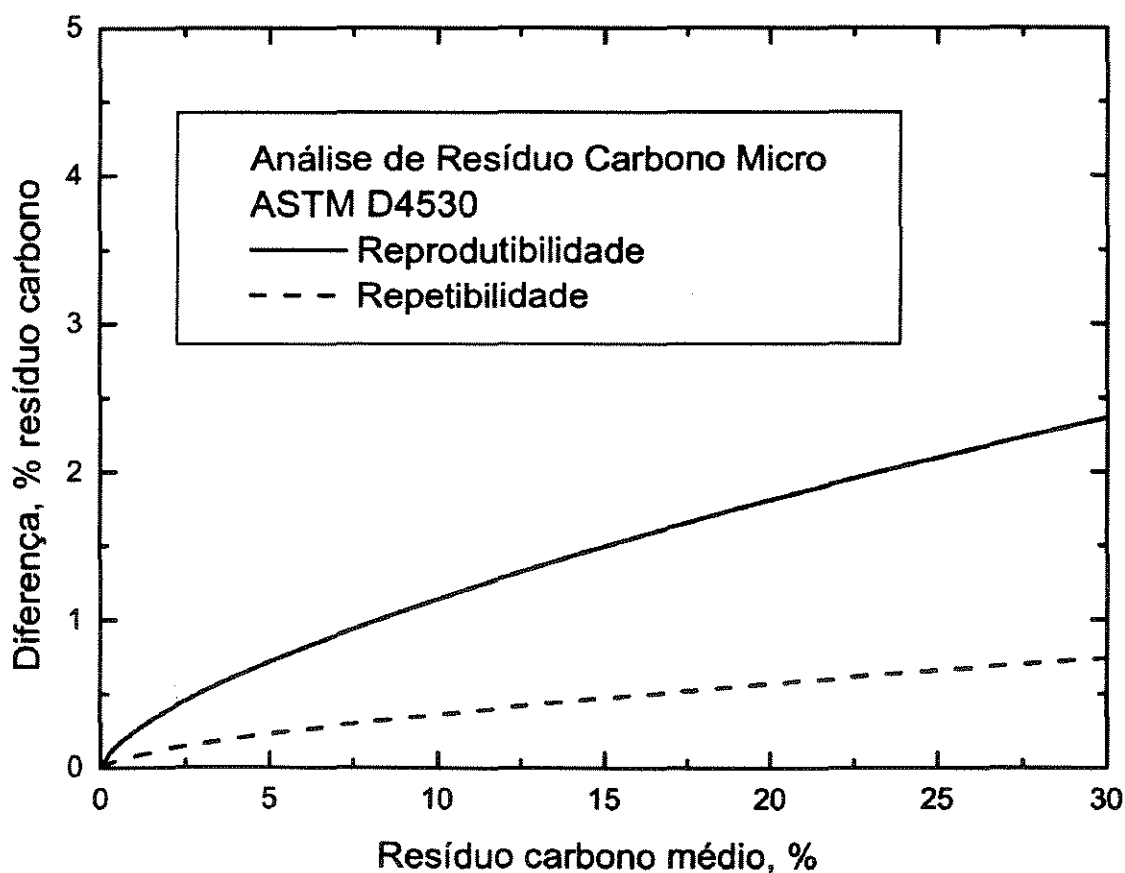


Figura 3-17 - Repetibilidade e reprodutibilidade do ensaio de resíduo carbono micro, ASTM D4530

Repetibilidade $S = 0,02894([S] + 0,1691)$, $[S]$ é conc. S em % mássica 3-1

Reprodutibilidade $S = 0,1215([S] + 0,05555)$, $[S]$ é conc. S em % mássica 3-2

4 Implementação de metodologia de ajuste e modelagens preliminares

As dificuldades em se obter parâmetros cinéticos a partir de dados de reator batelada, não isotérmicos, foi anteriormente discutida na revisão. Maior dificuldade decorre dos dados serem multiresposta, no caso da conversão, i.e., envolvem diversas respostas de um mesmo experimento. Conforme reportado na literatura, a hidroconversão envolve diversas reações, em paralelo ou sequenciais, térmicas e catalíticas. A natureza das respostas torna, portanto, a obtenção de parâmetros de forma linear (gráfico Arrhenius-Van't Hoff) não recomendável. Tal procedimento limitaria a obtenção de uma só resposta dos experimentos para a conversão (ex: desaparecimento de RV). Para as funções HDM e HDS isso seria possível – entretanto, no tempo considerado zero, cerca da metade do S já fora convertido, e grande parte do vanádio.

Os procedimentos aplicados anteriormente na literatura para levar em conta o perfil não isotérmico nas reações em batelada mostraram-se pouco efetivos, ou sujeitos a grandes imprecisões.

A fim de solucionar o problema, foi proposta a utilização do perfil de temperatura não isotérmico na integração das equações diferenciais do modelo.

Como o objetivo do presente trabalho é obter um modelo cinético, seria inevitável a comparação de diversos modelos. Uma vez que são esperados mínimos locais, um procedimento de ajuste com método de otimização local pode não ser satisfatório. Um ajuste ruim de poderia levar à escolha de um modelo pior em detrimento de um modelo mais representativo. Ainda, um ajuste insatisfatório poderia mascarar os resultados, levando a mínimos locais e favorecendo reações diversas em uma rede reacional, quando dentro da mesma rede existiriam caminhos de reação que forneceria menor erro experimental.

Uma rede reacional para a hidroconversão de resíduo foi então proposta para teste de métodos de minimização, a partir do método de ajuste de mínimos quadrados. Tendo sido as equações do modelo formuladas, o método de ajuste e equações implementados computacionalmente, testaram-se diversos métodos de otimização, de convergência local e global, e comparados no presente capítulo.

Como nenhum método mostrou-se à prova de falha, foi proposto um método robusto para otimização, que conciliasse a propriedade de convergência global e a rapidez de um método

de minimização local, a fim de permitir a comparação de ajuste de parâmetros de diversos modelos. O método proposto é assunto do capítulo seguinte.

4.1 Formulação dos modelos para reator batelada não-isotérmico

Foi proposto o esquema da Figura 4-1 para teste dos procedimentos de ajuste. O RV Marlim seria convertido em gasóleo, diesel e leves (nafta e gás); o gasóleo, por sua vez, seria convertido em diesel, e o diesel em leves (nafta+gás). São consideradas portanto 4 respostas ($K = 4$) para cada observação (ao todo, 12 experimentos, ou $N = 12$)

Empregou-se a formulação de WEI e PRATER, equação 2-7, e balanço de reator batelada, assumindo-se a nomenclatura da Tabela 4-1. O índice ij refere-se à reação do composto i formando o composto j .

Tabela 4-1 - Índices adotados para os pseudocomponentes considerados nos ajustes preliminares.

Pseudocomponente	Índice
Resíduo de Vácuo (RV), 540°C+	4
Gasóleo 320-540°C	3
Diesel 180-320°C	2
Nafta + gás - até 180°C	1

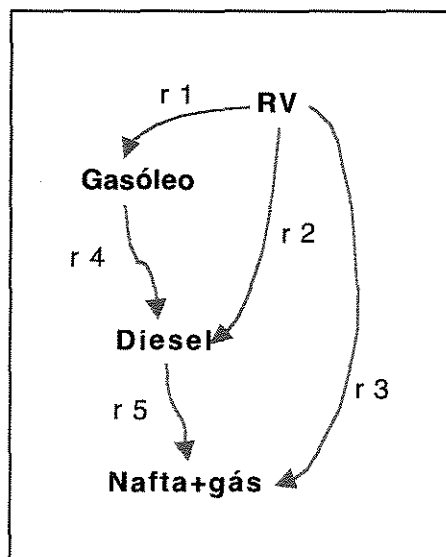


Figura 4-1 - Modelo reacional proposto (para teste de métodos de otimização do ajuste), esquema B1.

O sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO), equação 4-1, representa a rede reacional resultante, apresentada na Figura 4-1. As reações foram consideradas térmicas, i.e., independentes da massa de catalisador, dependendo apenas da fração mássica (η) dos reagentes. As reações são de primeira ordem.

$$\begin{aligned}\frac{d\eta_4}{dt} &= g_4 = (-k_1 - k_2 - k_3)\eta_4 \\ \frac{d\eta_3}{dt} &= g_3 = +k_1\eta_4 - k_4\eta_3 \\ \frac{d\eta_2}{dt} &= g_2 = +k_4\eta_3 + k_2\eta_4 - k_5\eta_2 \\ \frac{d\eta_1}{dt} &= g_1 = +k_5\eta_2 + k_3\eta_4\end{aligned}\tag{4-1}$$

Os fatores k_i seguem a expressão de Arrhenius, equação 2-2. Sendo 5 reações, o fator pré-exponencial e a energia de ativação de cada reação perfazem um total de 10 parâmetros a serem ajustados.

Como a forma usual dos parâmetros de Arrhenius $k_i = k_i^{(0)} \exp(-E_i/RT)$ apresenta alta correlação entre os parâmetros, o que dificulta o ajuste, uma formulação diversa foi empregada, conforme BUZZI-FERRARIS (1999) e PRITCHARD e BACON (1978). Ainda, as variáveis foram manipuladas a fim de manter os parâmetros na mesma ordem de grandeza, facilitando a otimização (ZIEGEL e GORMAN, 1980). A forma final da expressão do coeficiente da taxa é apresentada na equação 4-2:

$$k_i = \exp\left[\theta_i - \sqrt{(\theta_{i+Nreac})^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}}\right)\right], \quad i = 1 \dots 5\tag{4-2}$$

São 10 parâmetros θ_i a serem ajustados ($P = 10$), sendo T a temperatura e T_{REF} a temperatura referência (temperatura base) do presente trabalho. $Nreac$ refere-se ao número de reações do modelo, no caso, 5. As condições iniciais, frações mássicas, apresentadas na equação 4-3 são as da análise da carga:

$$\begin{aligned}\eta_4|_{t=0} &= 0,786 \\ \eta_3|_{t=0} &= 0,123 \\ \eta_2|_{t=0} &= 0,091 \\ \eta_1|_{t=0} &= 0\end{aligned}\tag{4-3}$$

O perfil de temperatura experimental permite prever a conversão nos estágios iniciais de aquecimento e no primeiro patamar de temperatura. O sistema de equações diferenciais (ou a equação diferencial) do modelo reacional proposto deve ser então resolvido, com o perfil de temperatura experimental, ou $T = T(t)$.

4.2 Implementação do modelo

Os perfis de experimentais de temperatura foram previamente apresentados na Figura 3-3. As temperaturas a qualquer tempo foram calculadas por interpolação entre os valores experimentais.

As condições iniciais do sistema de equações diferenciais são dadas pelas propriedades da carga e a temperatura (e massa de catalisador), no tempo zero.

Para cada condição de operação (conjunto de variáveis independentes x_μ), as respostas calculadas η são obtidas.

O modelo foi implementado computacionalmente a partir de uma rotina de cálculo das derivadas 4-1 (*function model_derivs*, em anexo item 9.2.3). Para cada condição experimental, o sistema de equações diferenciais ordinárias tipo valor inicial foram solucionadas pela rotina LSODA (PETZOLD e HINDMARSH, 1997).

Inicialmente implementou-se a solução utilizando um método de Runge-Kutta de 4ª ordem explícito com controle de passo, baseado em estimativa de erro. Entretanto, durante o procedimento de ajuste, valores espúrios dos parâmetros eram gerados, tornando o sistema de EDOs rígido. A solução foi utilizar um método que permitisse trabalhar com precisão maior e implícito quando necessário. Os métodos preditivo-corretivos, mesmo implementados de maneira explícita tem maior estabilidade e maior precisão que os métodos tipo Runge-Kutta. A rotina LSODA também permite a troca automática entre método implícito e explícito (PETZOLD, 1983).

Como a rotina LSODA estava disponível em linguagem FORTRAN, foi utilizado um tradutor FORTRAN-C desenvolvido pelo Bell-Labs (FELDMAN et al., 1995).

A função objetivo **funcChisq()** foi implementada computacionalmente em linguagem C. Consiste de uma “function” (subrotina) para cálculo das derivadas do sistema, incluindo os parâmetros de sensibilidade.

Arquivos de entrada foram gerados com os perfis experimentais de temperatura, e lidos por rotinas de entrada, anexas no item 9.2.13.

As respostas do modelo, para cada condição experimental, são funções dos parâmetros. A partir do modelo implementado, o procedimento de ajuste dos parâmetros consistiu da minimização da função objetivo. Descreve-se nos itens seguintes as implementações das funções objetivo, para o método de mínimos quadrados e para estimativa Bayesiana.

4.3 Cálculo das funções objetivo

O procedimento de ajuste consistiu da minimização de uma medida da diferença entre os valores calculados e os experimentais. Duas definições de função objetivo foram implementadas, uma de mínimos quadrados ponderados (equação 2-31, ou 2-22) e a outra, estimativa Bayesiana pelo critério de Box e Draper (equação 2-43). A função de mínimos quadrados se presta principalmente a dados de 1 ou mais respostas, e a função de Box e Draper, para dados multiresposta.

Assumindo-se que as covariâncias das diversas respostas (conversões) são de mesma ordem, reduz-se o problema a mínimos quadrados, função $S_{LS}(\theta)$, equação 2-21.

A implementação da função $S_{LS}(\theta)$ é direta, a partir da matriz dos valores experimentais $\mathbf{Y}$ e a matriz funções resposta $\mathbf{F}(\theta)$ (definições nas equações 2-17 e 2-18). No anexo 9.2.4 encontra-se listada a *function* **FunChisq()**, que implementa a equação 2-22.

O cálculo da função determinante de Box e Draper é mais complexo. Utilizou-se o procedimento proposto pro BATES e WATTS (1987), que é bastante vantajoso, uma vez que permite também o cálculo das derivadas e Hessiano sem problemas de estabilidade numérica e com o mínimo de operações.

Deseja-se calcular o determinante $|\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}|$ (equação 2-43). Promovendo-se uma decomposição QR da matriz $\mathbf{Z}$, obtém-se:

$$\mathbf{Z} = \overline{\mathbf{Q}} \cdot \overline{\mathbf{R}}$$

onde a matriz $\bar{\mathbf{Q}}$ é $N \times N$ e ortogonal e a matriz $\bar{\mathbf{R}}$ é $N \times K$ e triangular superior (onde N experimentos e K respostas).

Com a decomposição, o determinante pode ser calculado pelo produtório dos elementos da diagonal principal da matriz $\bar{\mathbf{R}}$:

$$|\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}| = \prod_{i=1}^K r_{i,i}^2 \quad 4-5$$

A implementação da função $|\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}|$ encontra-se anexa no item 9.2.5, na *function* **FuncBayes()**.

4.4 Cálculo das derivadas e Hessiano

O vetor das derivadas γ e a matriz hessiana Γ devem ser calculados para utilização de métodos de minimização baseados na aproximação quadrática da função objetivo.

Tanto para o caso da função mínimos quadrados ponderada, quanto para a função do determinante de Box & Draper, há a possibilidade de cálculo das funções a partir dos gradientes das respostas em relação aos parâmetros (definidos no item 2.6.3.2 – Cálculo dos parâmetros de sensibilidade). Geram-se equações diferenciais adicionais que descrevem a derivada, em relação ao tempo, da derivada da resposta em relação aos parâmetros, $\frac{d}{dt} \frac{\partial \eta_i}{\partial \theta_j}$ (no caso, da resposta i em relação ao parâmetro j). Tais equações devem ser resolvidas em conjunto com as equações do modelo (a exemplo das equações 4-1).

Conforme discutido anteriormente, vide equações 2-62 a 2-64 (aplicação da regra da cadeia para cálculo dos parâmetros de sensibilidade), são necessários os valores das derivadas das funções das EDOs em relação às respostas e aos parâmetros, respectivamente $\frac{\partial g_i}{\partial \eta_k}$ e $\frac{\partial g_i}{\partial \theta_j}$.

Para o modelo da equação 4-1, as equações das funções em relação às respostas são:

$$\begin{array}{ll}
\frac{\partial g_1}{\partial \eta_2} = k_5 & \frac{\partial g_2}{\partial \eta_4} = k_2 \\
\frac{\partial g_1}{\partial \eta_4} = k_3 & \frac{\partial g_3}{\partial \eta_3} = -k_4 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \eta_2} = -k_5 & \frac{\partial g_3}{\partial \eta_4} = k_1 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \eta_3} = k_4 & \frac{\partial g_4}{\partial \eta_4} = -k_1 - k_2 - k_3
\end{array} \quad 4-6$$

As equações das derivadas das funções em relação aos parâmetros, $\frac{\partial g_i}{\partial \theta_j}$, são:

$$\begin{array}{ll}
\frac{\partial g_1}{\partial \theta_3} = k_3 \eta_4 & \frac{\partial g_3}{\partial \theta_1} = k_1 \eta_4 \\
\frac{\partial g_1}{\partial \theta_5} = k_5 \eta_2 & \frac{\partial g_3}{\partial \theta_4} = -k_4 \eta_3 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \theta_2} = k_2 \eta_4 & \frac{\partial g_4}{\partial \theta_1} = -k_1 \eta_4 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \theta_4} = k_4 \eta_3 & \frac{\partial g_4}{\partial \theta_2} = -k_2 \eta_4 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \theta_5} = -k_5 \eta_2 & \frac{\partial g_4}{\partial \theta_3} = -k_3 \eta_4 \\
\frac{\partial g_1}{\partial \theta_8} = -\theta_8 k_3 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_8)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_4 & \frac{\partial g_3}{\partial \theta_6} = -\theta_6 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_6)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_4 \\
\frac{\partial g_1}{\partial \theta_{10}} = -\theta_{10} k_5 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_{10})^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_2 & \frac{\partial g_3}{\partial \theta_9} = +\theta_9 k_4 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_9)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_3 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \theta_7} = -\theta_7 k_2 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_7)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_4 & \frac{\partial g_4}{\partial \theta_6} = +\theta_6 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_7)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_4 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \theta_9} = -\theta_9 k_4 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_9)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_3 & \frac{\partial g_4}{\partial \theta_7} = +\theta_7 k_2 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_7)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_4 \\
\frac{\partial g_2}{\partial \theta_{10}} = +\theta_{10} k_5 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_{10})^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_2 & \frac{\partial g_4}{\partial \theta_8} = +\theta_8 k_3 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_8)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_4
\end{array} \quad 4-7$$

O conjunto de equações diferenciais em relação ao tempo, resultantes da aplicação de 4-6 e 4-7 em 2-62 foram implantados, em conjunto com as equações do modelo (equações 4-1), na subrotina **model_derivs()**.

Solucionando-se o conjunto de equações diferenciais obtém-se, para o modelo, as respostas e os parâmetros de sensibilidade, de cada resposta em relação a cada parâmetro. O passo seguinte é calcular a derivada da função objetivo em relação aos parâmetros.

Para a função $S_{LS}(\theta)$, o cálculo do gradiente e Hessiano decorrem diretamente da aplicação da derivada na função objetivo, conforme equação 2-52. Para o Hessiano, assume-se usualmente que ϵ_μ é pequeno, e os parâmetros de sensibilidade de segunda ordem, desprezados. Procurou-se também ao longo do desenvolvimento do trabalho a implementação dos parâmetros de sensibilidade de segunda ordem, entretanto, o ganho foi pequeno em termos de convergência, para o esforço computacional adicional. A implementação do cálculo do gradiente para a função mínimos quadrados encontra-se listada em anexo, item 9.2.6.

Para a função $[\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}]$, o cálculo do vetor das derivadas γ e a matriz hessiana Γ não decorre diretamente da aplicação da definição. O método de BATES e WATTS (1985) foi implementado. Partindo-se dos valores calculados da decomposição QR da matriz (equação 4-4) definem-se as matrizes $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{R}$, onde a primeira matriz consiste das primeiras K colunas de $\bar{\mathbf{Q}}$ e a segunda, as primeiras K linhas de $\bar{\mathbf{R}}$.

Definindo-se então a matriz $\bar{\mathbf{W}}_p$, onde:

$$\bar{\mathbf{W}}_p = \bar{\mathbf{Q}}^T \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \theta_p} \mathbf{R}^{-1} \quad 4-8$$

A matriz da derivada da matriz $\mathbf{Z}$ em relação ao parâmetro θ_p , $\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \theta_p}$, é, na verdade, $-\frac{\partial \mathbf{F}(\theta)}{\partial \theta_p}$ (negativo da matriz dos parâmetros de sensibilidade em relação ao parâmetro θ_p das respostas para os diversos casos), uma vez que $\mathbf{Z} = \mathbf{Y} - \mathbf{F}(\theta)$.

A partir da qual calculam-se os parâmetros φ_p e $\varphi_{p,q}$, onde:

$$\varphi_p = \sum_{k=1}^K [\bar{\mathbf{W}}_p]_{k,k} \quad 4-9$$

E ainda,

$$\varphi_{p,q} = -\sum_{j=1}^K \sum_{k=1}^K [\bar{\mathbf{W}}_p]_{j,k} [\bar{\mathbf{W}}_q]_{j,k} + \sum_{k=1}^K \sum_{j=K+1}^N [\bar{\mathbf{W}}_p]_{j,k} [\bar{\mathbf{W}}_q]_{j,k} \quad 4-10$$

Os parâmetros φ_p e $\varphi_{p,q}$ podem ser então utilizados para calcular γ e Γ . Os elementos do vetor gradiente são expressos por:

$$\gamma_p = 2|\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}| \varphi_p \quad 4-11$$

E os elementos da matriz Hessiana aproximada, por:

$$\Gamma_{p,q} = 2|\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}| (\varphi_{p,q} + 2\varphi_p \varphi_q) \quad 4-12$$

A implementação do cálculo do gradiente e Hessiano para o determinante de Box e Draper encontra-se listada no anexo 9.2.7.

4.5 Ajuste dos parâmetros do modelo aos dados experimentais

Após a implementação da função objetivo (mínimos quadrados ou determinante de Box e Draper), como uma função dos parâmetros θ , um procedimento de minimização deve ser empregado para estimativa dos parâmetros.

Os métodos de busca direta, sem cálculo do gradiente, podem ser implementados diretamente. Com o cálculo adicional dos gradientes e do Hessiano, é possível aplicar métodos de otimização do tipo Newton, de convergência local, mais rápidos.

Métodos representativos de busca direta e um método estado da arte de minimização utilizando gradiente foram implementados. O objetivo foi determinar qual método poderia ser utilizado com maior segurança, quando da comparação de diversos modelos reacionais, evitando-se o procedimento tedioso de testar diversas aproximações até obter um mínimo razoável. Em função disso, também foi testado o método *simplex* com *simulated annealing*, que apresenta propriedades de convergência global.

4.5.1 Métodos de busca direta

Como métodos de busca direta foram implementados um método de busca aleatória, simplificado, e o método do *simplex* de Nelder & Mead (PRESS et al., 1992). Ainda, o método de *simulated annealing* (adaptado para otimização em espaços contínuos a partir do *simplex*), (PRESS e TEUKOLSKY, 1991).

Implementações mais sofisticadas do método de busca aleatória e principalmente o *simulated annealing* vem sendo consideradas alternativas promissoras.

4.5.1.1 Busca aleatória

O método de busca aleatória foi implementado conforme apresentado por BELOHLAV et al. (1997). No método, a partir da primeira aproximação, são gerados uma série de pontos randômicos, a partir de um gerador de números aleatórios ($rand[-1,1]$), entre 1 e -1 , e um fator λ , conforme a equação 4-13. O valor de λ define o intervalo de busca randômica.

$$\theta_i^{teste} = \theta_i + (1 + rand[-1,1] \times \lambda) \quad 4-13$$

Os valores novos dos parâmetros são então testados, e um novo vetor θ ótimo definido, se o valor da função for menor. O procedimento segue, com um mesmo valor de λ , até um número máximo de tentativas sem melhora, quando o fator é diminuído, decrescendo o intervalo de busca aleatória.

Para um intervalo inicial razoável, e um número grande de tentativas de cálculo da função, diversos autores conseguiram bons resultados (LUUS e JAAKOLA, 1973; BELOHLAV et al., 1997). Implementações mais avançadas do método foram desenvolvidas (SALCEDO et al., 1990). Ainda, foi proposta a incorporação de busca orientada por gradiente na otimização com busca aleatória, tornando a solução do problema mais rápida (LUUS e BRENEK, 1989).

A implementação do método na subrotina **randsearch()** encontra-se em anexo, item 9.2.10.

O modelo considerado no primeiro capítulo foi ajustado empregando-se a *function* **randsearch()**. Os resultados são apresentados na Figura 4-2. Apenas os valores dos parâmetros que resultaram efetivamente na diminuição de $S_{LS}(\theta)$ são apresentados no gráfico. Empregou-se $\lambda=1$, e um número de intervalos de compressão máximo de 200. A aproximação inicial foi de -4 para θ_1 a θ_5 e 1 para θ_6 a θ_{10} .

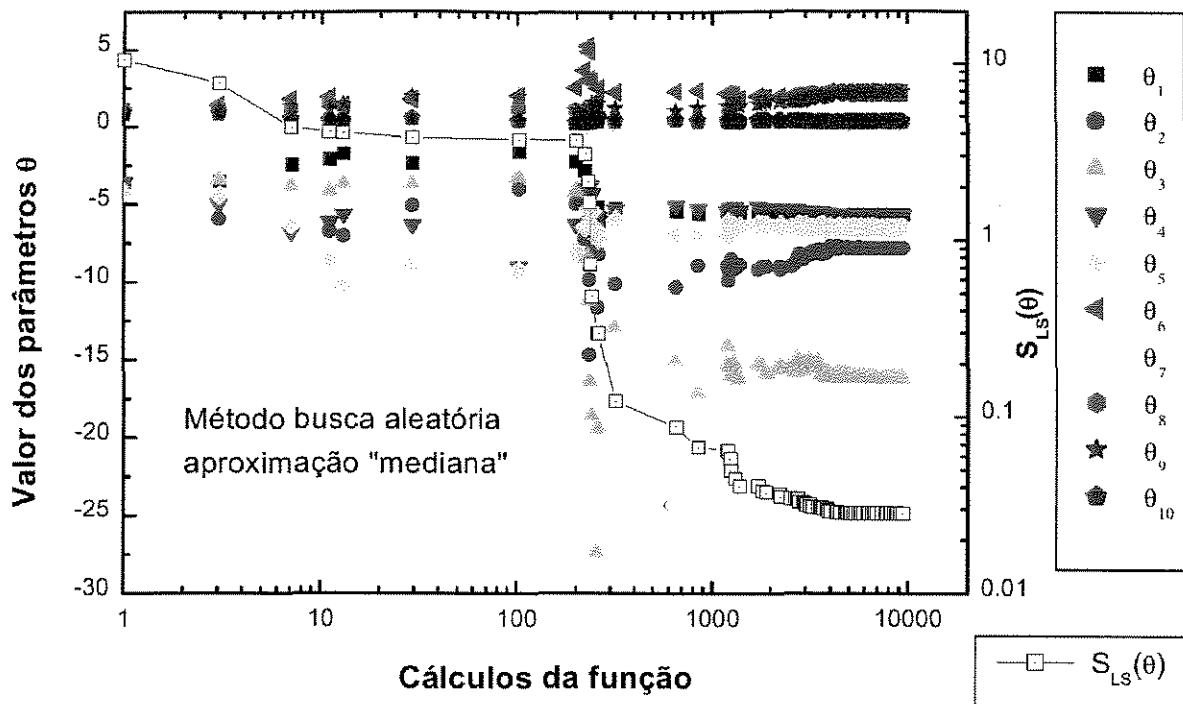


Figura 4-2 – Convergência dos parâmetros e da função mínimos quadrados empregando-se o método de busca aleatória.

Observa-se o número bastante grande de cálculos da função $S_{LS}(\theta)$ empregados (10000). A amplitude do valor da função foi grande, de 10,5 até $2,834 \times 10^{-2}$. A maior queda do valor da função $S_{LS}(\theta)$ foi entre 200 e 1000 cálculos da função.

4.5.1.2 Simplex de Nelder e Mead

O método *simplex* de Nelder e Mead foi previamente discutido na revisão bibliográfica (conforme item 2.6.2.1). O método consiste do movimento de uma forma geométrica (*simplex*) resultante das aproximações iniciais, na direção do menor valor de função.

Empregou-se a implementação de PRESS e TEUKOLSKY (1991), alterada para o presente caso. As rotinas **amotsa()** e **amebsa()** encontram-se anexas (item 9.2.11). É a mesma rotina do método do *simplex* com *simulated annealing*, empregando-se entretanto “temperatura” nula de *annealing*.

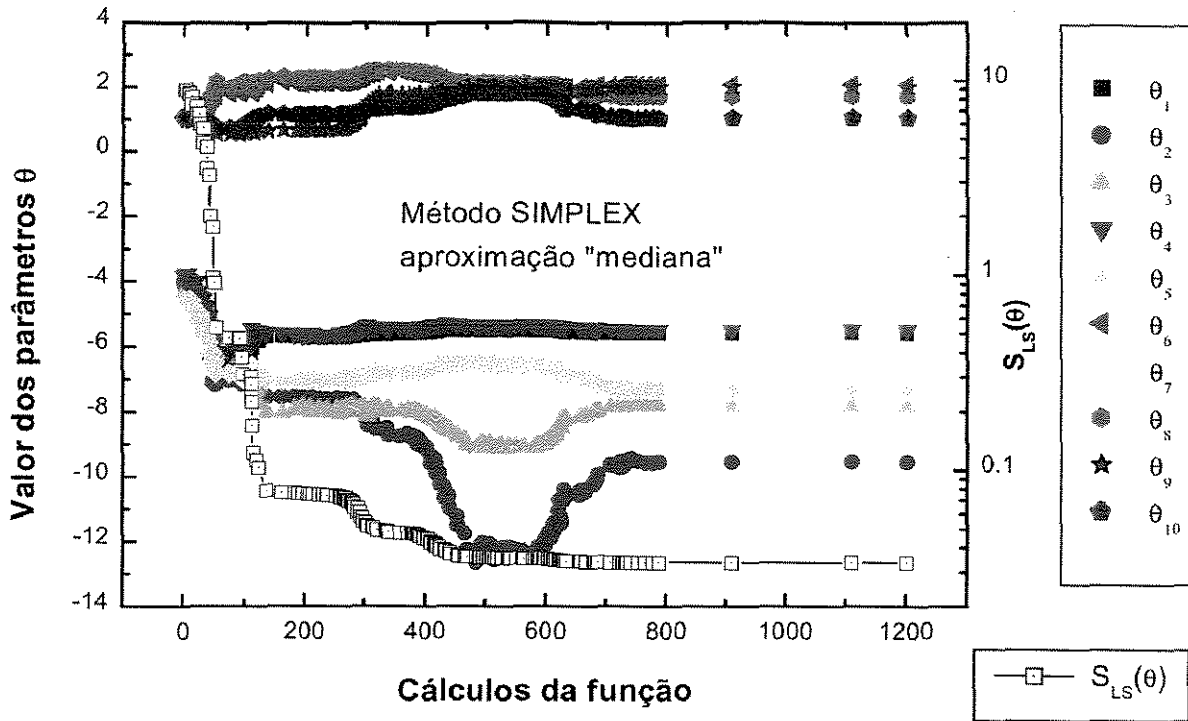


Figura 4-3 – Convergência dos parâmetros e da função mínimos quadrados empregando-se o método do *simplex*.

Observa-se que a faixa de variação dos valores dos parâmetros, no método do *simplex*, é menor do que a do método de busca aleatória, e os valores de alguns parâmetros obtidos são semelhantes. Alcançou-se convergência com cerca de 1200 cálculos de função. Observa-se a existência de diversos “patamares” de menor taxa de diminuição da função, onde há pouca variação dos parâmetros, evidenciando a existência de mínimos locais.

4.5.1.3 Simplex com “*simulated annealing*”

A implementação do *simplex* com *simulated annealing* foi efetuada com base na proposta e código de PRESS e TEUKOLSKY (1991). No referido método, os valores dos parâmetros do estado atual do *simplex* são adicionados de uma perturbação aleatória, e os valores calculados a cada passo (reflexão) do *simplex* são diminuídos de uma perturbação aleatória. Tais perturbações são função de uma “temperatura” de *annealing*, T_{SA} . A perturbação adicionada ou diminuída aos valores atuais e à cada nova estimativa do *simplex* é função de T_{SA} , segundo, respectivamente, as equações 4-14 e 4-15:

$$S_{LS}(\theta)^{("corrigido")} = S_{LS}(\theta)^{(atual)} + T_{SA} \ln(rand[0,1]) \quad 4-14$$

$$S_{LS}(\theta)^{(novo)} = S_{LS}(\theta)^{(calc)} - T_{SA} \ln(rand[0,1]) \quad 4-15$$

A adição da perturbação garante um movimento aleatório do *simplex*, o que o permite escapar de mínimos locais. Após um determinado número de passos do *simplex*, T_{SA} é diminuída, e o *simplex* reiniciado. À medida em que T_{SA} tende à zero, o método tende ao *simplex* normal, até a convergência.

Para implementação do método devem ser definidos:

- $P+1$ aproximações iniciais do *simplex*
- a “temperatura” T_{SA} inicial
- o número de passos do *simplex* a cada diminuição de “temperatura”
- o esquema de diminuição da “temperatura”

As $P+1$ aproximações iniciais (estado inicial) do *simplex* foram obtidas com perturbação aleatória (da ordem de 10% acima e abaixo) dos valores de aproximação iniciais.

CARDOSO et al. (1996) citaram correlação para obter o valor inicial, a partir de uma grandeza definida como razão de aceitação, usualmente mantida em 95%, e a temperatura de *annealing* ajustada até a obtenção do parâmetro, em um procedimento iterativo de geração de um universo de passos, contagem dos passos “efetivos” e não-efetivos, e a medida do aumento médio na função nos passos não-efetivos. MAIER e WHITING (1998) sugeriram procedimento semelhante.

Na prática, verificou-se que valores muito elevados de T_{SA} levaram a valores espúrios da função. Procurou-se valores que permitissem um grau elevado de aleatoriedade, sem “perda” excessiva da direção do *simplex*. Valores da faixa de $0,25 S_{LS}(\theta)$ a $0,5 S_{LS}(\theta)$ para a função mínimos quadrados, e valores da ordem de 1 para o determinante $|\mathbf{Z}^T \mathbf{Z}|$ de BOX e DRAPER (1965) foram empregados com sucesso.

O número de passos do *simplex* a cada diminuição de temperatura usualmente empregado foi de $100 \times P$, onde P é o número de parâmetros do modelo, conforme sugestão de CARDOSO et al. (1996).

PRESS e TEUKOLSKY (1991) sugerem diversos esquemas para a diminuição da temperatura, num dos quais, dito exponencial, uma constante menor que 1 era multiplicada para obter a diminuição da “temperatura”. Entretanto, o esquema de diminuição de “temperatura” de

Aarts e van Laarhoven (DEKKERS e AARTS, 1991), equação 4-15 , mostrou-se superior ao esquema exponencial, sendo o escolhido.

$$T_{SA}^{(j+1)} = \frac{T_{SA}^{(j)}}{1 + \frac{T_{SA}^{(j)} \ln(1 + \delta)}{3\sigma}} \quad 4-16$$

O índice j refere-se à iteração atual, e σ é o desvio-padrão de todas as configurações na corrente temperatura. O parâmetro δ controla a taxa de resfriamento até o equilíbrio. Valores de δ pequenos (<1) produzem convergência demorada, e valores grandes (>1) tendem a produzir convergência rápida, para mínimos locais. Adotou-se o valor de 1 no presente trabalho (salvo definição em contrário).

A implementação do método foi efetuada com as rotinas **amotsa()** e **amebsa()**, já referidas anteriormente. O esquema de diminuição da “temperatura” foi implementado no programa principal (**main()**).

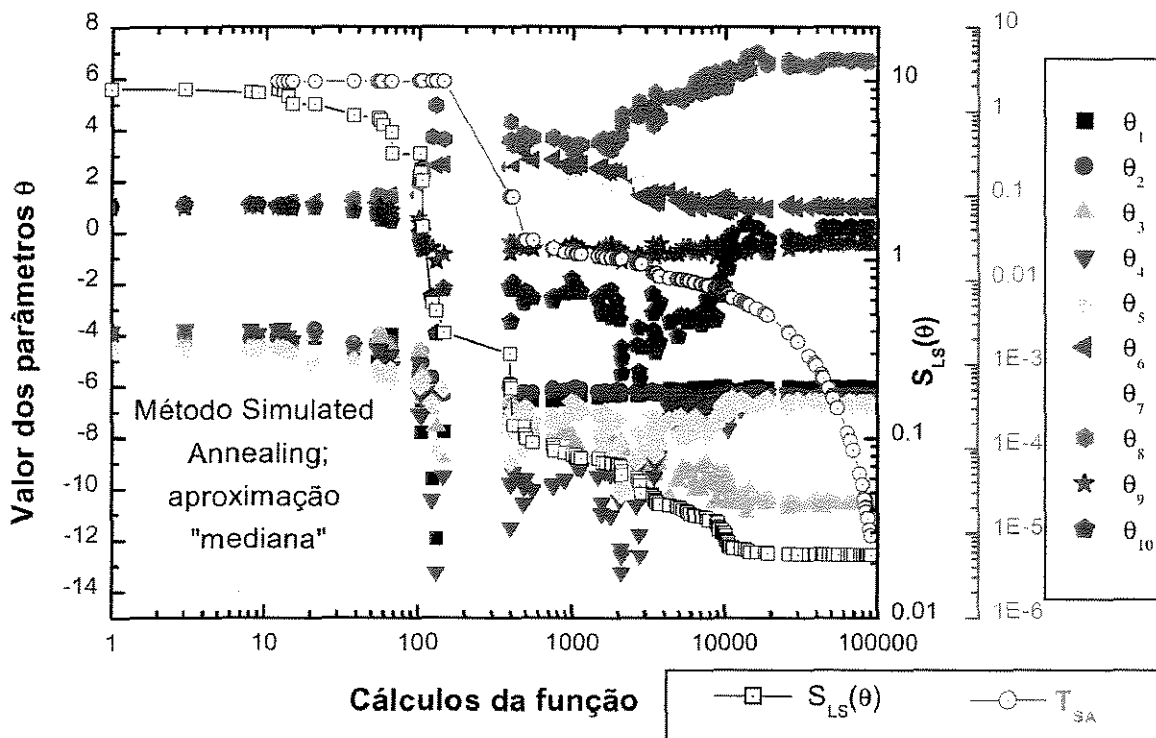


Figura 4-4 – Convergência dos parâmetros e da função mínimos quadrados empregando-se o método de *simulated annealing*.

O perfil de ajuste dos parâmetros do modelo das equações 4-1 pelo método de *simulated annealing* é apresentado na Figura 4-4. Apenas os cálculos da função que resultaram efetivamente em minimização da função foram apresentados. Os parâmetros do método de ajuste

foram: $\delta=0,1$; “temperatura” inicial de $0,25 S_{LS}(\theta)$ (valor inicial) e $20 \times P$ passos (200 iterações por etapa de diminuição da temperatura).

Observa-se o grande número de cálculos de função, até 100000. A partir dos 10000 cálculos de função, a diminuição do valor da função objetivo é bastante pequena. Observa-se queda mais acentuada do perfil da “temperatura” T_{SA} a partir das 10000 iterações, uma vez que se chegou a um mínimo, as diferenças entre os valores do *simplex* diminuíram, diminuindo o desvio padrão σ . Com o desvio-padrão menor, diminui mais rapidamente a “temperatura” de annealing, conforme equação 4-16.

Observa-se a inexistência de diversos “patamares” anteriores, de menor taxa de diminuição da função, evidenciando a capacidade do método de escapar de mínimos locais.

4.5.2 Método envolvendo gradiente

Os métodos referidos anteriormente, na seção 4.5.1, são de busca direta, i.e, não empregam cálculo do vetor gradiente γ e matriz Hessiana Γ para o procedimento de minimização.

Os métodos envolvendo gradiente partem da expansão da função em uma série de Taylor (equação 2-48), truncada na segunda ordem, resultando em 2-49. Os métodos variam quanto à implementação – conforme discutido no item 2.6.2.2 – Métodos envolvendo cálculo do gradiente. A diferença principal entre os métodos consiste principalmente no esquema de escolha do escalar λ e da matriz $\mathbf{R}$ (equação 2-51. No método de Newton, utiliza-se o inverso do Hessiano; no método do *steepest descent*, utiliza-se a matriz identidade.

Outras variações ocorrem na forma do cálculo do hessiano. O emprego do método de Newton usando um hessiano simplificado (conforme item 4.4) caracteriza o método de Gauss-Newton. Arranjos ou alterações no hessiano, a fim de garantir que a matriz seja positiva e definida, e o passo resulte em minimização, são usuais, conforme o compromisso de Levenberg-Marquadt. Existe também a possibilidade de utilização de um procedimento de cálculo do Hessiano a partir de gradientes sucessivos, como o método de Davidon-Fletcher-Powell (PRESS et al., 1992).

Outras implementações mais recentes visam alterações como região de confiança para a convergência (GAY, 1983).

Inicialmente foram implementadas rotinas com cálculo do hessiano a partir de gradientes sucessivos (Davidon-Fletcher-Powell, ou DFP; DENNIS e MORÉ, 1977). Verificou-se que o número de cálculos de função utilizando o cálculo do Hessiano por DFP era sensivelmente maior que empregando-se o Hessiano simplificado.

O procedimento de cálculo do gradiente mostrou-se bastante importante para a convergência e a velocidade do método. Implementou-se o cálculo do gradiente conforme o item 4.4, ou a partir do cálculo numérico por diferenças finitas, conforme equações 2-60 e 2-61. Verificou-se um tempo de cálculo computacional significativamente maior com o cálculo do gradiente por diferenças finitas, em função da necessidade de $2 \times P$ cálculos de função (N vezes solução de sistema com K EDOs), contra o método do parâmetro de sensibilidade, com a necessidade de apenas uma função – mas com um número maior de equações diferenciais, (N vezes solução de EDO com $K + K \times P$ equações).

Ainda, a questão da precisão no cálculo do gradiente deve ser ressaltada. Na implementação por diferenças finitas, existe a preocupação a respeito do erro em função da precisão do cálculo computacional. Na resolução do sistemas de EDOs, a imprecisão é ainda maior – uma vez que o cálculo das EDOs está associado a um erro, sensível às condições iniciais, obtém-se informação no gradiente diversa da que seria obtida sem erro na integração. Pelo método da regra da cadeia (derivada “analítica”) a precisão do gradiente é igual à precisão do cálculo das EDOs.

Para implementação, procurou-se uma rotina robusta, que permitisse a convergência mesmo com aproximações pouco favoráveis, e que tivesse correção do hessiano do tipo Levenberg-Marquardt.

Empregou-se a rotina de domínio público *mnh* (GAY, 1983), para minimização sem restrição, usando uma abordagem de região de confiança. Também foram implementadas e testadas as funções com cálculo de hessiano com gradientes sucessivos (DFP), conforme comentário anterior.

Utilizou-se uma subrotina para chamada da função *mnh*, traduzida da linguagem FORTRAN para C, (conforme capítulo 4.2). A função de chamada, *dsmgmin()* encontra-se anexa no item 9.2.12. A rotina permite o controle do algoritmo por meio de parâmetros de chamada.

A rotina **mnh**, de otimização para ajuste dos parâmetros do modelo considerado (equação 4-1), foi utilizada com a mesma aproximação do método anterior (aproximação inicial foi de -4 para θ_1 a θ_5 e 1 para θ_6 a θ_{10}). A Figura 4-5 apresenta o perfil de convergência dos parâmetros e do valor da função $S_{LS}(\theta)$.

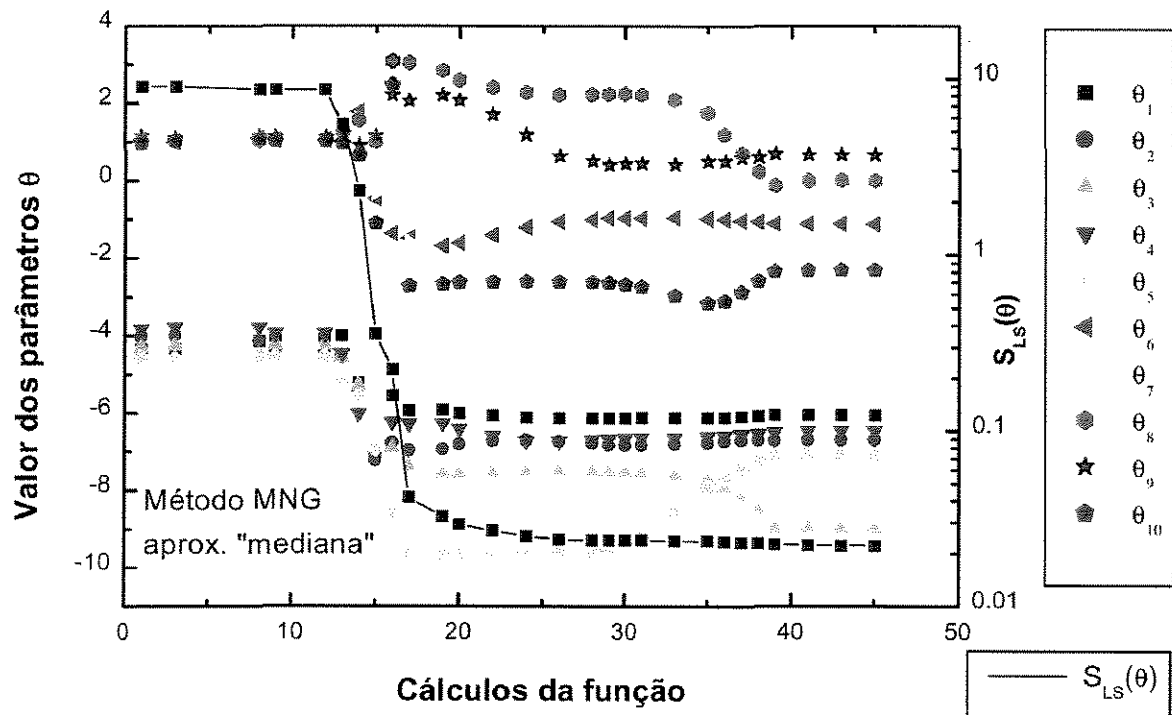


Figura 4-5 – Convergência dos parâmetros e da função mínimos quadrados empregando-se método do tipo Newton (rotina mnh).

Observa-se o pequeno número (45) de cálculos da função empregados, com queda da função $S_{LS}(\theta)$ de 10,5 até 2,23e-2. O efeito maior de queda ocorreu entre 10 e 20 cálculos de função, após o qual a diminuição na função foi pequena.

4.6 Comparação dos resultados empregando os diversos métodos de ajuste

Além dos resultados apresentados anteriormente nas discussões das implementações dos métodos de otimização (item 4.5), empregando aproximação considerada “mediana”, diversos outros conjuntos de valores iniciais foram testados para ressaltar as diferenças, vantagens e desvantagens de cada método. Na Tabela 4-2, são listadas as diversas aproximações iniciais dos parâmetros consideradas.

Tabela 4-2 – Aproximações iniciais para ajuste de parâmetros de modelo preliminar empregando diversos métodos de ajuste

Aproximação	“Ruim”	“Mediana”	“Boa”
θ_1 a θ_5	-1,5	-4	-7
θ_6 a θ_{10}	1	1	2

Na Figura 4-6 são apresentados os ajustes (para o modelo da equação 4-1) utilizando os métodos de busca aleatória, *simplex* e Newton (rotina **mnh**). Observa-se que o método do *simplex* forneceu o pior ajuste, seguido pelo método de Newton modificado. O procedimento que melhor permitiu escapar dos mínimos locais foi o método de busca aleatória, embora para valores de função maiores que os obtidos com aproximação “mediana” ou “boa”. O caráter aleatório do método permite ir a direções diversas ao do decréscimo local da função, e assim escapar dos mínimos locais. Na rotina **mnh** o número de cálculos da função, para convergência, foi muito menor (50 cálculos de função e gradiente) do que o método do *simplex* (1000 cálculos de função) ou a implementação do método de busca aleatória (7000 cálculos de função).

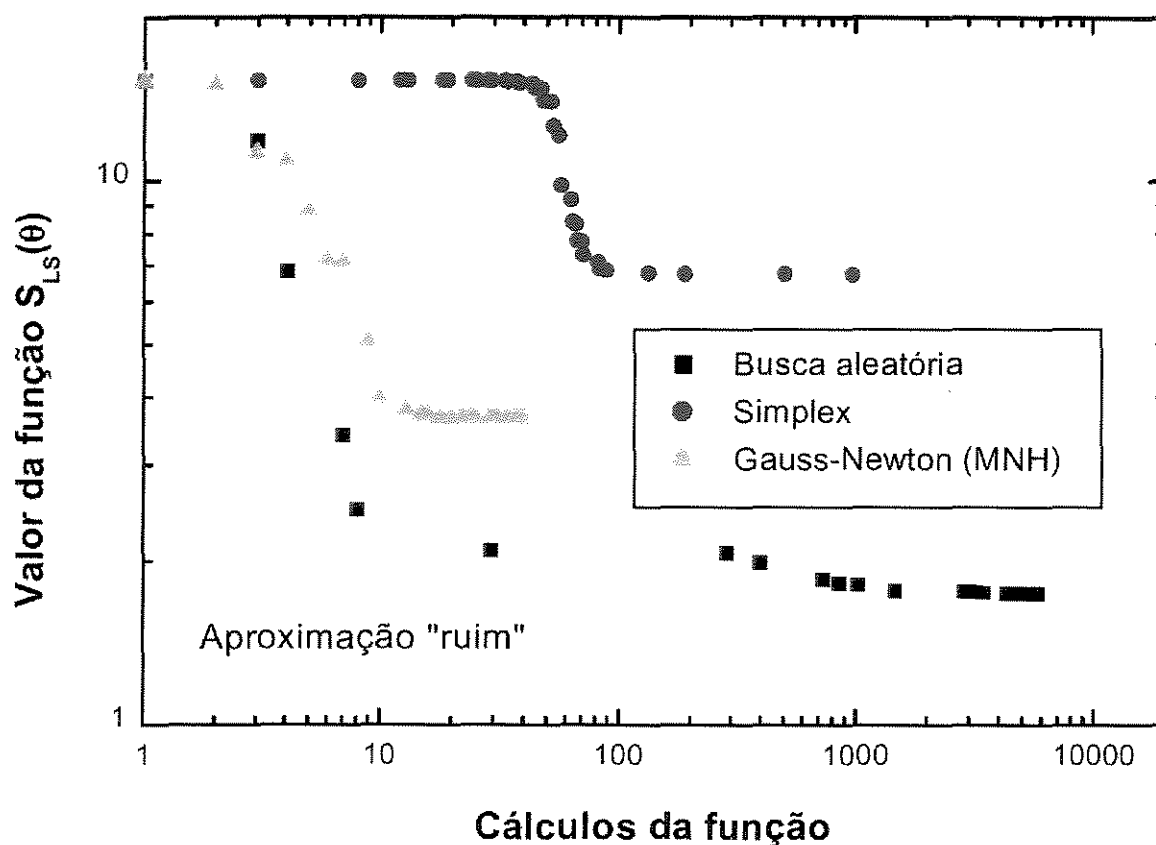


Figura 4-6 – Comparação de diversos métodos de otimização para minimização da função mínimos quadrados, aproximação ruim

Para a aproximação mediana, a implementação utilizada do método de Newton, bastante robusta, permitiu chegar a um mínimo mesmo com aproximação “mediana”. O método do *simplex* e a busca aleatória chegaram a valores maiores (piores) de função, com número de cálculos de $S_{LS}(\theta)$ cerca de respectivamente 10 e 1000 vezes maior.

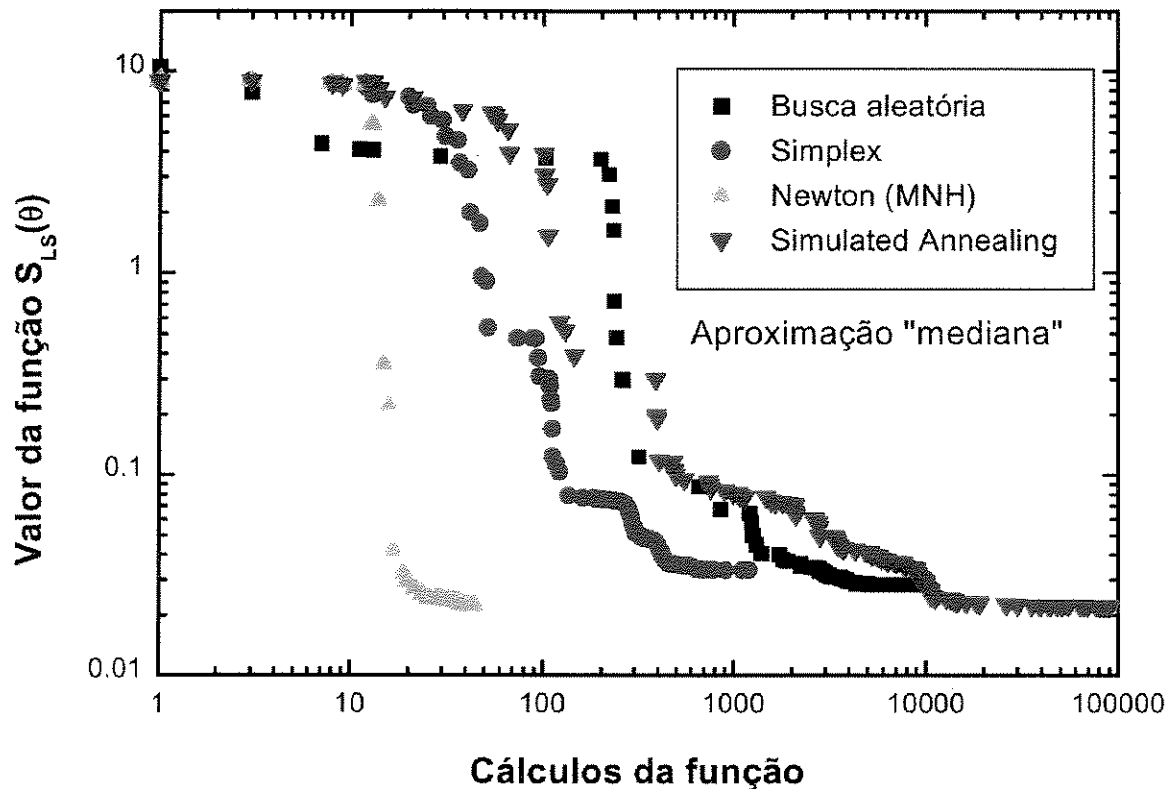


Figura 4-7 - Comparação de diversos métodos de otimização para minimização da função mínimos quadrados, aproximação “mediana”

O método do *simulated annealing*, embora necessitando um número de cálculo de funções maior, permitiu escapar dos mínimos locais encontrados pelo método do *simplex* e busca aleatória, e chegar a um valor de função menor que o obtido pelo ajuste empregando a rotina **mnh**, conforme a Tabela 4-3.

A Tabela 4-3 apresenta os valores de parâmetros obtidos. Observa-se a semelhança entre alguns dos parâmetros obtidos pela rotina **mnh** e os obtidos pelo *simulated annealing* (salvo diferenças de sinal para os parâmetros θ_6 a θ_{10} , que não são diversos, uma vez que trabalha-se no modelo com a raiz do quadrado destes, conforme equação 4-2). Da mesma forma, alguns dos parâmetros alcançados por busca aleatória são semelhantes aos parâmetros alcançados pelo *simplex*.

Tabela 4-3 - Comparação entre os valores dos parâmetros ajustados por diversos métodos e taxa relativa à Tbase, para a aproximação “mediana”

Parâmetro	mnh	<i>Simulated Anneal</i>	<i>Simplex</i>	Busca aleat.
Valor da função	2,23256e-02	2,23053e-02	3,35300e-02	2,83449e-02
θ_1	-6,05E+00	-6,00E+00	-5,59E+00	-5,65E+00
θ_2	-6,68E+00	-6,65E+00	-9,56E+00	-7,77E+00
θ_3	-8,96E+00	-1,05E+01	-7,82E+00	-1,61E+01
θ_4	-6,44E+00	-6,29E+00	-5,49E+00	-5,64E+00
θ_5	-7,07E+00	-6,69E+00	-7,32E+00	-6,46E+00
θ_6	-1,11E+00	1,01E+00	2,06E+00	2,20E+00
θ_7	-3,47E+00	3,17E+00	-4,75E-01	1,43E-01
θ_8	5,26E-04	6,68E+00	1,70E+00	3,69E-01
θ_9	6,57E-01	-4,08E-01	1,99E+00	2,28E+00
θ_{10}	-2,31E+00	1,91E-01	1,03E+00	3,64E-01
coef. adimensionais, em relacao à Tbase e k_1	(r1 ajustado por mnh)			
k_1	1,0000 (base)	1,0511	1,5759	1,4904
k_2	0,5310	0,5501	0,0298	0,1796
k_3	0,0547	0,0114	0,1704	0,00004
k_4	0,6755	0,7889	1,7553	1,5114
k_5	0,3617	0,5258	0,2819	0,6638

Também foram comparados os coeficientes das taxas de equação k_i , adimensionalizados pela taxa obtida para k_1 por **mnh**, para a temperatura base. Para o ajuste por *simulated annealing* e **mnh**, os maiores coeficientes de taxa referem-se à reação r1 (conversão de RV a gasóleo), seguida pela reação r4, r2, r5 e r3.

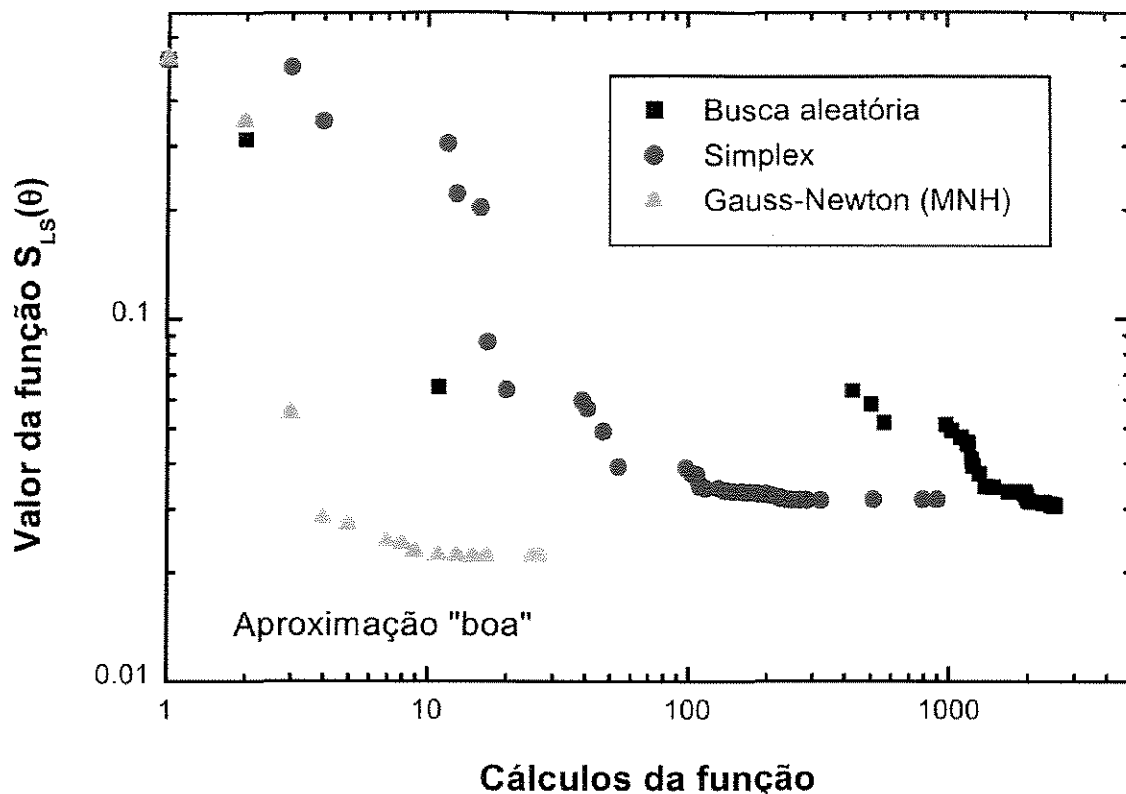


Figura 4-8 - Comparação de diversos métodos de otimização para minimização da função mínimos quadrados, aproximação “boa”

Para a aproximação “boa”, o ajuste por **mnh** necessitou um número de cálculos de função para convergência ainda menor (30), e o método do simplex convergiu para mínimo local, bem como o método de busca aleatória (embora valores melhores pudessem ser alcançados com parâmetros diversos do método).

De um modo geral, verifica-se que a aproximações boas, o método de **mnh** apresenta melhores propriedades de convergência, embora resulte em mínimos locais quando a aproximação é ruim. A natureza do método de busca aleatória permite escapar de mínimos locais. O método do *simulated annealing*, por sua vez, permitiu alcançar o menor valor de função, escapando dos mínimos locais, mas a um custo computacional mais elevado.

As mesmas conclusões foram alcançadas trabalhando-se com outros modelos e implementações diversas dos métodos de ajuste, e concordam com os resultados apresentados na literatura.

5 Desenvolvimento de método de otimização para ajuste

A partir dos resultados apresentados no capítulo 4, pode-se dizer que:

- Nenhum dos métodos garante convergência a mínimo global, salvo o método de simulated annealing, a um tempo infinito (como provam DEKKERS e AARTS, 1989).
- A convergência dos métodos depende fortemente da aproximação inicial.
- Os métodos baseados em gradiente são usualmente mais rápidos.
- A comparação entre diversos modelos reacionais fica dificultada em função da incerteza no procedimento de otimização. A rigor não se pode afirmar se um modelo cinético ajustou os dados melhor do que outro (baseado no valor da função objetivo) pois foi realmente mais representativo, ou o procedimento de minimização falhou na obtenção do conjunto de parâmetros, encontrando mínimo local.

Uma vez que os métodos usuais de otimização considerados anteriormente não forneceram resultados satisfatórios, buscou-se uma forma de, ao menos, aumentar a confiança no procedimento de ajuste: obter, se não um mínimo global, um valor próximo.

5.1 Conceito

Segundo SALCEDO (1990) por muitos anos, a análise da eficiência de rotinas de otimização estava ligada à capacidade de alcançar o mínimo com a precisão desejada, com o mínimo de cálculo de funções envolvidas. Atualmente, com a disponibilidade de maior capacidade de cálculo computacional, maior atenção vem sendo dada à robustez do método, i.e., a capacidade de fugir dos mínimos locais e alcançar o mínimo partindo mesmo de aproximações ruins.

Os mesmos autores citam o procedimento usualmente empregado em ajuste de parâmetros: usando as rotinas de otimização com diversos valores de parâmetros iniciais, e o emprego de diversas rotinas no mesmo problema. Após diversas tentativas, o melhor resultado é considerado ótimo global. Tal procedimento pode ser diversas vezes frustrante e levar a erros,

uma vez que o ótimo global pode ter escapado da detecção. PRESS et al. (1992) ressaltam que o emprego de técnicas de otimização baseados em gradiente leva quase sempre a mínimos locais.

Diversos autores (a exemplo de DEKKERS e AARTS, 1991; LUSS e BRENEK, 1989; SALCEDO et al., 1990; PARK e FROMENT, 1998;) consideram que um procedimento para escapar de ótimos locais é forçar movimentos em direção diversa à do ótimo. Exemplos são os métodos de busca aleatória e *simulated annealing*.

DEKKERS e AARTS (1991) classificaram os métodos de minimização global em dois grupos – os métodos de duas fases e os métodos de *simulated annealing*. Nos métodos de duas fases, a busca de um mínimo global é dividida em dois passos – primeiro, um número de pontos é gerado aleatoriamente. Para cada um desses pontos, um mínimo local é detectado, i. e., para cada ponto, o mínimo local é determinado por um procedimento de busca local, e cada mínimo local encontrado é considerado um candidato a mínimo global. Já os métodos baseados em *simulated annealing* aplicam um mecanismo probabilístico que possibilita aos mecanismos de busca escapar dos mínimos locais.

Exemplo de método de duas fases é o método de PARK e FROMENT (1998) para a obtenção de parâmetros cinéticos – um algoritmo genético gera uma série de aproximações, a cada iteração, que são otimizadas por um método de busca local (Levenberg-Marquardt).

O método do *simulated annealing*, conforme a implementação utilizada no presente trabalho necessita de um número elevado de cálculos de função, ao contrário dos métodos de busca direta. O método necessita de um número grande de cálculos de função para achar a direção do mínimo, e cálculos adicionais de função para escapar em direção a um outro mínimo.

Trabalhou-se com o seguinte conceito: seria possível diminuir o número necessário de cálculos de função, acelerando-se a busca de mínimo, mesmo local, e permitindo ao método *simulated annealing* utilizar os cálculos de função para escapar deste? Tal procedimento seria um híbrido entre os métodos de duas fases e o *simulated annealing*, ou considerado um método de duas fases com a etapa de geração de números aleatórios “melhorada”, uma vez que se utiliza um método de movimento aleatório mas com tendência a um mínimo (*simulated annealing*).

5.2 Implementação

Conforme discutido no item 5.1, o método alternativo concebido, em linhas gerais, seria descrito por:

- Etapa de busca por *simulated annealing*
- Aceleração da busca utilizando método de busca local
- Utilização do ponto encontrado como uma aproximação do *simulated annealing*

A possibilidade considerada foi utilizar o método de busca local a cada etapa de diminuição de temperatura do *simulated annealing*. A Figura 5-1 apresenta o esquema de minimização híbrido, baseado nas iterações do método de *simulated annealing* seguido de um método de minimização local. Utilizou-se a rotina MNH como método de minimização local, em função de suas características (GAY, 1983).

O número de passos (cálculos da função objetivo) a cada etapa do *simulated annealing* foi definido como $100 \times P$, onde P é o número de parâmetros do modelo. A temperatura inicialmente considerada foi de 0,25, suficiente para escapar de mínimos locais, sem levar à degeneração dos modelos testados.

A temperatura final do *simplex*, a partir da qual era considerada zero, foi igual à 10^{-6} vezes o valor da melhor estimativa da função. A precisão para finalização do procedimento (tolerância requerida do *simplex*) foi ajustada de modo a continuar a minimização até a temperatura zero de *annealing*.

Detalhes adicionais sobre as implementações do método do *simplex/simulated annealing* e da rotina MNH foram descritos anteriormente, nos itens 4.5.1.3 e 4.5.2

O procedimento foi implementado computacionalmente em linguagem C, no programa principal (**main()**), anexo no item 9.2.2.

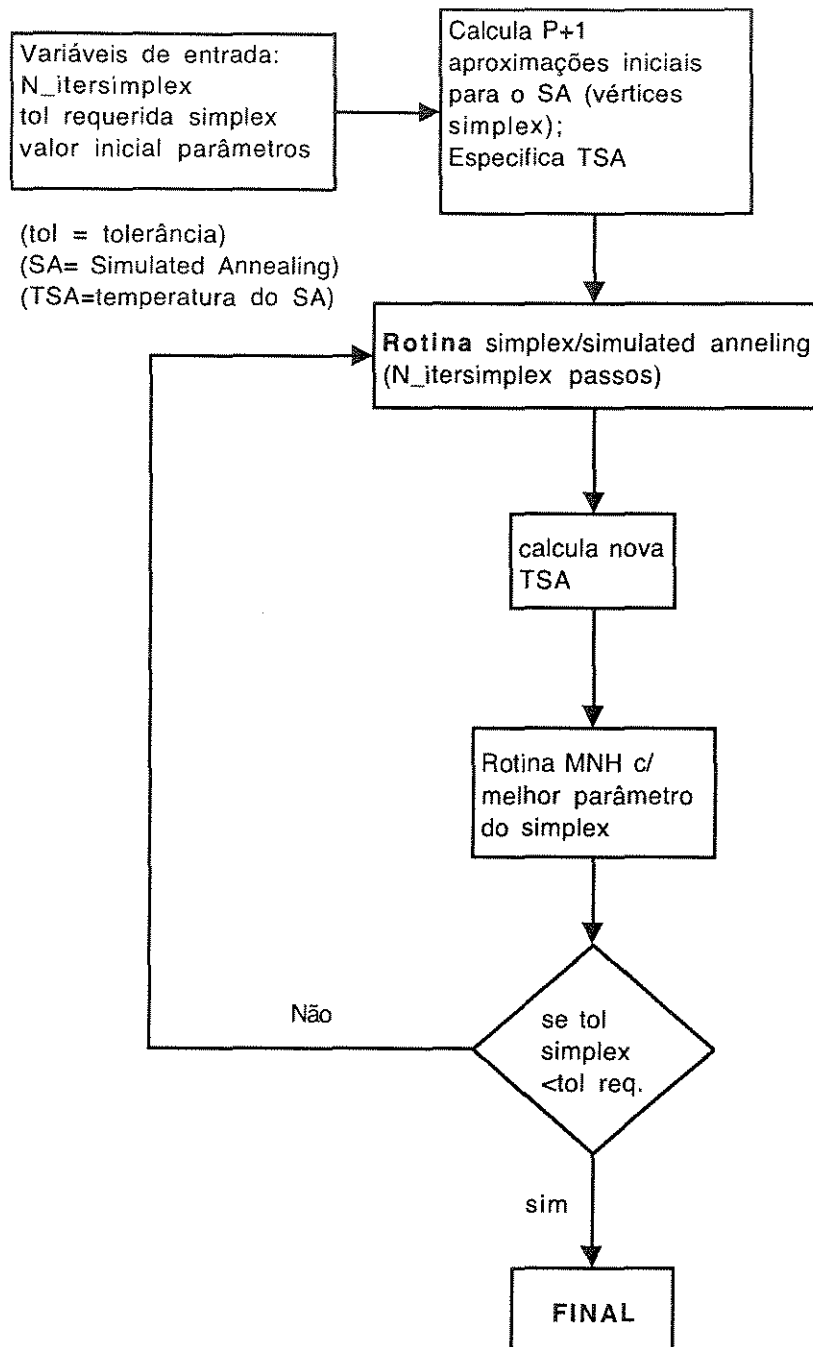


Figura 5-1 - Algoritmo, em linhas gerais, de método proposto de minimização global

Outros controles foram efetuados, de modo a permitir o retorno do melhor parâmetro ao *simplex*, no caso de um determinado número de passos do método sem melhoria do valor da função, e de diminuição do número de chamadas da função **MNH**, vide rotina (item 9.2.2).

O método é análogo ao proposto por PARK e FROMENT (1998), utilizando algoritmo genético seguido do método de Levenberg-Marquardt. O algoritmo genético é uma forma de implementar geração de números aleatórios, mas baseado em alguns critérios derivados da

genética. Assim, são considerados conjuntos de vetores parâmetro iniciais (gerados aleatoriamente), estes calculados, e selecionados para a próxima iteração. No algoritmo são implementados conceitos de recombinação (*cross-over*), mutação e sobrevivência do mais forte (melhor parâmetro, também chamado de “elitismo”).

A despeito da complexidade de implementação (os valores são implementados de forma binária), a tendência do algoritmo é caminhar em direção a um mínimo (em função da seleção), como o *simplex*, tentando escapar de mínimos locais (objetivo da mutação e *cross-over*), como o *simulated annealing*, ou o método de busca aleatória.

Ressalta-se entretanto o número elevado de parâmetros para o funcionamento do algoritmo genético, o fato de serem dependentes do tipo de problema, e do sucesso do método depender da escolha ideal destes (PARK e FROMENT, 1998).

Considera-se que o método concebido no presente trabalho seja mais robusto, uma vez que parâmetros conservativos de controle do algoritmo podem ser escolhidos sem prejuízo da minimização, ao contrário do trabalho de PARK e FROMENT.

5.3 Resultados

A Figura 5-2 apresenta os valores da função mínimos quadrados $S_{LS}(\theta)$, bem como os valores dos parâmetros e da temperatura de *simulated annealing*. Da mesma forma que os gráficos anteriormente apresentados, apenas os valores de função resultando em ótimo foram impressos.

Os passos iniciais do *simulated annealing* (até 113 cálculos de $S_{LS}(\theta)$) fornecem pequena diminuição dos valores da função, de 8,91 até 4,4. A partir daí, a primeira iteração do **mnh** diminuiu a função até 2,221e-2, em apenas 43 cálculos de função. Mais 1e5 cálculos de função não conseguiram encontrar mínimo diferente (os valores dos parâmetros variaram pouco a partir daí) – apenas dar um “acabamento” no mínimo existente, diminuindo a função até 2,220e-2. Pode-se dizer que o mínimo encontrado é bastante representativo, uma vez que outros cerca de 1e5 cálculos, com valores de parâmetros bastante diversos, não conseguiram diminuir a função.

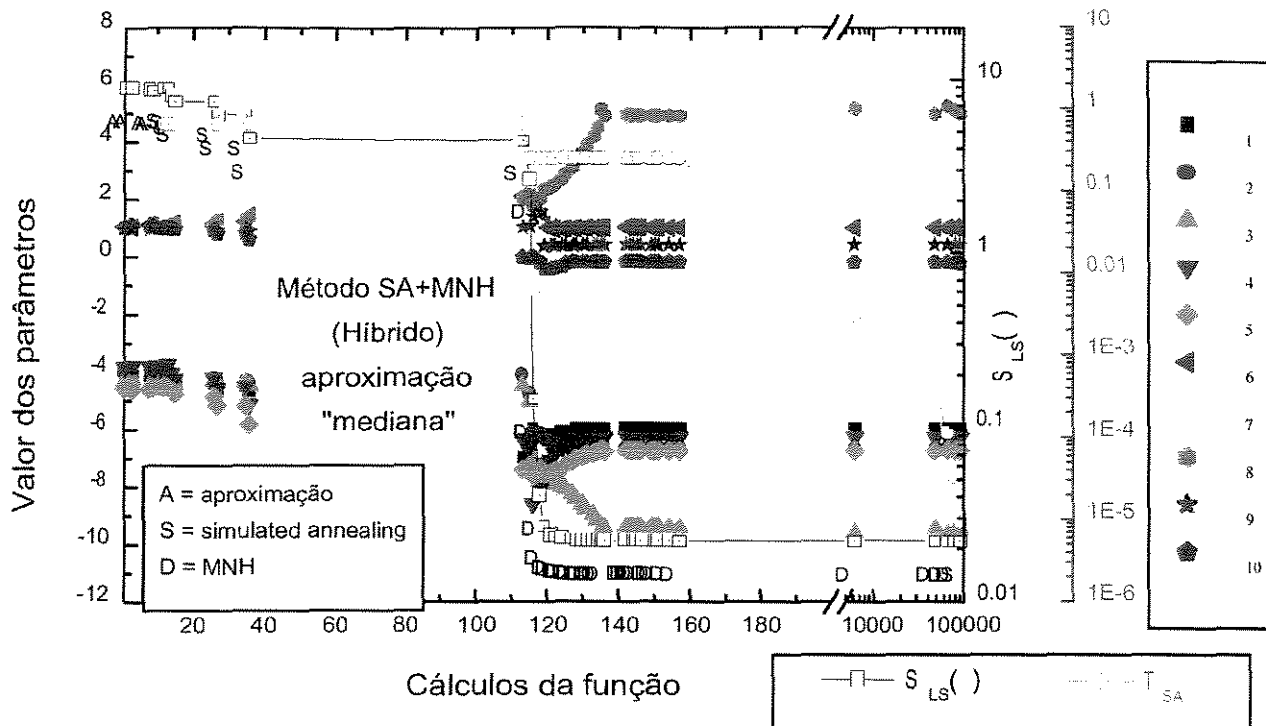


Figura 5-2 – Perfil de minimização do método híbrido proposto para o modelo da equação 4-1

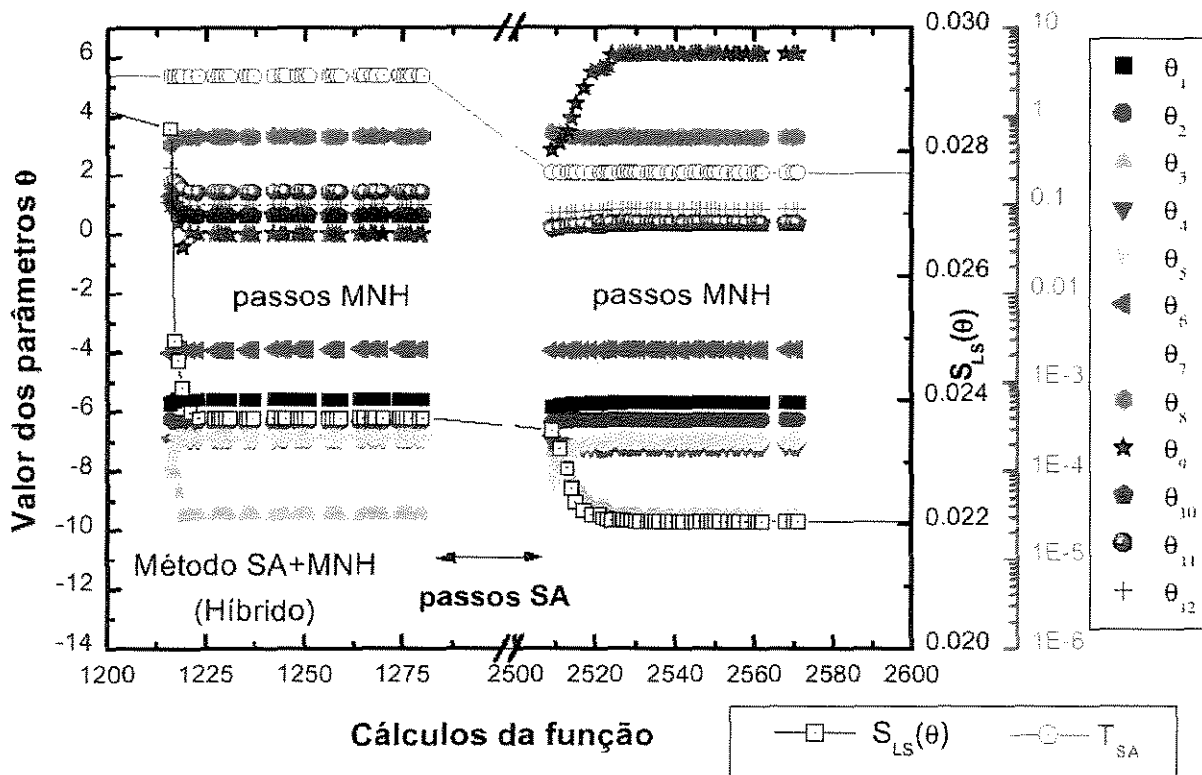


Figura 5-3 – Perfil de minimização do método proposto para o modelo E de HCC de resíduo

A Figura 5-3 ilustra o ajuste dos parâmetros de outro modelo. Observa-se a obtenção de um primeiro mínimo, nos passos **mnh**. A partir daí, iterações adicionais do *simulated annealing* permitiram escapar do mínimo local, e um novo mínimo obtido, na segunda chamada da rotina **mnh**. Observa-se mudança significativa em alguns dos parâmetros.

Durante o desenvolvimento do método, diversos outros modelos foram testados, com diversos parâmetros do método de otimização, tendo se mostrado o algoritmo bastante robusto. A rotina **MNH** permitiu o ajuste acelerado dos parâmetros das funções, e o *simulated annealing*, escapar dos ótimos locais.

A utilização de uma aceleração (rotina **MNH**) em conjunto com o método de *simulated annealing* permitiu ao método explorar mais livremente outras possibilidades de ajuste e assim escapar dos mínimos locais mais efetiva e rapidamente. Usualmente, com poucas chamadas da rotina de *annealing*, foi possível escapar dos mínimos locais na maioria dos casos considerados, chegando a valores de função bastante bons pela rotina de minimização local (**MNH**). Diminuiu-se o número de chamadas do *simulated annealing* que eram gastas na busca de mínimo local.

Na Tabela 5-1 são apresentados os parâmetros finais, alcançado um mínimo de $S_{LS}(\theta)=2,2203e-02$ (menor do que os previamente alcançados pelos métodos separadamente, conforme Tabela 4-3). Comparando-se aos parâmetros obtidos na Tabela 4-3, observam-se os valores serem próximos aos alcançados pelo *simulated annealing* e pelo **MNH** separadamente.

Tabela 5-1 – Valores de parâmetros obtidos pelo método híbrido, valor mínimo da função $S_{LS}(\theta)=2,2203e-02$

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-5,996E+00	θ_6	1,003E+00
2	θ_2	-6,694E+00	θ_7	3,246E+00
3	θ_3	-9,561E+00	θ_8	5,112E+00
4	θ_4	-6,264E+00	θ_9	4,167E-01
5	θ_5	-6,739E+00	θ_{10}	-2,279E-01

Os valores calculados pelo modelo e comparados aos experimentais são apresentados na Tabela 5-2 e Figura 5-4.

Tabela 5-2 – Valores de rendimento dos diversos cortes, calculados pelo modelo da equação 4-1 versus dados experimentais

Corrida	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,30E-02	1,00E-02	1,14E-01	1,17E-01	1,88E-01	2,07E-01	6,84E-01	6,66E-01
2	1,82E-02	1,61E-02	1,42E-01	1,48E-01	2,21E-01	2,22E-01	6,19E-01	6,15E-01
3	2,56E-02	3,12E-02	1,73E-01	1,72E-01	2,51E-01	2,43E-01	5,50E-01	5,54E-01
4	4,23E-02	6,56E-02	2,27E-01	2,50E-01	2,93E-01	2,95E-01	4,37E-01	3,89E-01
5	4,21E-02	5,13E-02	2,27E-01	2,52E-01	2,94E-01	2,76E-01	4,37E-01	4,21E-01
6	7,36E-02	6,17E-02	3,40E-01	3,53E-01	3,08E-01	3,29E-01	2,79E-01	2,56E-01
7	9,07E-02	6,89E-02	3,18E-01	2,87E-01	3,24E-01	2,91E-01	2,68E-01	3,53E-01
8	4,25E-02	3,80E-02	2,27E-01	2,17E-01	2,93E-01	2,83E-01	4,37E-01	4,62E-01
9	3,23E-02	3,42E-02	1,68E-01	1,52E-01	2,66E-01	2,61E-01	5,34E-01	5,53E-01
10	2,03E-02	1,15E-02	1,37E-01	1,30E-01	2,28E-01	2,59E-01	6,14E-01	6,00E-01
11	4,12E-02	5,34E-02	2,51E-01	2,68E-01	2,76E-01	2,82E-01	4,32E-01	3,97E-01
14	8,30E-02	7,75E-02	3,86E-01	3,65E-01	2,86E-01	3,09E-01	2,45E-01	2,48E-01

Calc = valor calculado; **Exp** = valor experimental.

Observa-se que os rendimentos calculados das corridas 4, 5 e 8, são praticamente iguais, uma vez as reações do modelo da equação 4-1 são “térmicas”, i.e., as taxas de reação são função apenas da massa de reagente, e não da concentração de catalisador. As maiores diferenças de rendimento referem-se ao resíduo e o gasóleo.

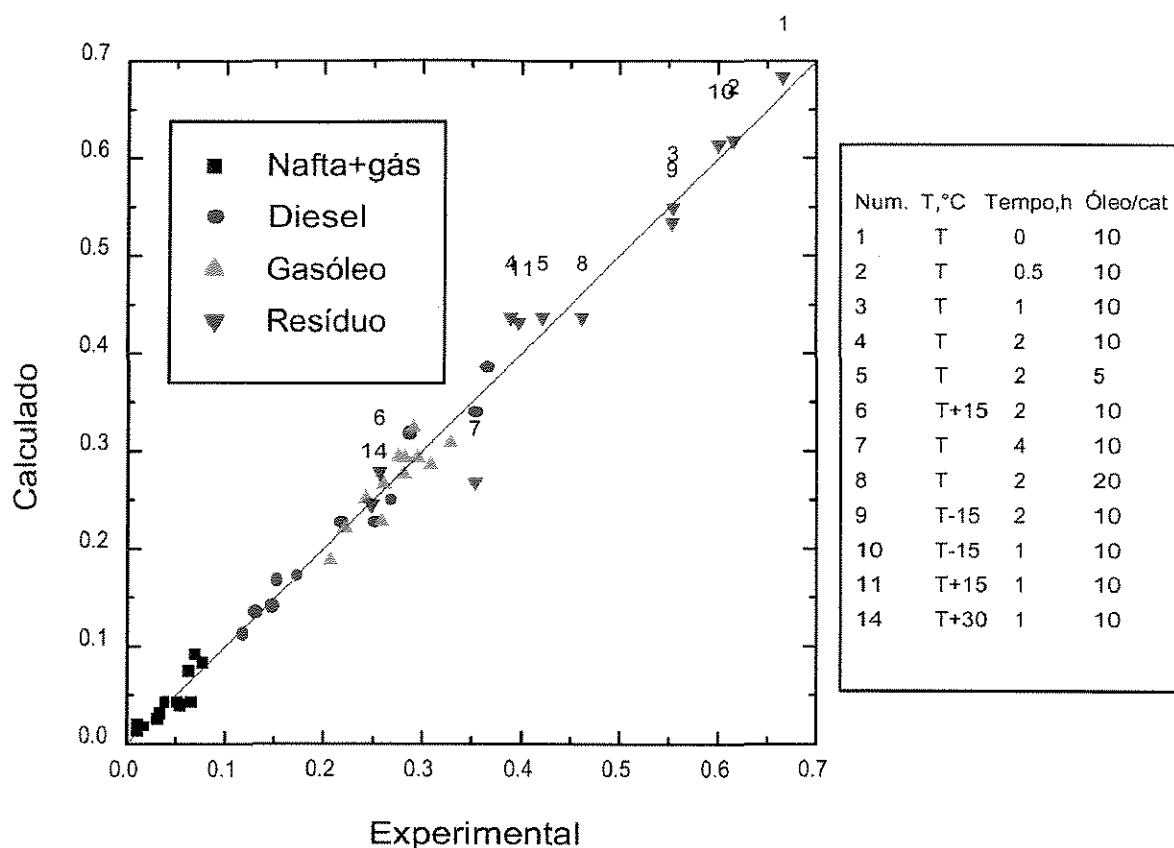


Figura 5-4 – Rendimentos calculados pelo modelo da equação 4-1 versus dados experimentais

Os erros percentuais dos rendimentos são apresentados na Tabela 5-3. Consideram-se erros significativos os erros relativos menores dos que os apresentados na Tabela 3-4. Podem ser considerados erros significativos, para o resíduo, os erros dos valores calculados pelo modelo nas condições das corridas 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. As corridas 4, 6, 7, 8 e 11 apresentaram erros maiores. Devem ser apontados principalmente os erros nas corridas 4, 5 e 8, uma vez que o modelo não prevê contribuição do catalisador na conversão (reações “térmicas”, cinética baseada em LHSV e não em WHSV).

Tabela 5-3 – Erros percentuais dos rendimentos, $100(\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, para o modelo da equação 4-1.

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás, erro %	Diesel, erro %	Gasóleo, erro %	Resíduo, erro %
1	T	0	10	30,08	-2,55	-8,83	2,73
2	T	0.5	10	13,32	-3,53	-0,38	0,64
3	T	1	10	-17,71	0,53	3,55	-0,73
4	T	2	10	-35,53	-9,18	-0,58	12,33
5	T	2	5	-17,85	-9,74	6,50	3,75
6	T+15	2	10	19,18	-3,79	-6,49	8,94
7	T	4	10	31,67	10,64	11,50	-24,27
8	T	2	20	11,71	4,92	3,50	-5,42
9	T-15	2	10	-5,62	10,85	1,73	-3,45
10	T-15	1	10	75,84	5,69	-11,99	2,49
11	T+15	1	10	-22,82	-6,39	-2,11	8,87
14	T+30	1	10	7,06	5,55	-7,48	-1,05

Calc = valor calculado; **Exp** = valor experimental.

A partir da equação 4-2 calculou-se os valores dos coeficientes da taxa k_1 a k_5 . Os valores dos coeficientes de taxa, normalizados pela taxa k_1 à Tbase, são apresentados na Tabela 5-4 e Figura 5-5.

Tabela 5-4 – Coeficientes de taxas relativas diversas temperaturas, em relação à k_1 na Tbase, obtidos com os parâmetros listados na Tabela 5-1

Reação	coeficiente da taxa a	Tbase- 35°C	Tbase- 15°C	Tbase	Tbase+ 15°C	Tbase+ 30°C
1	k_1	0,4579	0,7227	1,0000	1,3647	1,8383
2	k_2	0,0398	0,1741	0,4979	1,3619	3,5718
3	k_3	0,0005	0,0054	0,0283	0,1381	0,6303
4	k_4	0,5531	0,6685	0,7651	0,8706	0,9853
5	k_5	0,3983	0,4418	0,4756	0,5104	0,5462

Observando-se a Tabela 5-4, conclui-se que as reações de maior coeficiente de taxa, na temperatura mais baixa (Tbase-35°C, a temperatura do patamar inferior) são as conversões de RV a gasóleo (r1), gasóleo a diesel (r4) e diesel a nafta+gás (r5).

Observa-se que os coeficientes k_4 e k_5 variam pouco com a temperatura, podendo expressar a conversão devido à remoção de heteroátomos, ou a outra etapa limitante (conversão de fração pesada). O fato dos coeficientes k_4 e k_5 variarem pouco com a temperatura pode estar relacionado à própria simplificação no modelo, uma vez que a fração residual foi considerada como um só grupamento, quando se sabe que a fração residual tem uma fração mais refratária à conversão.

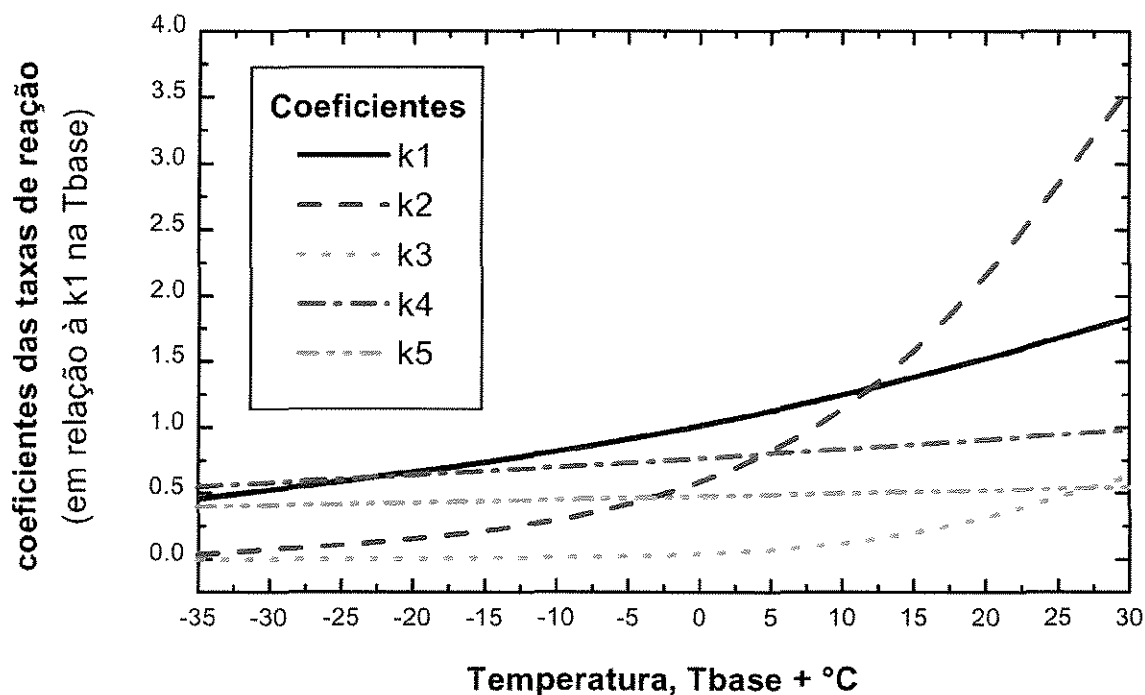


Figura 5-5 – Coeficientes relativos das taxas de reação, em relação à k_1 na T_{base}

Por fim, a Figura 5-6 representa o impacto da utilização do perfil de temperatura experimental no ajuste, considerando-se a corrida 4. Observa-se que há conversão significativa no primeiro patamar de temperatura.

De posse do modelo, é possível estimar o efeito das variáveis independentes (condições de operação) sem as etapas de aquecimento e sulfetação. Na Figura 5-7 são apresentados os perfis de rendimento simulados, de 0 a 2h, na T_{base} . O rendimento final é cerca de 0,5 de resíduo, 0,27 de gasóleo, 0,21 de diesel e 0,03 de nafta.

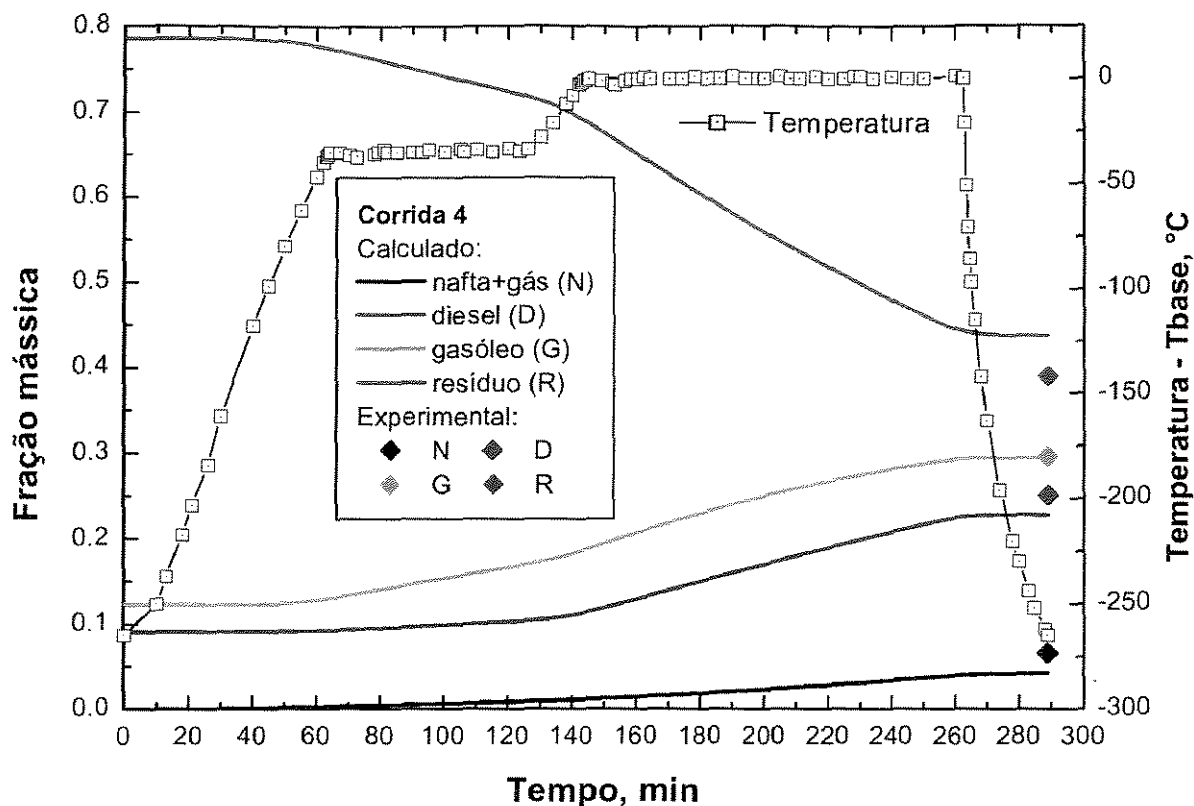


Figura 5-6 – Perfis de rendimento simulado pelo modelo da equação 4-1, na condição experimental da corrida 4 (2h na Tbase).

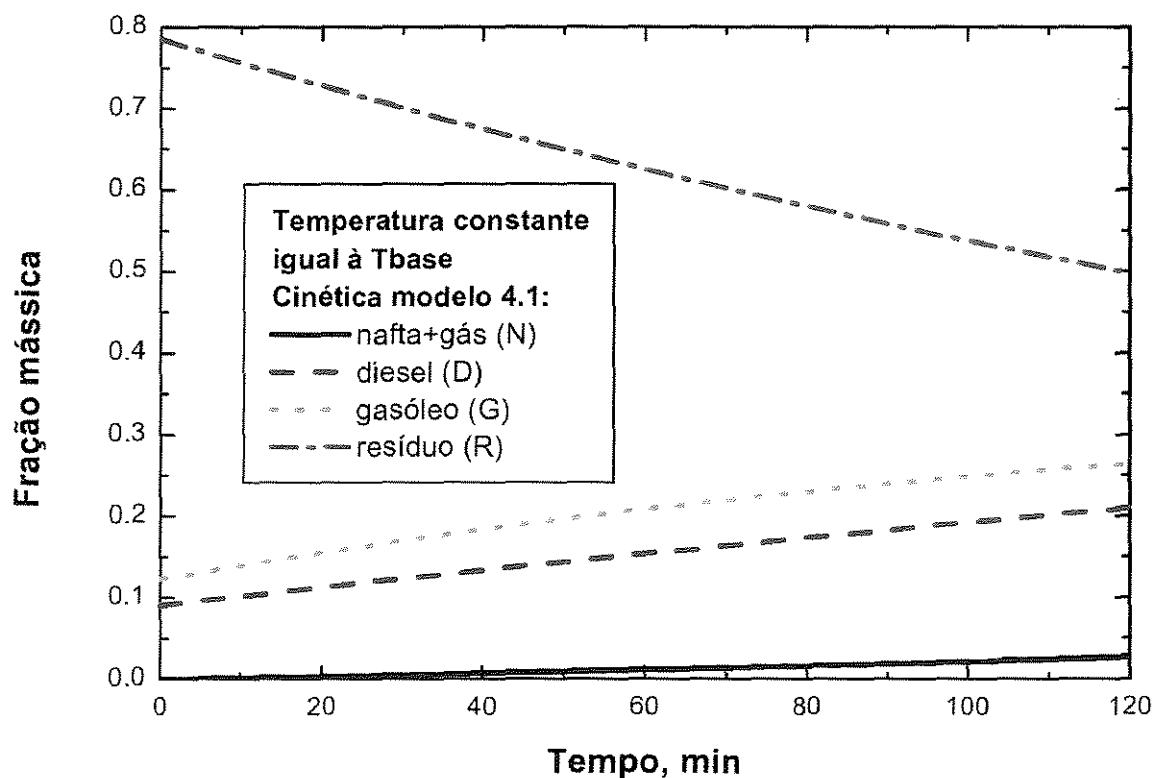


Figura 5-7 – Perfis de rendimento simulado pelo modelo da equação 4-1, na condição de temperatura fixa (Tbase), por 2h.

Nos rendimentos simulados utilizando-se a temperatura constante por 2h obteve-se, comparativamente ao caso anterior (perfil de temperatura experimental e tempo maior), maior teor de resíduo do produto e menores teores de gasóleo, diesel e nafta. Tais resultados são esperados, uma vez que, adicionalmente ao tempo no segundo patamar, há o tempo de aquecimento e reação no primeiro patamar.

O procedimento de utilizar o perfil experimental de temperatura na obtenção do modelo permite estimar posteriormente as conversões sem os perfis de aquecimento.

Os resultados obtidos permitem concluir que o procedimento minimização para ajuste é bastante robusto. Assim, diversos modelos podem ser comparados, sem considerar diferenças entre estes como falhas ou imprecisões no ajuste. No capítulo posterior, diversos modelos cinéticos são ajustados, empregando-se também o critério de Box e Draper para dados multiresposta. Adicionalmente, são obtidas cinéticas para HDS e HDM.

6 Ajuste de diversos modelos

No presente capítulo foram concebidos diversos modelos cinéticos, e regredidos os parâmetros empregando a metodologia de ajuste proposta e apresentada anteriormente.

São apresentadas cinéticas para as funções HDM, HDS e hidroconversão que possam ser utilizadas para simulação de outras condições experimentais e formas de contato carga/catalisador (diversos modelos de reatores).

Não é objetivo provar que mecanismos reacionais estejam certos ou errados por meio de ajuste cinético. Cinética não é uma prova em si do mecanismo, mas pode-se considerar que fornece indícios, correlações com o mecanismo dito verdadeiro. Assim, comparou-se os diversos modelos de reação ao conhecimento estado da arte sobre a hidroconversão de resíduo.

Foi proposto levar em conta o efeito da massa de catalisador por meio de cinéticas com reações térmicas e catalíticas, a partir de dados com massa variável de catalisador. Também foram consideradas diferenças de reatividade na fração residual.

Para os dados multiresposta, além do método de mínimos quadrados, foi aplicado o método do determinante de Box e Draper, sendo discutidas as vantagens e desvantagens de ambos.

Além disso, foi efetuado o teste de falta de ajuste dos modelos, tanto para HDM quanto HDS, e os ajustes se mostraram significativos.

6.1 Hidrodesmetalização (HDM)

A função HDM, expressa pela remoção de vanádio, foi bastante efetiva nas condições trabalhadas. Conforme a Tabela 3-2, o maior teor de vanádio do produto foi de 29ppm, partindo-se da carga com 69ppm. Ainda, em três das corridas, o teor de vanádio foi menor que 5ppm. Em tais condições, o teor de vanádio foi considerado zero.

Foram testados três modelos diversos para a função HDM. Inicialmente, foram ajustados parâmetros de cinética de HDM considerando uma reação de primeira ordem, térmica (item 6.1.1), parâmetros de cinética de primeira ordem catalítica (item 6.1.2), e finalmente cinética catalítica de ordem ajustada (item 6.1.3).

A literatura ressalta que a reação de HDM é catalisada pelos sulfetos dos catalisadores de hidroprocessamento, embora ocorra a remoção de metais termicamente, com catalisador desativado ou na ausência do mesmo.

6.1.1 Modelo de primeira ordem térmico

Caso não houvesse apenas um teor de catalisador, o coeficiente da taxa poderia ser expresso em termos de massa de catalisador (i.e., cinética dita catalítica), ou volume de reator (cinética dita térmica).

Considerando-se uma cinética térmica de primeira ordem, tem-se que:

$$\frac{d\eta_v}{dt} = g_{v,Therm} = -k_v \cdot \eta_v \quad 6-1$$

onde k_v é o coeficiente da taxa, expresso em ppm V/min e η_v , o teor de vanádio em ppm. Ainda,

$$k_v = \exp \left[\theta_1 - \sqrt{(\theta_2)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \quad 6-2$$

o mesmo procedimento de manipulação da expressão de coeficiente da taxa adotado anteriormente, para diminuir a correlação entre os parâmetros e facilitar o ajuste (item 4.1). A condição inicial é o teor de vanádio da carga, $\eta_v|_{t=0} = 69$ ppm.

Para cálculo dos parâmetros de sensibilidade, o método adotado anteriormente (item 4.4) foi empregado. O cálculo da função em relação à resposta,

$$\frac{\partial g_{v,Therm}}{\partial \eta_v} = -k_{v,Therm} \quad 6-3$$

As equações das derivadas da função em relação aos parâmetros são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{v,Therm}}{\partial \theta_1} &= -k_{v,Therm} \eta_v \\ \frac{\partial g_{v,Therm}}{\partial \theta_2} &= +\theta_2 k_{v,Therm} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_2)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_v \end{aligned} \quad 6-4$$

As equações do modelo (6-1 e 6-2) mais as equações para cálculo dos parâmetros de sensibilidade (6-3 e 6-4) foram implementados na rotina `model_derivs()`. Empregou-se o método de mínimos quadrados para ajuste, com o procedimento de otimização híbrido.

Os parâmetros resultantes foram $\theta_1 = -4,1888$ e $\theta_2 = 5,1748e-01$, resultando um índice de correlação entre o teor de vanádio calculado e experimental de 0,9027. O valor da função mínimos quadrados foi de $S_{LS}(\theta)=97,7739$.

Na Figura 6-1 são apresentados os valores calculados versus experimentais. Observa-se que as maiores diferenças referem-se aos pontos 14, 9 e 8. Seria de se esperar uma diferença maior nos pontos 5 e 8, com teor variável de catalisador, o que é observado no ponto 8, mas não no ponto 5 (maior teor de catalisador resultou em conversão de vanádio para teor menor que a precisão do método analítico). No ponto 14, condição mais severa, pode ter havido desativação do catalisador.

Ainda, assumiu-se que a cinética seja realmente de primeira ordem, o que não concorda com o conceito de diferentes reatividades para os diversos compostos contendo vanádio presentes na mistura.

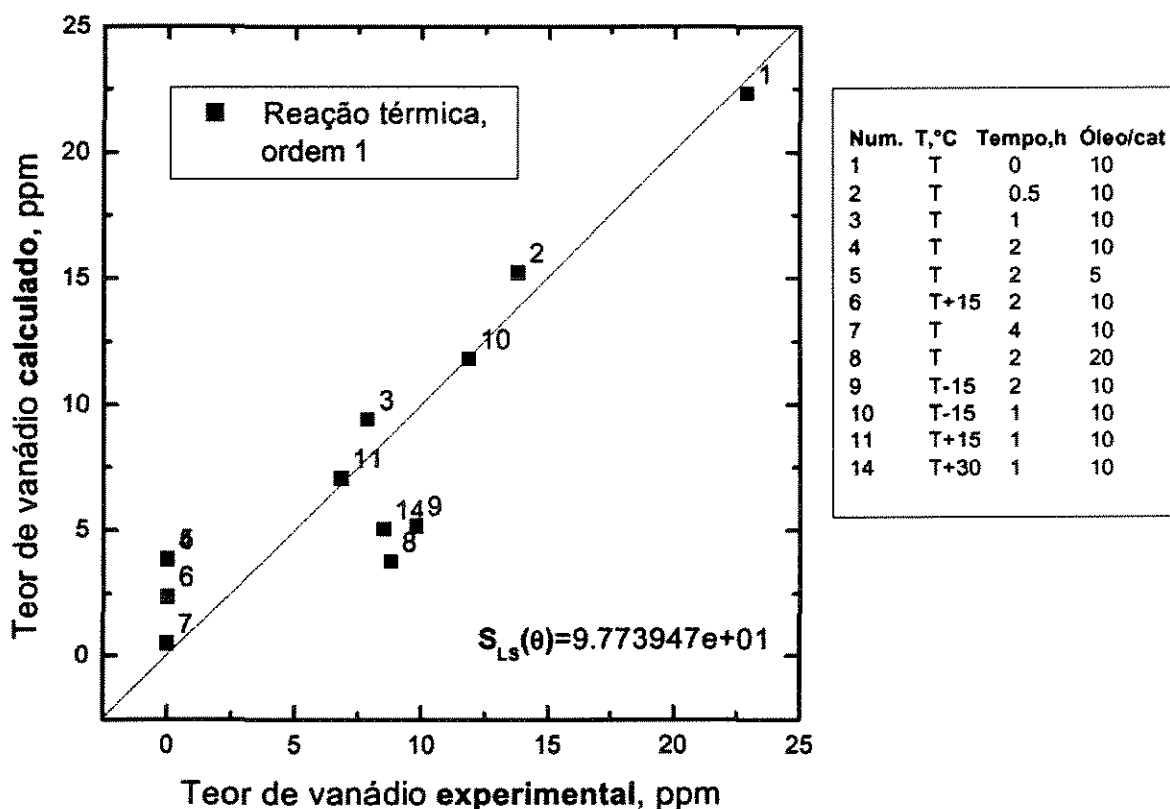


Figura 6-1 – Valores preditos versus observados, para a remoção de vanádio, cinética de primeira ordem, térmica.

6.1.2 Modelo de primeira ordem catalítico

No modelo de hidrodesmetalização considerando o teor de catalisador a taxa é expressa em termos de ppm V/g cat/min. Assim, o balanço no reator mais a cinética pode ser expresso por:

$$\frac{d\eta_V}{dt} = g_{V,Cat} = -k_{V,Cat} \cdot \eta_V \cdot M_{Cat} \quad 6-5$$

onde M_{Cat} é a massa de catalisador dividida pela massa de óleo, e o coeficiente da taxa também é expresso pela equação 6-2, com unidade ppm V/ min.

O cálculo das função em relação à resposta,

$$\frac{\partial g_{V,Cat}}{\partial \eta_V} = -k_{V,Cat} M_{Cat} \quad 6-6$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{V,Cat}}{\partial \theta_1} &= -k_{V,Cat} \eta_V M_{Cat} \\ \frac{\partial g_{V,Cat}}{\partial \theta_2} &= +\theta_2 k_{V,Cat} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_2)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_V M_{Cat} \end{aligned} \quad 6-7$$

Da mesma forma que o modelo anterior, o perfil experimental de temperatura foi empregado na solução do sistema de equações diferenciais do modelo mais o cálculo dos parâmetros de sensibilidade. Empregou-se o método dos mínimos quadrados, com ajuste de parâmetro (minimização) pelo método híbrido.

Os parâmetros resultantes foram $\theta_1 = -1,6994975$ e $\theta_2 = 7,38653e - 01$, resultando um índice de correlação entre o teor de vanádio calculado e experimental de 0,91251. O valor da função mínimos quadrados foi de $S_{LS}(\theta) = 94,05$. Na Figura 6-2 são apresentados os valores calculados versus experimentais.

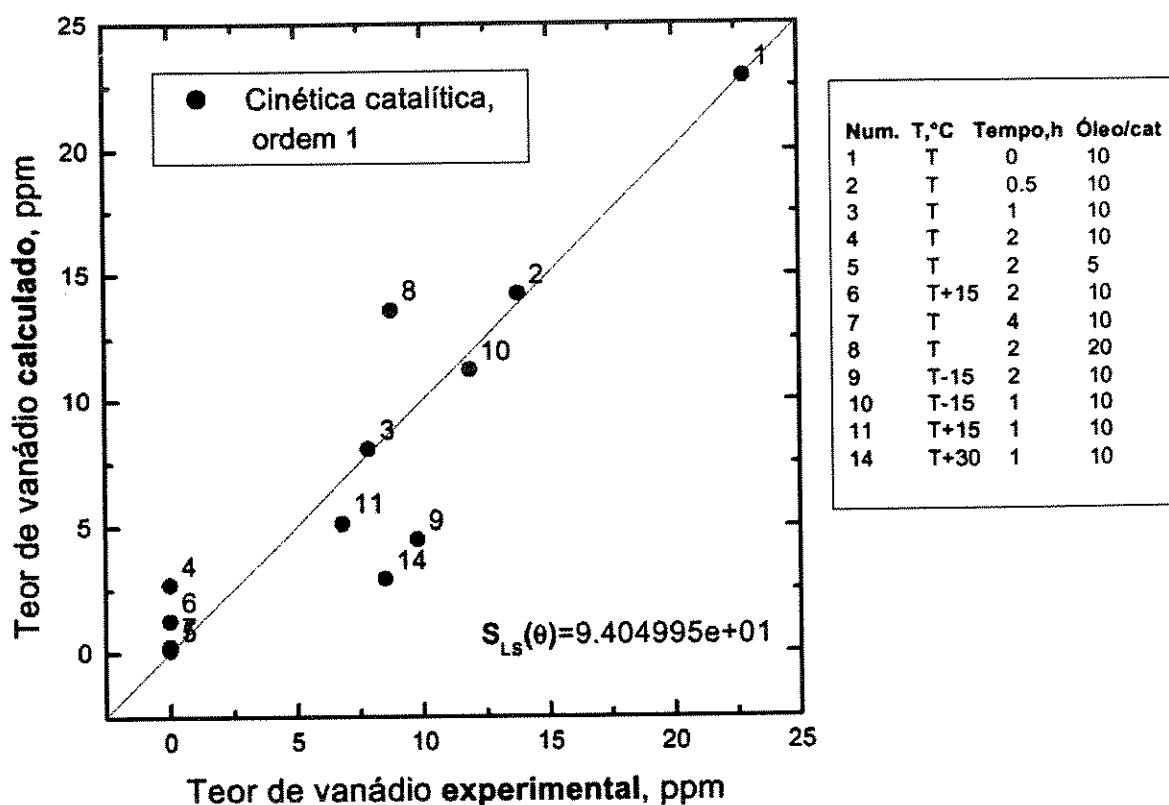


Figura 6-2 – Valores preditos versus observados, para a remoção de vanádio, cinética de primeira ordem, catalítica.

Apesar da melhor estimativa do teor de vanádio, em relação à cinética térmica, ainda há erro razoável, o que pode ser explicado por diferentes reatividades dos compostos de vanádio presentes no resíduo.

6.1.3 Modelo de ordem ajustável catalítico

A fim de representar diferentes reatividades dos compostos de vanádio presentes no resíduo, ajustou-se a ordem da cinética.

O balanço no reator mais a cinética pode ser expresso por:

$$\frac{d\eta_V}{dt} = g_{V,Cat} = -k_{V,Cat} \cdot \eta_V^{\theta_3} \cdot M_{Cat} \quad 6-8$$

onde M_{Cat} é a massa de catalisador dividida pela massa de resíduo adicionada ao reator, e o coeficiente da taxa também é expresso pela equação 6-2, com unidade de ppm $V^{1-\theta_3}$ /min.

O cálculo da função em relação à resposta é dado por:

$$\frac{\partial g_{V,Cat}}{\partial \eta_V} = -k_{V,Cat} \theta_3 \eta_V^{\theta_3-1} M_{Cat} \quad 6-9$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são:

$$\begin{aligned}\frac{\partial g_{V,Cat}}{\partial \theta_1} &= -k_{V,Cat} \cdot \eta_V^{\theta_3} \cdot M_{cat} \\ \frac{\partial g_{V,Cat}}{\partial \theta_2} &= +\theta_2 k_{V,Cat} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_2)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_V^{\theta_3} M_{cat} \\ \frac{\partial g_{V,Cat}}{\partial \theta_3} &= -k_{V,Cat} \cdot \eta_V^{\theta_3} \cdot M_{cat} \cdot \ln(\eta_V)\end{aligned}\tag{6-10}$$

Com a mesma metodologia de ajuste empregada anteriormente, o valor da função mínimos quadrados $S_{LS}(\theta)$ foi de 73,555, obtendo-se os parâmetros $\theta_1 = -2,84943$, $\theta_2 = 1,21078$ e $\theta_3 = 1,41979$. O valor da função mínimos quadrados foi a menor para todas as cinéticas de HDM testadas. Ainda, o valor de ordem de reação (θ_3), maior do que um, sugere a existência de porções de resíduo mais refratárias à remoção de vanádio.

Os valores calculados, apresentados na Figura 6-3, apresentaram um índice de correlação de 0,92799 com os valores experimentais. A corrida 14 ainda apresentou maior erro. O valor de vanádio experimental da corrida 14 apresentou menor remoção de vanádio que a corrida 11, com mesmo tempo de reação e temperatura menor. O comportamento adverso do teor de vanádio da corrida 14 pode ser indicativo de desativação do catalisador e/ou desfavorecimento da conversão das frações mais refratárias, devido à reversibilidade termodinâmica das reações envolvendo hidrogenação. O mesmo comportamento foi verificado para o teor de resíduo carbono.

Efetuando-se ajuste dos parâmetros do modelo sem o dado da corrida 14, obtém-se melhor resultado, com índice de correlação de 0,9649 entre os valores calculados e os experimentais. Os parâmetros obtidos são $\theta_1 = -2,71216$, $\theta_2 = 1,51123$ e $\theta_3 = 1,42302$, e um valor de função $S_{LS}(\theta)$ de 37,1235.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

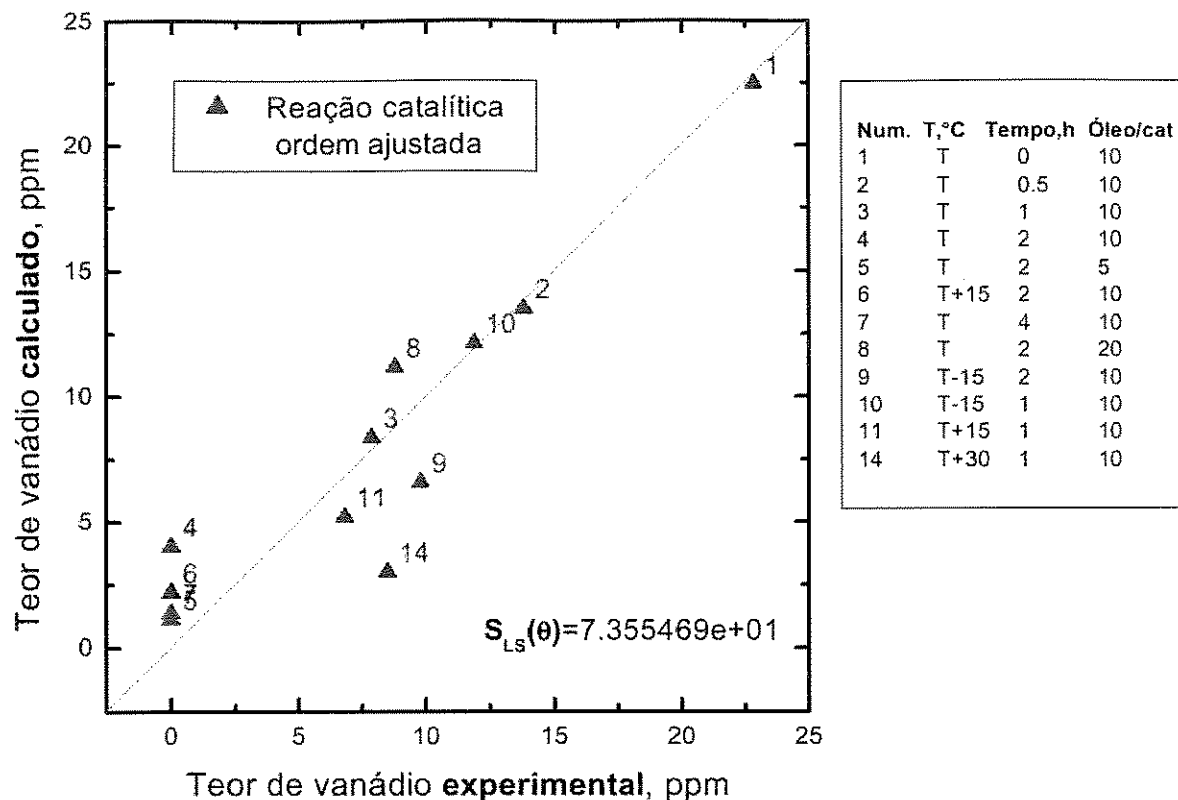


Figura 6-3 – Valores preditos versus observados, para a remoção de vanádio, cinética de ordem ajustada, catalítica.

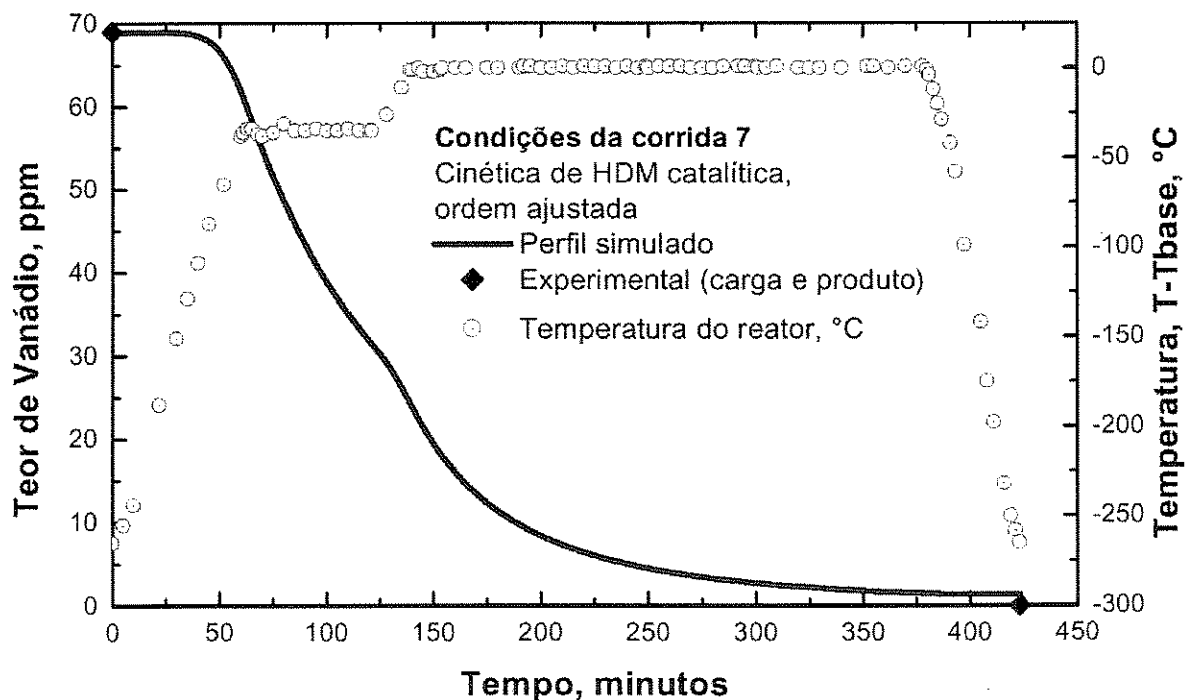


Figura 6-4 - Perfil simulado do teor de vanádio ao longo da corrida 7, cinética catalítica de ordem ajustada

O modelo obtido na cinética de ordem ajustada foi empregado para simulação de condições diversas, com temperatura constante ao longo do tempo. Na Figura 6-5 são apresentados perfis de teor de vanádio ao longo do tempo, para diversas temperaturas, com relação óleo/catalisador =10.

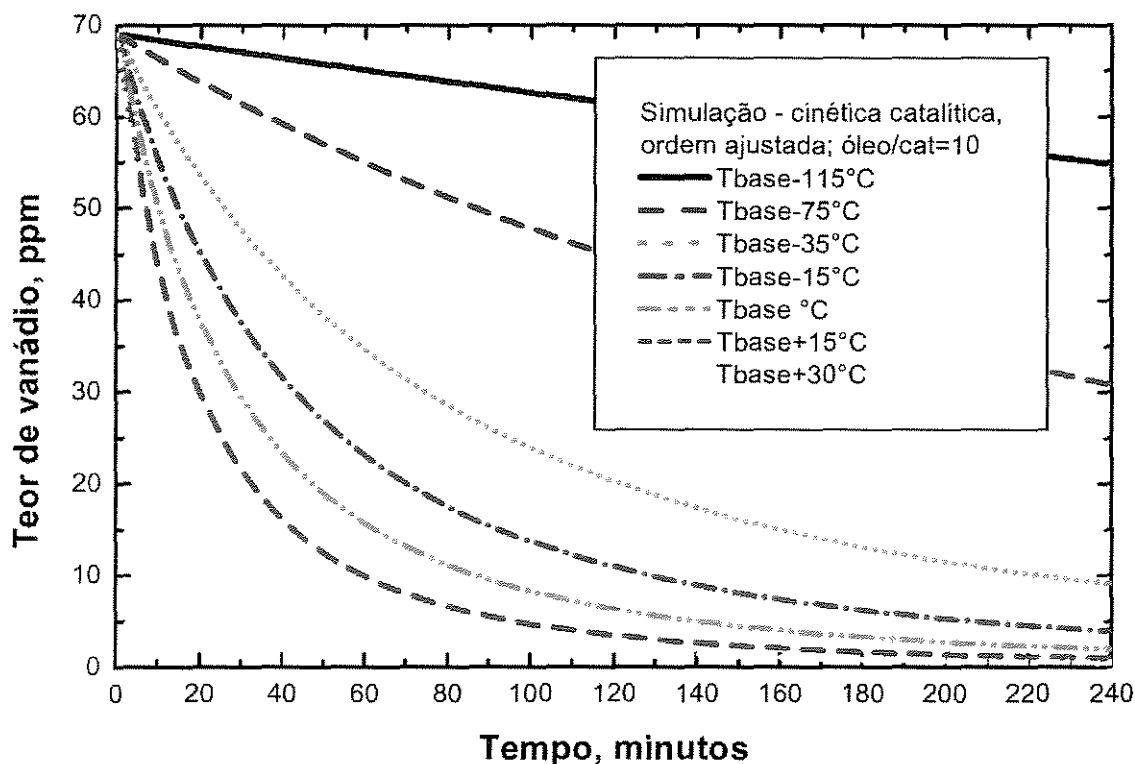


Figura 6-5 – Teores de vanádio simulados, cinética catalítica de ordem ajustada, variando-se o tempo e temperatura, relação óleo/catalisador =10

Observa-se que temperaturas iniciais típicas de HDM de resíduo em leito fixo, a partir de Tbase-75°C, foram pouco efetivas para a remoção de vanádio, o que se deve ao teor baixo de catalisador (grande relação óleo/catalisador) empregada.

Em operações de HDM em leito fixo, concentrações maiores de catalisador são empregadas. Um teor típico é uma relação óleo/catalisador da ordem de 1 ou menor, dependendo das condições operacionais (*holdup* de líquido). Simulações adicionais, com relações óleo/catalisador diversas foram efetuadas conforme Figura 6-6, mostrando resultados mais próximos aos usualmente obtidos em leito fixo.

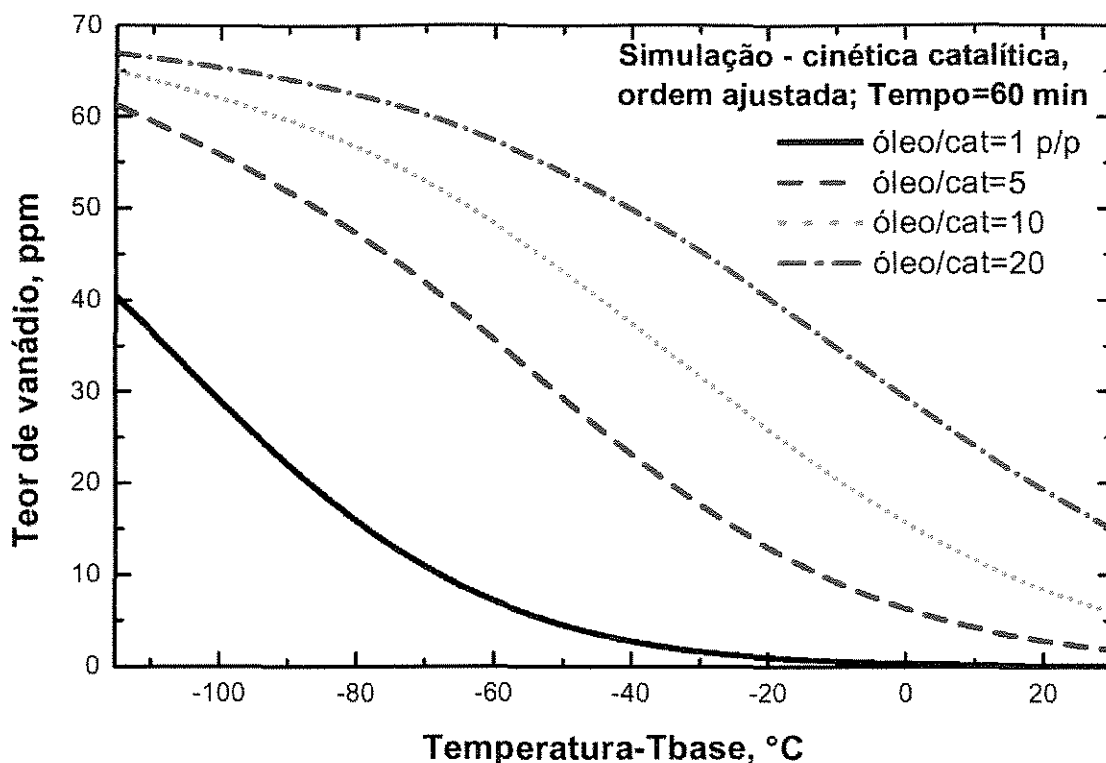


Figura 6-6 - Teores de vanádio simulados, cinética catalítica de ordem ajustada, variando-se a temperatura e relação óleo/catalisador, tempo fixo de 60 minutos.

6.2 Hidrodessulfurização

Os teores finais de enxofre dos produtos de hidroconversão abrangeram de 0,42 a 0,096%p, para as condições trabalhadas, apresentadas na Tabela 3-2. O teor de enxofre na carga foi de 0,94%.

Consideraram-se diversas cinéticas catalíticas (baseadas na massa de catalisador), e com ordens ajustáveis, uma vez que se sabe haverem porções de enxofre mais refratárias. Também foram propostas cinéticas com contribuições térmicas e catalíticas.

Procurou-se também ajustar os parâmetros de modelo cinético similar ao modelo proposto por Gray e Ayasse (conforme discussões no item 2.4.2 e Figura 2-14).

Ao todo, 5 modelos foram propostos, a saber : um modelo com uma reação, ordem 1; modelo com uma reação catalítica, ordem ajustável; modelo com duas reações (térmica e catalítica), primeira ordem; e modelo com duas reações (térmica e catalítica), ordem ajustável.

Por fim, um modelo com intermediário (enxofre separado em dois *lumps* ou agrupamentos) e reações térmicas e catalíticas.

6.2.1 Modelo com 1 reação de 1ª ordem

Considerando-se uma cinética catalítica de primeira ordem, tem-se, para reator batelada:

$$\frac{d\eta_s}{dt} = g_{S,Cat} = -k_s \cdot \eta_s \cdot M_{Cat} = -\exp\left[\theta_1 - \sqrt{(\theta_2)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}}\right)\right] \eta_s \cdot M_{Cat} \quad 6-11$$

onde k_s é o coeficiente da taxa, expresso em % S/min, η_s é o teor de enxofre em %p, e M_{Cat} é a massa de catalisador dividida pela massa de óleo adicionada ao reator.

O cálculo da função em relação à resposta é dado por:

$$\frac{\partial g_{S,Cat}}{\partial \eta_s} = -k_{S,Cat} M_{Cat} \quad 6-12$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{S,Cat}}{\partial \theta_1} &= -k_{S,Cat} \eta_s M_{Cat} \\ \frac{\partial g_{S,Cat}}{\partial \theta_2} &= +\theta_2 k_{S,Cat} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_2)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}}\right) \eta_s M_{Cat} \end{aligned} \quad 6-13$$

A expressão cinética e as expressões para cálculo dos parâmetros de sensibilidade, equações 6-11, 6-12 e 6-13 são equivalentes às expressões para conversão do vanádio (primeira ordem, catalítica), equações 6-5 a 6-7.

Aplicando-se o mesmo procedimento de ajuste utilizado nos modelos anteriores, obtiveram-se os parâmetros resultantes $\theta_1 = -2,19165$ e $\theta_2 = 6,60303e-01$. O índice de correlação entre o teor de enxofre calculado e experimental foi de 0,9061, com valor da função mínimos quadrados $S_{LS}(\theta) = 4,130954e-02$. Na Figura 6-7 são apresentados os valores calculados versus os experimentais.

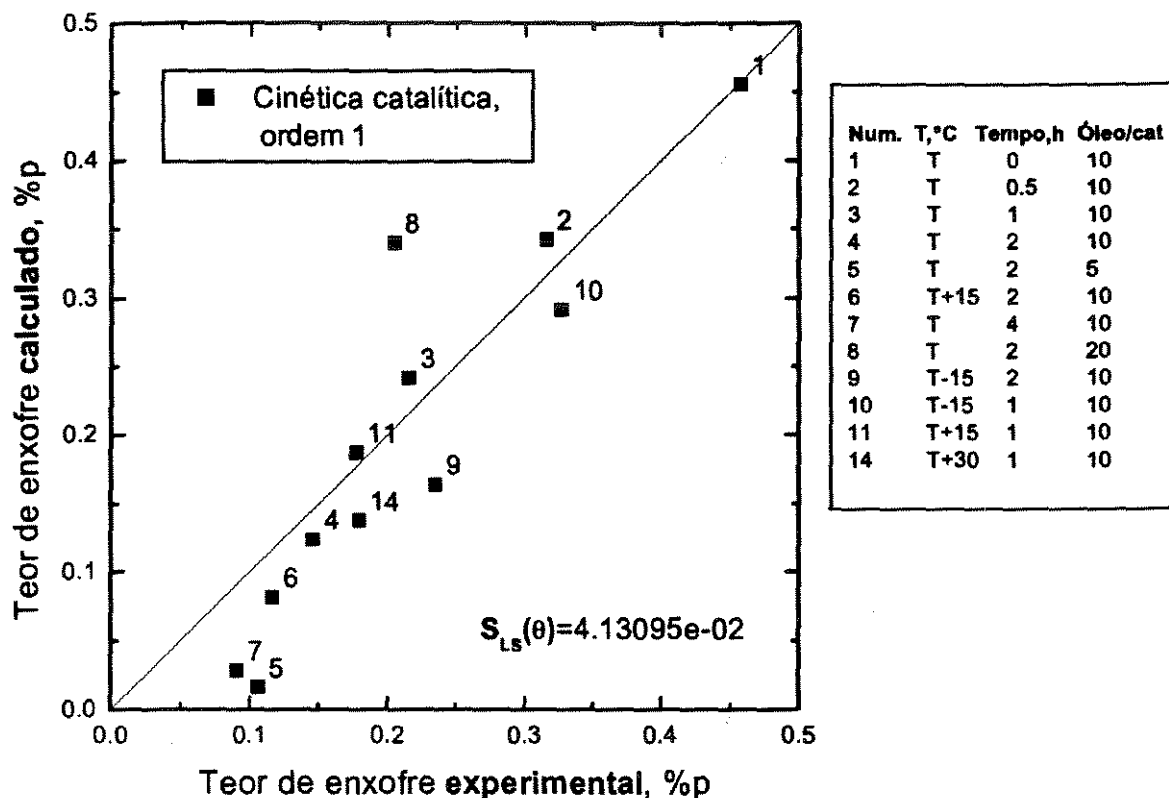


Figura 6-7 – Valores preditos versus observados, para remoção de enxofre, cinética catalítica de primeira ordem.

O erro do valor calculado em relação ao experimental foi maior para a corrida 8. Ainda, há uma tendência (conforme pontos 6, 7 e 5), de os valores calculados a baixos teores serem menores que o experimental. Tal comportamento caracteriza reatividade menor da fração residual, podendo ser expresso por uma cinética de ordem diferente de 1.

6.2.2 Modelo com 1 reação de $n^{\text{ésima}}$ ordem

A fim de expressar as diferentes reatividades dos compostos de enxofre presentes no resíduo, um modelo com cinética de ordem ajustável foi implementado:

$$\frac{d\eta_s}{dt} = g_{s,Cat} = -k_{s,Cat} \cdot \eta_s^{\theta_3} \cdot M_{Cat} \quad 6-14$$

O cálculo das função em relação à resposta é dado por:

$$\frac{\partial g_{s,Cat}}{\partial \eta_s} = -k_{s,Cat} \theta_3 \eta_s^{\theta_3-1} M_{Cat} \quad 6-15$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são:

$$\frac{\partial g_{S,Cat}}{\partial \theta_1} = -k_{S,Cat} \cdot \eta_S^{\theta_3} \cdot M_{cat}$$

$$\frac{\partial g_{S,Cat}}{\partial \theta_2} = +\theta_2 k_{S,Cat} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_2)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_S^{\theta_3} M_{cat}$$

6-16

$$\frac{\partial g_{S,Cat}}{\partial \theta_3} = -k_{S,Cat} \cdot \eta_S^{\theta_3} \cdot M_{cat} \cdot \ln(\eta_S)$$

Aplicando-se o mesmo procedimento de ajuste, obtiveram-se os parâmetros $\theta_1 = -6,03648e-1$, $\theta_2 = 1,89497$ e $\theta_3 = 2,38781$, resultando um índice de correlação entre o teor de enxofre calculado e experimental de 0,96596. O valor da função mínimos quadrados foi $S_{LS}(\theta) = 8,4751e-03$. Na Figura 6-8 são apresentados os valores calculados versus experimentais.

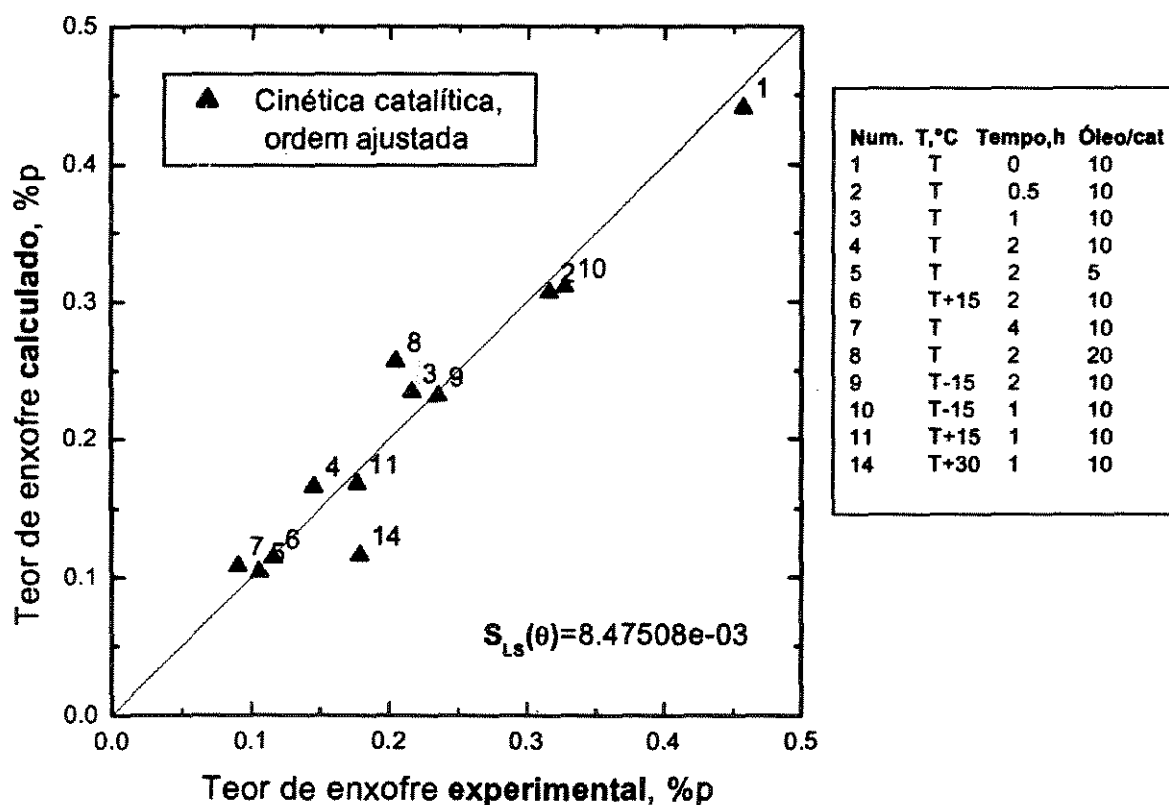


Figura 6-8 – Valores preditos versus observados, para remoção de enxofre, cinética catalítica de ordem ajustada.

Observa-se que a inclusão do parâmetro adicional da ordem na expressão da taxa resultou em menor valor da função mínimos quadrados e maior correlação entre os valores calculados e experimentais.

Sabe-se, entretanto, que parte da conversão do enxofre se deve a reações térmicas. Na tentativa de representar melhor os resultados experimentais, outras cinéticas foram propostas levando reações térmicas em conjunto.

6.2.3 Modelo com 2 reações de 1ª ordem

A fim de representar mais fidedignamente os fenômenos ocorrendo na hidrodesulfurização do RV, propôs-se modelo cinético em que a conversão de enxofre é função de reação térmica e catalítica paralelas.

O modelo com duas reações, térmica e catalítica, de ordem 1, é expresso por:

$$\frac{d\eta_S}{dt} = g_S = (-k_{S,Cat} \cdot M_{Cat} - k_{S,Therm}) \eta_S \quad 6-17$$

ainda, os coeficientes da taxa são:

$$k_{S,Cat} = \exp \left[\theta_1 - \sqrt{(\theta_3)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \quad 6-18$$

$$k_{S,Therm} = \exp \left[\theta_2 - \sqrt{(\theta_4)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right]$$

O cálculo da função em relação à resposta é dado por:

$$\frac{\partial g_S}{\partial \eta_S} = -k_{S,Cat} M_{Cat} - k_{S,Therm} \quad 6-19$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_S}{\partial \theta_1} &= -k_{S,Cat} \eta_S M_{Cat} \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_2} &= -k_{S,Therm} \eta_S \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_3} &= +\theta_3 k_{S,Cat} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_3)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_S M_{Cat} \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_4} &= +\theta_4 k_{S,Therm} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_4)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_S \end{aligned} \quad 6-20$$

Utilizando o método de ajuste de mínimos quadrados e o procedimento híbrido de minimização, obtiveram-se os parâmetros apresentados na Tabela 6-1. O índice de correlação entre os valores calculados e experimentais foi de 0,95841, e o valor da função mínimos

quadrados foi de $S_{LS}(\theta)=1,08712e-02$. Na Figura 6-9 são apresentados os teores de enxofre calculados versus os experimentais.

Tabela 6-1 – Parâmetros estimados para modelo de HDS com 2 reações de primeira ordem (térmica e catalítica).

Reação	parâmetro		parâmetro	
Catalítica	θ_1	-5,996E+00	θ_3	1,003E+00
Térmica	θ_2	-6,739E+00	θ_4	-2,279E-01

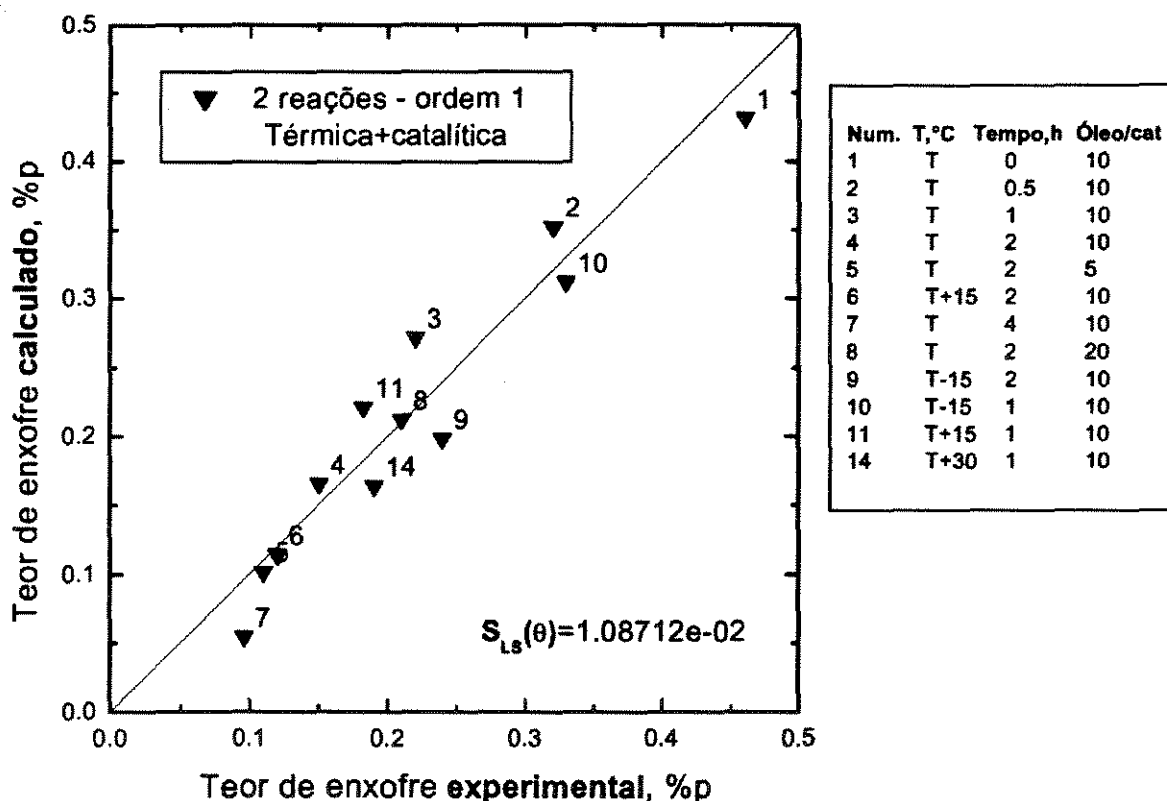


Figura 6-9 – Valores preditos versus observados, remoção de enxofre, 2 reações de primeira ordem, térmica e catalítica.

O emprego do modelo com duas reações paralelas de conversão de enxofre, uma térmica e uma catalítica, resultou em um ajuste pior do que o anterior (uma reação de ordem ajustável); entretanto, o erro dos pontos 4, 5 e 8 foi menor, sugerindo que a conversão de enxofre devido a reações térmicas foi melhor representada pelo modelo. Entretanto, a mesma tendência de afastamento (ponto 7), para baixa conversão foi observada, sugerindo que seria interessante testar

modelo com 2 reações e ordens ajustáveis, a fim de representar a refratariedade de alguns compostos de enxofre.

6.2.4 Modelo com 2 reações paralelas de $n^{\text{ésima}}$ ordem

O modelo com duas reações, térmica e catalítica, de ordem ajustável, é expresso por:

$$\frac{d\eta_S}{dt} = g_S = -k_{S,Cat} \cdot M_{Cat} \cdot \eta_S^{\theta_5} - k_{S,Therm} \cdot \eta_S^{\theta_6} \quad 6-21$$

ainda, os coeficientes da taxa são:

$$k_{S,Cat} = \exp \left[\theta_1 - \sqrt{(\theta_3)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \quad 6-22$$

$$k_{S,Therm} = \exp \left[\theta_2 - \sqrt{(\theta_4)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right]$$

O cálculo da função em relação à resposta é dado por:

$$\frac{\partial g_{S,Cat}}{\partial \eta_S} = -k_{S,Cat} M_{Cat} \theta_5 \cdot \eta_S^{1-\theta_5} - k_{S,Therm} \theta_6 \cdot \eta_S^{1-\theta_6} \quad 6-23$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_S}{\partial \theta_1} &= -k_{S,Cat} M_{Cat} \eta_S^{\theta_5} \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_2} &= -k_{S,Therm} \eta_S^{\theta_6} \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_3} &= +\theta_3 k_{S,Cat} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_3)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_S^{\theta_5} \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_4} &= +\theta_4 k_{S,Therm} \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_4)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_S^{\theta_6} \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_5} &= -k_{S,Cat} M_{Cat} \eta_S^{\theta_5} \cdot \ln(\eta_S) \\ \frac{\partial g_S}{\partial \theta_6} &= -k_{S,Therm} \eta_S^{\theta_6} \cdot \ln(\eta_S) \end{aligned} \quad 6-24$$

Ao todos, são 6 parâmetros, θ_1 a θ_6 . Ajustando os parâmetros pelo método de mínimos quadrados e o procedimento híbrido de minimização, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 6-2. O índice de correlação entre os valores calculados e experimentais foi de 0,98385,

e o valor da função mínimos quadrados, $S_{LS}(\theta)=4,0532e-03$. Na Figura 6-10 são apresentados os teores de enxofre calculados versus os experimentais.

Tabela 6-2 – Parâmetros estimados para modelo de HDS com 2 reações de ordem ajustada (térmica e catalítica).

Reação	parâmetro	valor	parâmetro	valor	parâmetro	valor
Catalítica	θ_1	-2,70323	θ_3	9,4579E-01	θ_5	1,34554
Térmica	θ_2	-3,61057	θ_4	1,60765	θ_6	2,40794

Analisando-se os valores dos parâmetros da Tabela 6-2, verifica-se que ambas as reações são de ordem superior a 1, e que as porções de enxofre finais são mais refratárias ao HDS catalítico que ao HDS térmico.

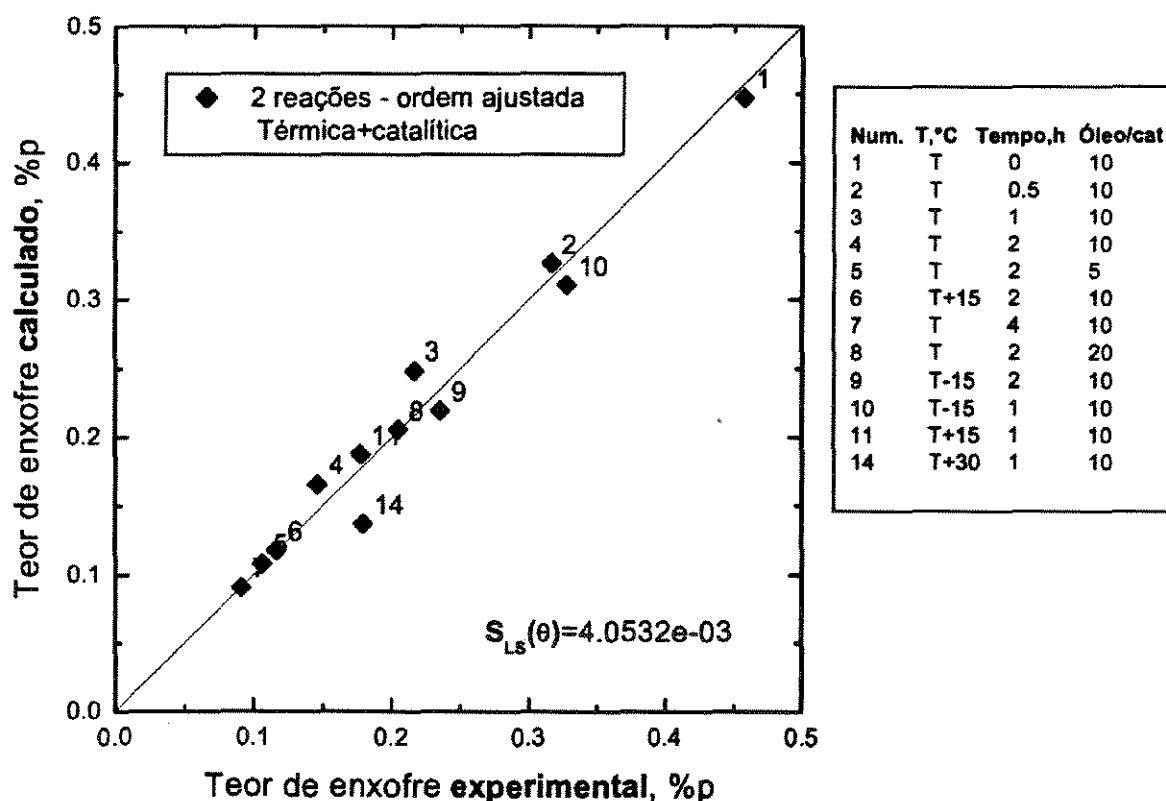


Figura 6-10 - Valores preditos versus observados, remoção de enxofre, 2 reações paralelas de ordem ajustada, térmica e catalítica.

Os valores calculados para os pontos 14 e 3 apresentam maiores divergências com os valores experimentais. Em relação aos modelos anteriores, (itens 6.2.1, 6.2.2 e 6.2.3), a cinética com 2 reações ajustadas forneceu ajuste com menor função mínimos quadrados e maior correlação.

A Figura 6-11 apresenta o perfil de conversão de enxofre simulado ao longo das condições experimentais. Observa-se que a conversão de enxofre é grande antes de alcançar o patamar superior de temperatura, e torna-se menos acentuada, com a diminuição do teor de enxofre (S residual mais refratário).

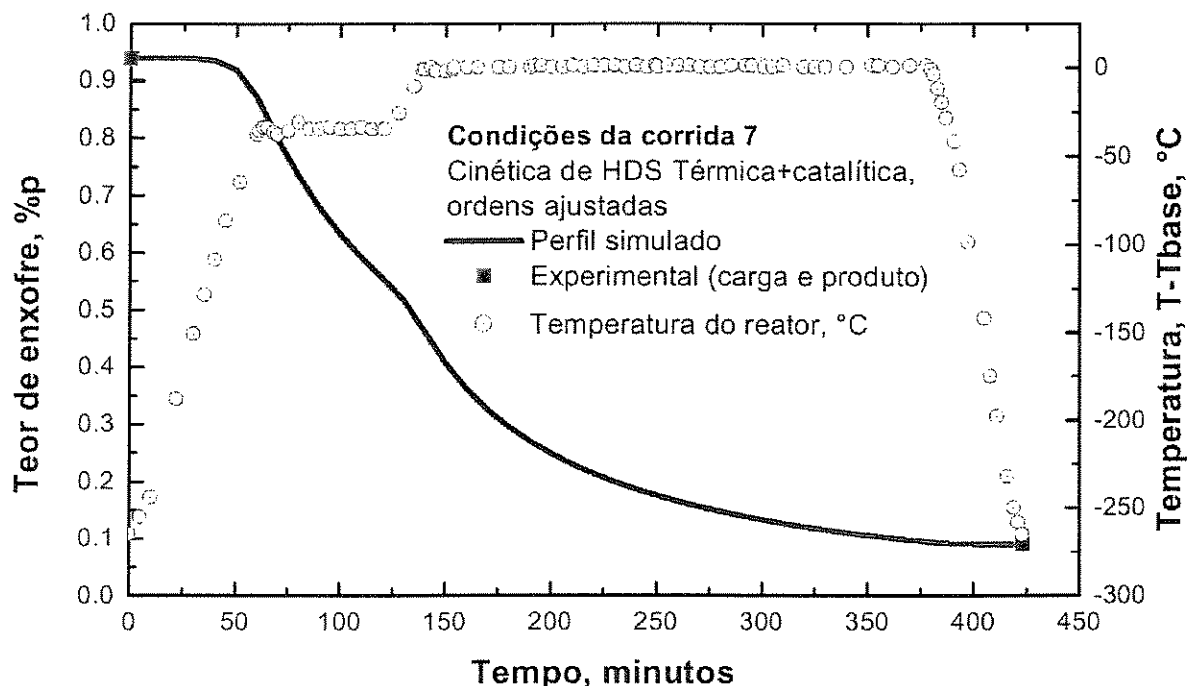


Figura 6-11 – Perfil de teor de enxofre com as condições da corrida 7, para a cinética de 2 reações paralelas de ordem ajustada.

Aventou-se a possibilidade de que a conversão de enxofre pudesse ser igualmente ou melhor representada por uma rede de reações de primeira ordem com maior detalhamento a nível de mecanismo de reação. Uma vez que os compostos de enxofre tem reatividade diversas, o enxofre poderia ser separado em dois ou mais grupamentos, com reações diversas.

6.2.5 Modelo com 2 grupamentos e 2 reações de 1ª ordem

O enxofre presente no resíduo foi separado em duas frações, a partir de um parâmetro ajustável. A fração mais “refratária” foi chamada de S “difícil” (S3), e a fração diretamente dessulfurizável, S “fácil” ou S2. A fração S3 não pode ser diretamente dessulfurizável, sendo porém transformada em S2 que por sua vez pode ser dessulfurizável. O modelo guarda alguma semelhança com o mecanismo de HDS de resíduo proposto por Gray e Ayasse (conforme Figura 2-14): S3 seria a fração tiofênica, e S2, a fração sulfeto, não estando entretanto consideradas as

reações de hidrogenólise direta do tiofeno e a conversão térmica dos sulfetos. O enxofre total, S1, seria a soma das frações S2 e S3.

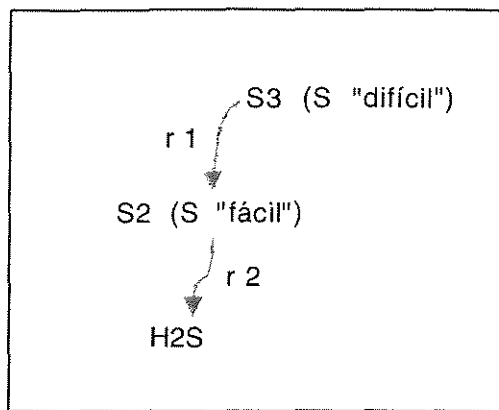


Figura 6-12 – Esquema reacional para o modelo com 2 grupamentos e duas reações, item 6.2.5

O modelo é expresso por:

$$S1 = S2 + S3$$

$$\frac{d\eta_{S1}}{dt} = \frac{d\eta_{S2}}{dt} + \frac{d\eta_{S3}}{dt}$$

$$\frac{d\eta_{S2}}{dt} = g_{S2} = +k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} - k_2 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S2} \quad 6-25$$

$$\frac{d\eta_{S3}}{dt} = g_{S3} = -k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3}$$

ainda, os coeficientes da taxa são:

$$k_1 = \exp \left[\theta_1 - \sqrt{(\theta_3)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \quad 6-26$$

$$k_2 = \exp \left[\theta_2 - \sqrt{(\theta_4)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right]$$

O teor de S2 e S3 iniciais é calculado a partir do parâmetro θ_3 , determinado no procedimento de ajuste. Por definição, adota-se

$$\theta_3 = \frac{S3|_{t=0}}{S2|_{t=0}} \quad 6-27$$

Como $S1 = S2 + S3$, tem-se que:

$$S2|_{t=0} = \frac{S1|_{t=0}}{1 + \sqrt{\theta_5^2}} \quad 6-28$$

$$S3|_{t=0} = \sqrt{\theta_5^2} \cdot S2|_{t=0}$$

Toma-se $\sqrt{\theta_5^2}$ para evitar valores negativos de $S2$ ou $S3$ no procedimento de ajuste. O cálculo das funções em relação às respostas ($S2$ e $S3$), são:

$$\begin{aligned} \frac{dg_{S2}}{d\eta_{S2}} &= -k_2 \cdot M_{Cat} \\ \frac{dg_{S2}}{d\eta_{S3}} &= +k_1 \cdot M_{Cat} \\ \frac{dg_{S3}}{d\eta_{S2}} &= 0 \\ \frac{dg_{S3}}{d\eta_{S3}} &= -k_1 \cdot M_{Cat} \end{aligned} \quad 6-29$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são (quando não apresentadas, iguais a zero):

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_1} &= +k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_1} &= -k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} \\ \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_2} &= -k_2 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S2} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_3} &= +\theta_3 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_3)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3} \\ \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_3} &= -\theta_3 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_3)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_2} &= 0; \quad \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_4} = 0 \\ \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_4} &= +\theta_4 k_2 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_4)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S2} \end{aligned} \quad 6-30$$

Como os valores iniciais são calculados por um dos parâmetros (θ_5), a condição inicial dos parâmetros de sensibilidade (respostas $S2$ e $S3$) relacionados ao θ_5 é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S2}{\partial \theta_5} &= -\frac{\theta_5 S2}{\sqrt{\theta_5^2} (1 + \sqrt{\theta_5^2})^2} \\ \frac{\partial S3}{\partial \theta_5} &= +\frac{\theta_5 S2}{\sqrt{\theta_5^2} (1 + \sqrt{\theta_5^2})^2} \end{aligned} \quad 6-31$$

Ao todos, são 5 parâmetros, θ_1 a θ_5 . Ajustando os parâmetros pelo método de mínimos quadrados e o procedimento híbrido de minimização, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 6-2. O procedimento de ajuste mostrou-se bastante efetivo, uma vez que o método do tipo Newton, por si só, não foi efetivo para a minimização, resultando em mínimos locais. O índice de correlação entre os valores calculados e experimentais foi de 0,97796, e o valor da função mínimos quadrados, $S_{LS}(\theta)=5,57569\text{e-}03$. Na Figura 6-13 são apresentados os teores de enxofre calculados versus os experimentais.

Tabela 6-3 – Parâmetros estimados para modelo de HDS com 2 grupamentos e 2 reações catalíticas de primeira ordem.

Reação	parâmetro	valor	parâmetro	valor
r1	θ_1	-3,40694E+00	θ_3	1,16209E+00
r2	θ_2	-8,04506E-01	θ_4	2,09939E+00
-	θ_5	3,79711E-01	-	-

O valor do parâmetro θ_5 , leva, a partir das equações 6-27 e 6-28, a um valor inicial de S3 (enxofre “difícil”) de 0,2587, e S2 (enxofre “fácil”) de 0,6813, somando um total de 0,94% S inicial.

Observa-se que todos os pontos apresentam uma tendência aleatória de erro, sendo maiores os erros nas condições 8 (menor teor de catalisador) e 14 (maior temperatura). O valor da função mínimos quadrados, entretanto, é menor do que o modelo de duas reações com ordem ajustada (item 6.2.4).

A Figura 6-14 apresenta a conversão simulada para a condição da corrida 7. Observa-se a conversão maior, rápida, da fração S2, e o declínio de S3 com menor velocidade. Isso concorda com a suposição de que a fração S3 seria a fração “difícil” e S2 a fração “fácil”.

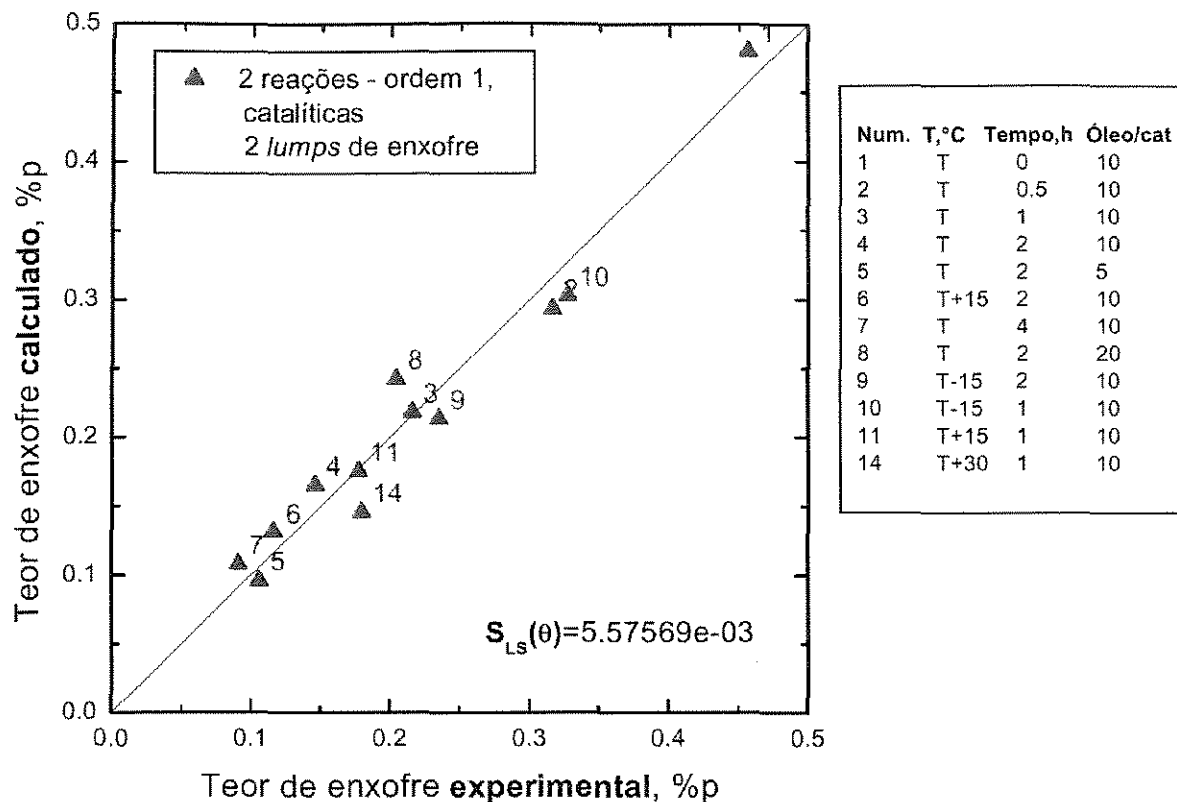


Figura 6-13 - Valores preditos versus observados, remoção de enxofre, 2 grupamentos de enxofre, 2 reações de primeira ordem catalíticas.

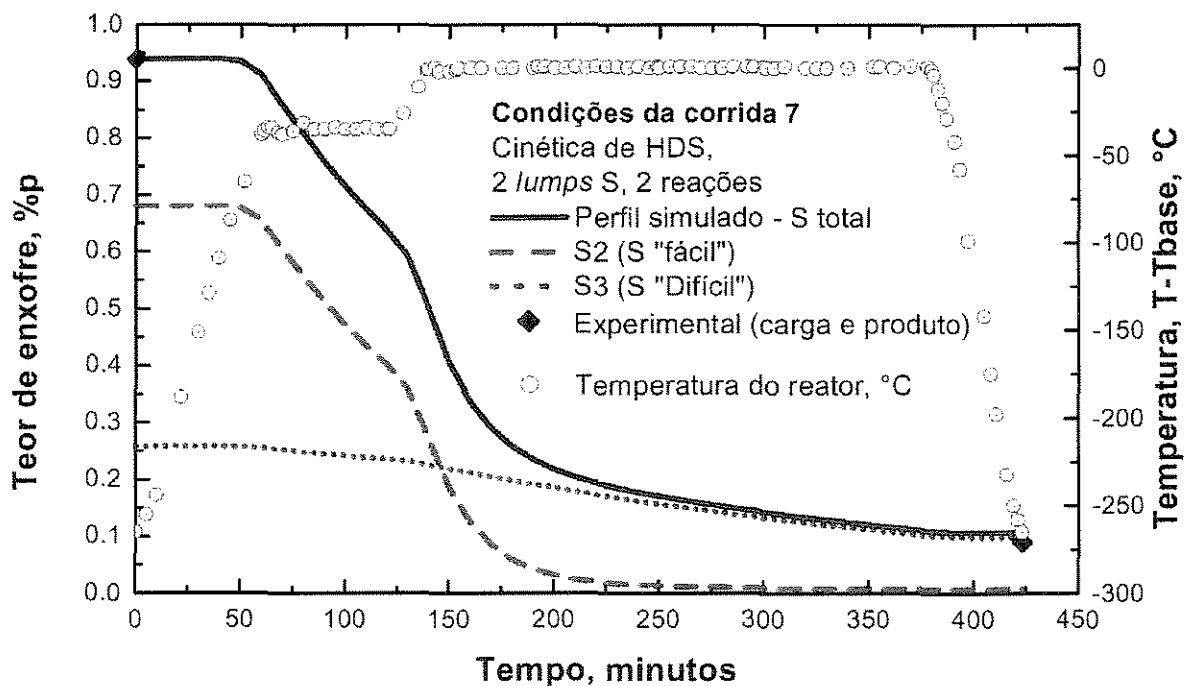


Figura 6-14 – Perfil de teor de enxofre simulado com as condições da corrida 7, empregando a cinética de 2 grupamentos e 2 reações.

6.2.6 Modelo com 2 grupamentos, 3 reações de primeira ordem

A fim de prosseguir na investigação representação da função HDS como uma combinação de reações de primeira ordem, uma reação adicional foi adicionada ao modelo do item 6.2.5. O esquema reacional com 2 grupamentos e 3 reações catalíticas de primeira ordem é descrito pela Figura 6-15. Além da transformação do enxofre “difícil” em “fácil” (*lump* S2), que é por sua vez desulfurizado, também considerou-se a hidrodessulfurização direta do S “difícil” ou S3.

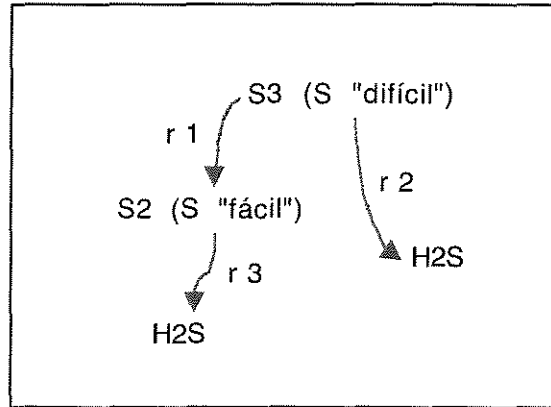


Figura 6-15 – Esquema reacional para o modelo com 2 grupamentos e duas reações, item 6.2.6

O modelo é expresso por:

$$S1 = S2 + S3$$

$$\frac{d\eta_{S1}}{dt} = \frac{d\eta_{S2}}{dt} + \frac{d\eta_{S3}}{dt}$$

$$\frac{d\eta_{S2}}{dt} = g_{S2} = +k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} - k_3 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S2}$$

6-32

$$\frac{d\eta_{S3}}{dt} = g_{S3} = -k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} - k_2 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3}$$

ainda, os coeficientes da taxa são, seguindo-se o mesmo esquema de numeração dos parâmetros:

$$k_1 = \exp \left[\theta_1 - \sqrt{(\theta_4)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right]$$

$$k_2 = \exp \left[\theta_2 - \sqrt{(\theta_5)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right]$$

6-33

$$k_3 = \exp \left[\theta_3 - \sqrt{(\theta_6)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right]$$

O teor de S2 e S3 iniciais é definido pelo parâmetro θ_7 , substituindo-se θ_5 por este nas equações 6-27 e 6-28. O cálculo das funções em relação às respostas (S2 e S3), é dado por:

$$\begin{aligned}
 \frac{dg_{S2}}{d\eta_{S2}} &= -k_3 \cdot M_{Cat} \\
 \frac{dg_{S2}}{d\eta_{S3}} &= +k_1 \cdot M_{Cat} \\
 \frac{dg_{S3}}{d\eta_{S2}} &= 0 \\
 \frac{dg_{S3}}{d\eta_{S3}} &= -k_1 \cdot M_{Cat} - k_2 \cdot M_{Cat}
 \end{aligned} \tag{6-34}$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são (quando não apresentadas, iguais a zero):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_1} &= +k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_1} &= -k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} \\
 \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_3} &= -k_3 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S2} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_2} &= -k_2 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} \\
 \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_4} &= -\theta_4 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_4)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_4} &= +\theta_4 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_4)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3} \\
 \frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_6} &= +\theta_6 k_3 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_6)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S2} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_5} &= +\theta_5 k_2 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_5)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3}
 \end{aligned} \tag{6-35}$$

Os valores iniciais dos parâmetros de sensibilidade são calculados conforme a equação 6-31, substituindo-se o equivalente do modelo anterior (θ_5) por θ_7 . Ao todo, são 7 parâmetros, ajustados pelo método de mínimos quadrados e minimização pelo método híbrido proposto. Foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 6-4, para um valor da função mínimos quadrados $S_{LS}(\theta) = 2,6689 \times 10^{-3}$ e índice de correlação 0,989487. Na Figura 6-16 são apresentados os valores calculados versus os experimentais.

Tabela 6-4 – Parâmetros estimados para modelo de HDS com 2 grupamentos e 3 reações catalíticas de primeira ordem.

Reação	parâmetro	valor	parâmetro	valor
r1	θ_1	-3,0527E+00	θ_4	2,4460E-01
r2	θ_2	-8,9399E-01	θ_5	2,1338E+00
r3	θ_3	-3,1247E+00	θ_6	8,2999E-01
	θ_7	1,9773E+01	-	-

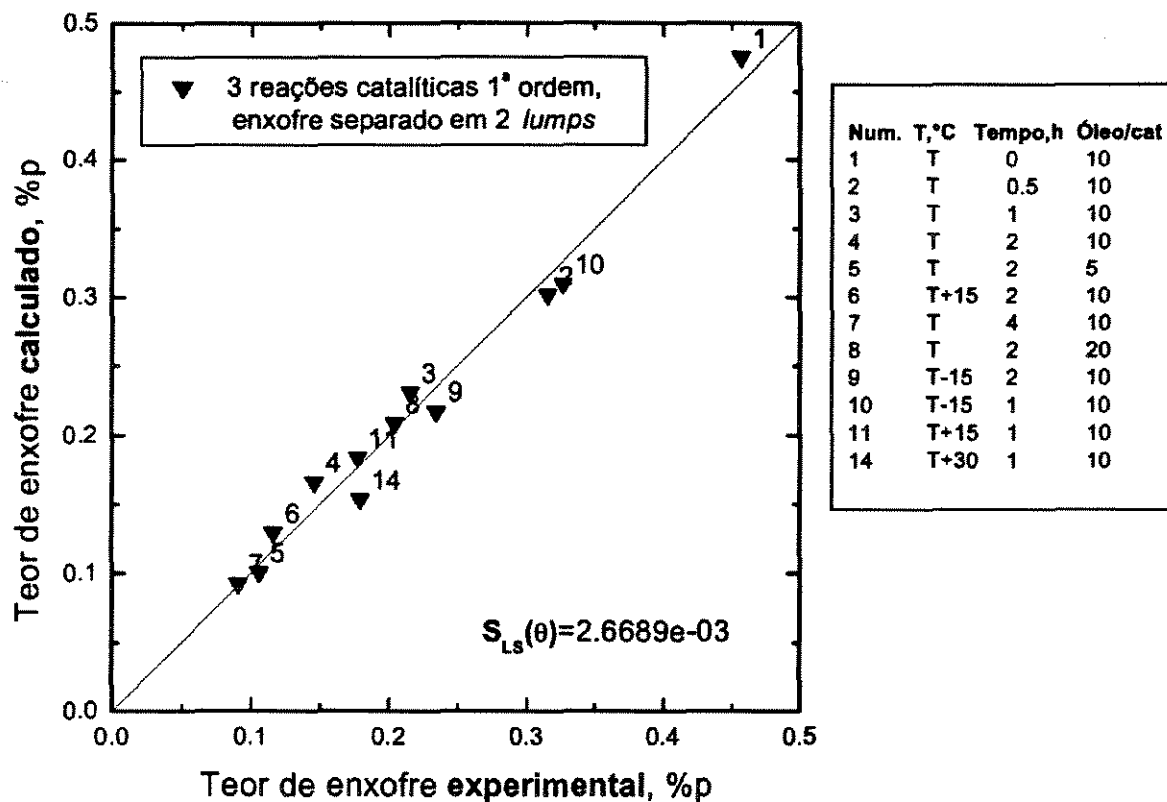


Figura 6-16 – Valores preditos versus observados, remoção de enxofre, 2 grupamentos de enxofre, 3 reações de primeira ordem catalíticas.

O valor da função $S_{LS}(\theta)$ é menor e a correlação maior do que qualquer outro modelo anterior. Não se observam tendências maiores na distribuição dos pontos na Figura 6-16.

O valor do parâmetro θ_7 , entretanto, leva a um valor inicial de S3 de 0,89475 e um valor inicial de 0,04525. Ainda, conforme a Figura 6-17, o parâmetro assumido como “difícil” reage mais facilmente, e o “fácil” mais dificilmente. Isso está em desacordo com o conhecimento sobre a química de remoção de enxofre – sabe-se que a fração mais dificilmente convertida (pelo resultado do ajuste, S2) não cresce ao longo da reação.

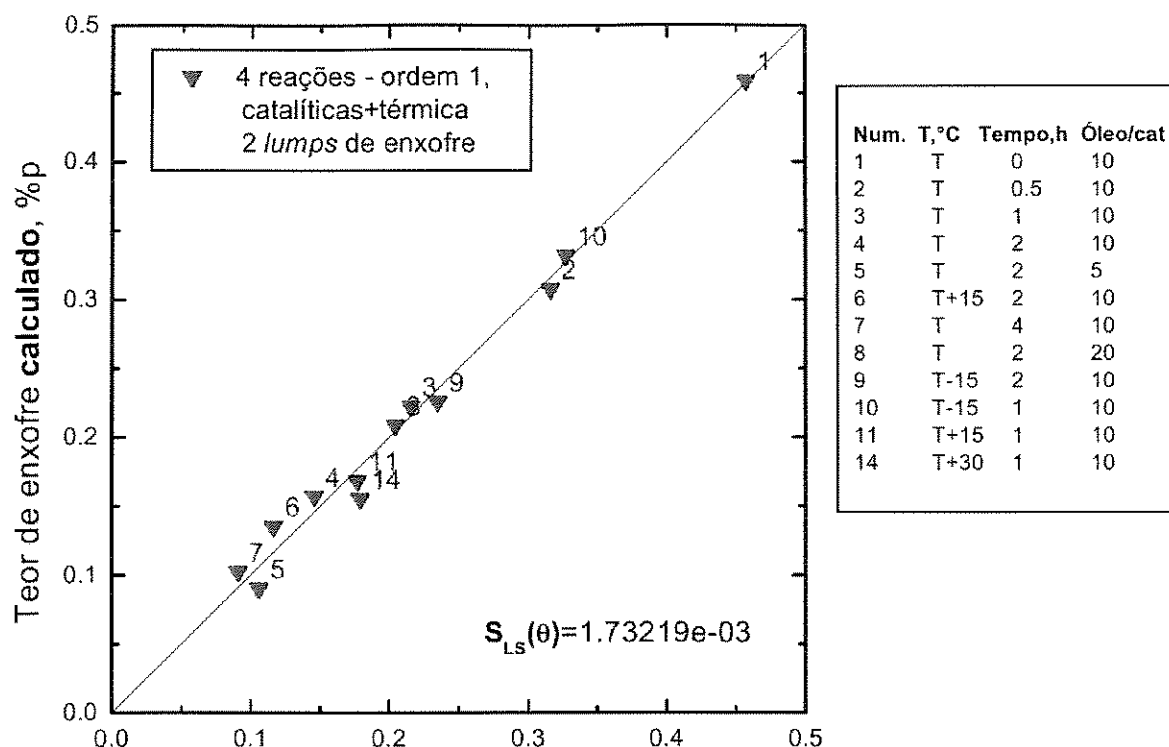


Figura 6-17 – Perfil de teor de enxofre simulado com as condições da corrida 7, empregando a cinética de 2 grupamentos e 3 reações.

Por fim, ajustou-se os parâmetros do mecanismo completo apresentado por Gray e Ayasse para remoção de enxofre de frações residuais, a fim de verificar se os parâmetros ajustados corresponderiam ao esperado do ponto de vista reacional.

6.2.7 Modelo com 2 grupamentos e 4 reações de primeira ordem, 3 catalíticas e 1 térmica

O mecanismo completo, proposto por GRAY e AYASSE (1995), foi transposto para o esquema de reação apresentado na Figura 6-18. O grupamento S3 corresponderia ao enxofre tiofênico, enquanto o grupamento S2, ao enxofre do tipo sulfeto. As setas azuis referem-se a reações catalíticas e a vermelha, reação térmica.

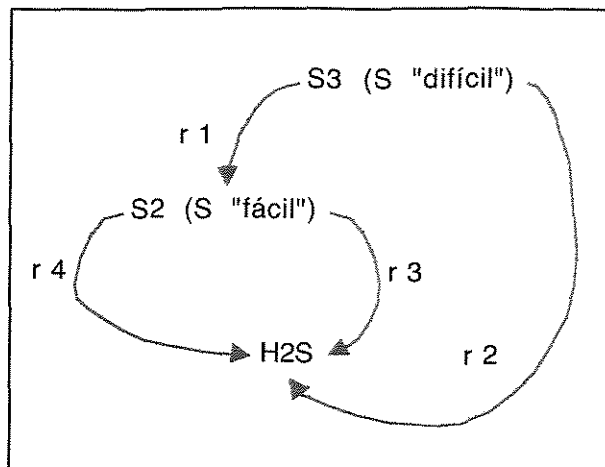


Figura 6-18 – Esquema reacional para o modelo de HDS com 2 grupamentos e 4 reações.

O modelo é expresso por:

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_{S2}}{dt} = g_{S2} &= +k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} - k_3 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S2} - k_4 \cdot \eta_{S2} \\ \frac{d\eta_{S3}}{dt} = g_{S3} &= -k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} - k_2 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} \end{aligned} \quad 6-36$$

ainda, os coeficientes da taxa são, seguindo-se o mesmo esquema de numeração dos parâmetros:

$$\begin{aligned} k_1 &= \exp \left[\theta_1 - \sqrt{(\theta_5)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \\ k_2 &= \exp \left[\theta_2 - \sqrt{(\theta_6)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \\ k_3 &= \exp \left[\theta_3 - \sqrt{(\theta_7)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \\ k_4 &= \exp \left[\theta_4 - \sqrt{(\theta_8)^2} 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right] \end{aligned} \quad 6-37$$

O teor de S2 e S3 iniciais é definido pelo parâmetro θ_9 , substituindo-se θ_5 por este nas equações 6-27 e 6-28. O cálculo das funções em relação às respostas (S2 e S3) é dado por:

$$\begin{aligned}
\frac{dg_{S2}}{d\eta_{S2}} &= -k_3 \cdot M_{Cat} - k_4 \\
\frac{dg_{S2}}{d\eta_{S3}} &= +k_1 \cdot M_{Cat} \\
\frac{dg_{S3}}{d\eta_{S2}} &= 0 \\
\frac{dg_{S3}}{d\eta_{S3}} &= -k_1 \cdot M_{Cat} - k_2 \cdot M_{Cat}
\end{aligned}
\tag{6-38}$$

e as equações das derivadas da função em relação aos parâmetros, são (quando não apresentadas, iguais a zero):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_1} &= +k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_1} &= -k_1 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} \\
\frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_3} &= -k_3 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S2} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_2} &= -k_2 \cdot M_{Cat} \cdot \eta_{S3} \\
\frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_4} &= -k_4 \cdot \eta_{S2} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_5} &= +\theta_5 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_4)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3} \\
\frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_5} &= -\theta_5 k_1 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_5)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3} & \frac{\partial g_{S3}}{\partial \theta_6} &= +\theta_6 k_2 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_6)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S3} \\
\frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_7} &= +\theta_7 k_3 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_7)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) M_{Cat} \eta_{S2} & & \\
\frac{\partial g_{S2}}{\partial \theta_8} &= +\theta_8 k_4 \frac{10^4}{\sqrt{(\theta_8)^2}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \eta_{S2} & &
\end{aligned}
\tag{6-39}$$

Os valores iniciais dos parâmetros de sensibilidade são calculados conforme a equação 6-31, substituindo-se θ_5 por θ_9 . Ao todo, são 9 parâmetros, ajustados pelo método de mínimos quadrados e minimização pelo método híbrido proposto. Foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 6-5, para um valor da função mínimos quadrados $S_{LS}(\theta)=1,73219\text{e-}03$ e índice de correlação 0,993088. Na Figura 6-16 são apresentados os valores calculados versus os experimentais.

Tabela 6-5 – Parâmetros estimados para modelo de HDS com 2 grupamentos e 4 reações.

Reação	parâmetro	valor	parâmetro	valor
r1	θ_1	-4.83627E+00	θ_5	-6.36627E-01
r2	θ_2	-3.81641E+00	θ_6	5.08329E-01
r3	θ_3	-3.14383E+00	θ_7	-1.47833E-02
r4	θ_4	-3.60583E+00	θ_8	3.66036E+00
-	θ_9	3.82879E-01	-	-

Em termos de valor de função e grau de correlação, o presente modelo representa melhor os pontos do que todos os outros modelos anteriormente apresentados. Analisando-se a Figura 6-20, não se observa tendência de erro nos pontos.

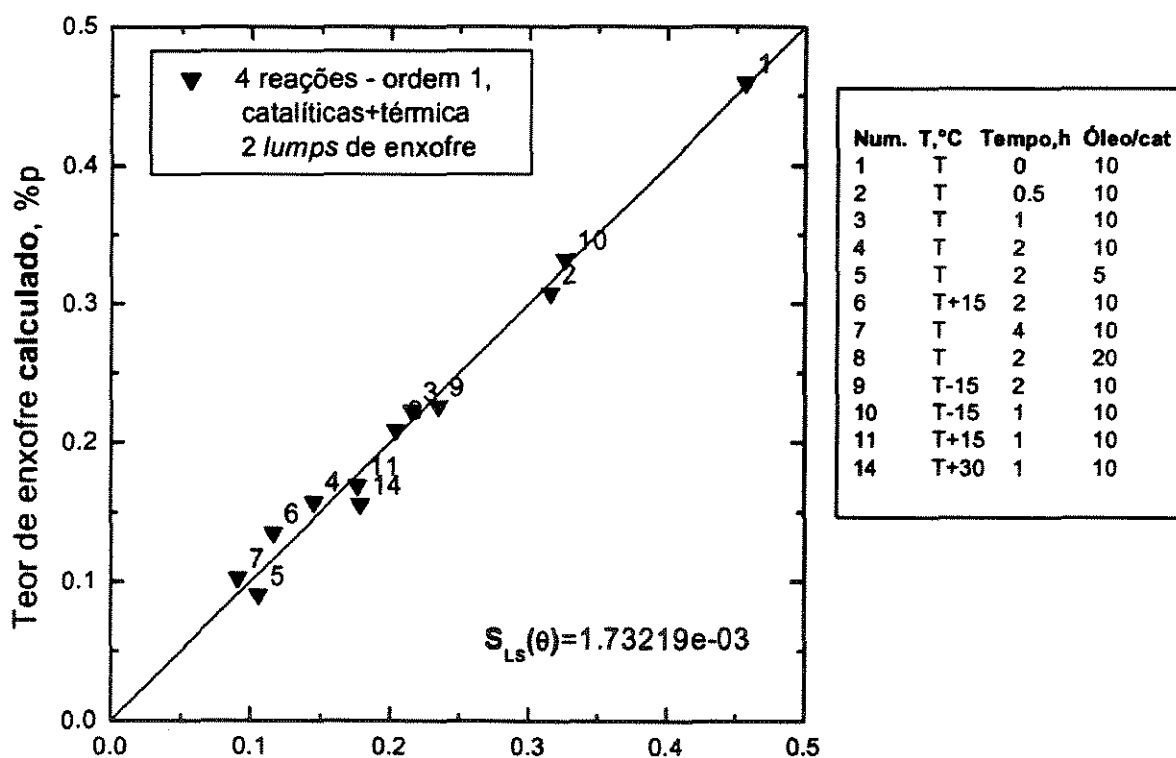


Figura 6-19 Valores preditos versus observados, remoção de enxofre, 2 grupamentos de enxofre, 4 reações de primeira ordem, 3 catalíticas e 1 térmica.

O valor do parâmetro de cálculo da partição das frações S2 e S3 (θ_9) levou a um valor inicial de S2 (S “fácil”) de 0,2603 e conseqüentemente um valor de S3 de 0,6797, totalizando um valor de S inicial total de 0,94). Comparado ao modelo anterior, (item 6.2.6), o valor é bastante menor, e similar ao do modelo com 2 reações (item 6.2.5, $S_2=0,2587$).

Analisando-se o perfil de valores simulados para as condições da corrida 7, Figura 6-20, observa-se que o grupamento S3 foi realmente a fração difícil, com pequena conversão, ao contrário do grupamento S2. Entretanto, o modelo pode ser questionável a baixas temperaturas: a conversão de enxofre inicia a baixas temperaturas, uma energia de ativação (θ_7) maior representaria melhor a conversão nessas condições. Por outro lado, a remoção a baixas temperaturas pode estar representando o mecanismo de remoção de S durante a sulfetação do catalisador. Considera-se porém que a cinética seja bastante efetiva para a faixa de temperatura, tempo e massa de catalisador trabalhados.

Uma linha diversa de trabalho seria considerar mais *lumps* ou grupamentos, por sua vez ligados não só a características químicas (sulfeto ou tiofeno), mas também à faixa de ebulição / fração do resíduo. As correlações entre rendimento de resíduo e teor de RCM versus teor de enxofre, Figura 3-15 e Figura 3-16, sugerem a possibilidade. Entretanto, o número de corridas foi restrito, e não foi efetuada análise de natureza química ou fracionamento e análise de cortes dos produtos de diversas faixas de ebulição.

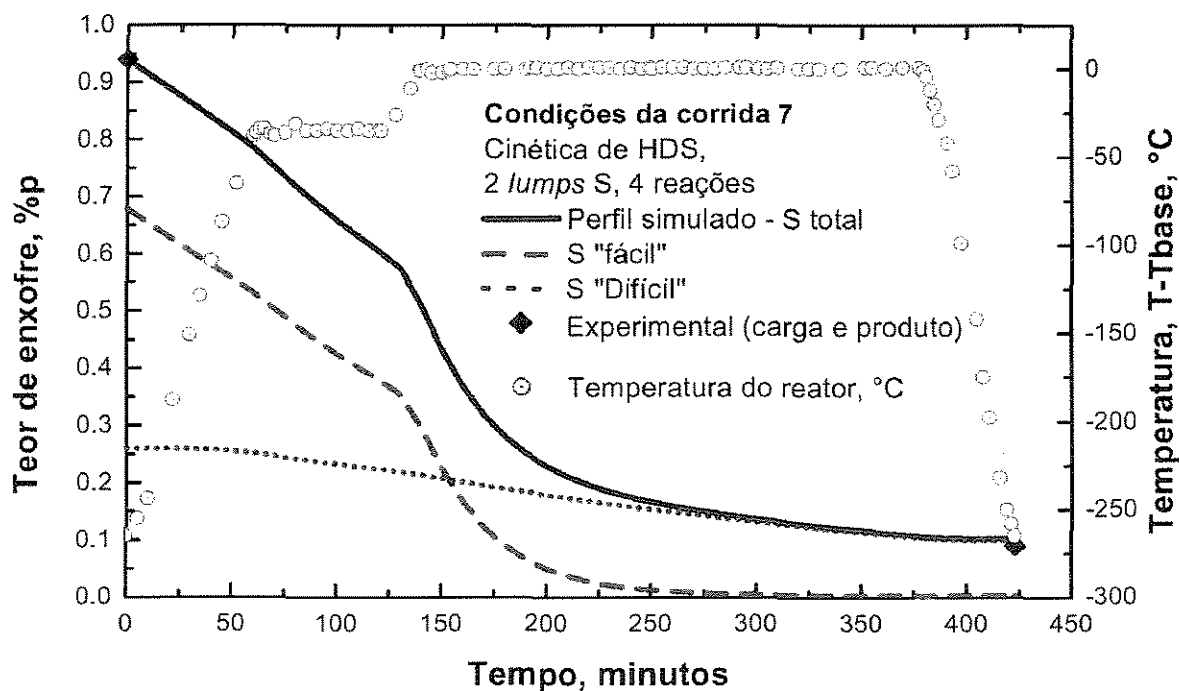


Figura 6-20 – Perfil de teor de enxofre simulado com as condições da corrida 7, empregando a cinética de 2 grupamentos e 4 reações.

6.2.8 Simulação da função HDS a partir de cinética

Empregando-se o modelo com dois grupamentos e quatro reações (item 6.2.7), assumindo-se temperaturas constantes ao longo de toda a reação, diversos tempos e teores de catalisador, são obtidos perfis simulados.

A faixa de temperatura considerada na simulação abrangeu as temperaturas utilizadas nos patamares superiores ($T_{base}-15^{\circ}\text{C}$, T_{base} , $T_{base}+15^{\circ}\text{C}$ e $T_{base}+30^{\circ}\text{C}$) e a temperatura no patamar inferior ($T_{base}-35^{\circ}\text{C}$). O tempo considerado foi bastante amplo, de 0 a 240 minutos. A extrapolação maior foi referente ao teor de catalisador expresso pela relação mássica óleo/catalisador, trabalhando-se com uma relação de até 1 (estima-se que o leito fixo de fluxo empistonado descendente opere nessa faixa, ou com massa ainda maior de catalisador).

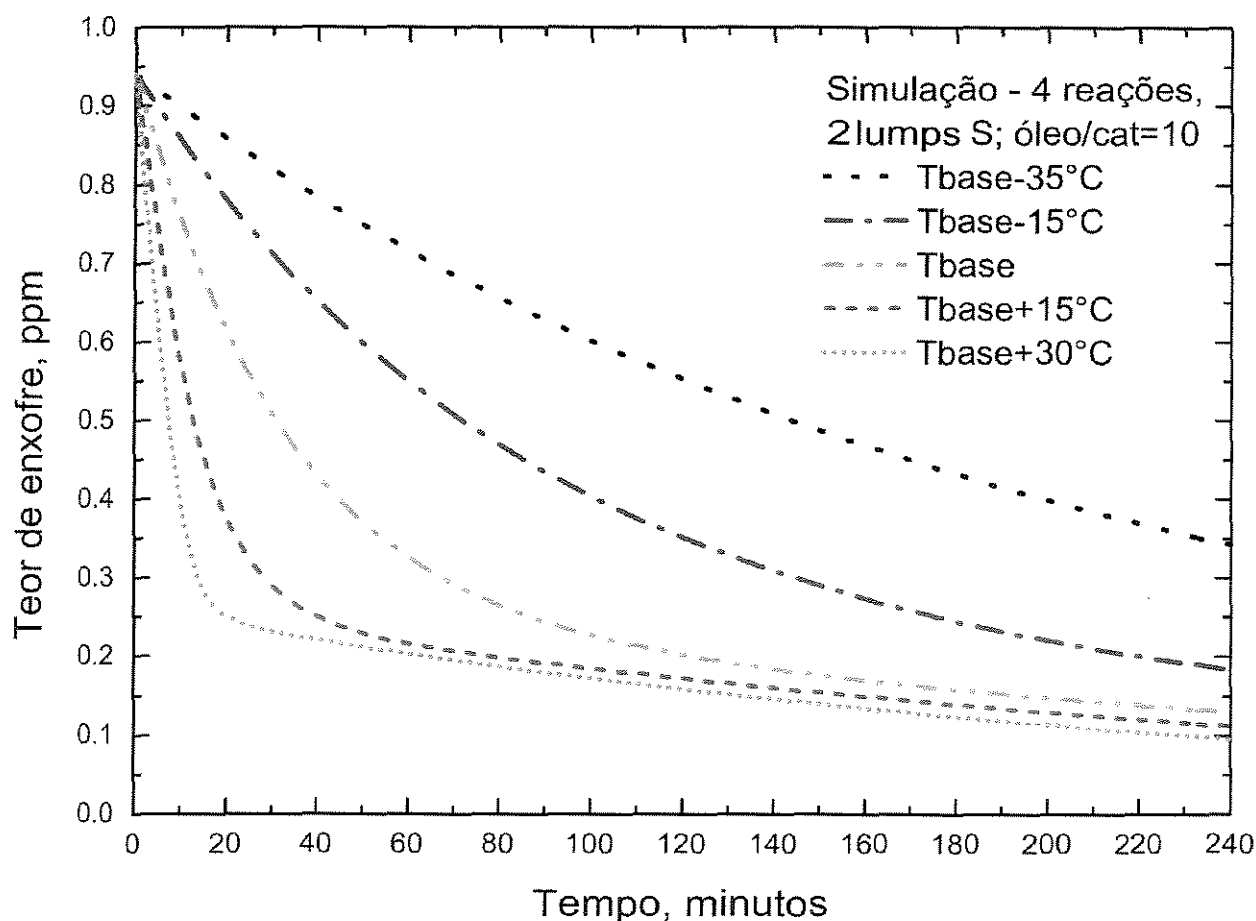


Figura 6-21 – Perfis de teor de enxofre ao longo do tempo, para diversas temperaturas.

Na Figura 6-21 são apresentados os resultados de simulação a diversos tempos e temperaturas, para uma relação catalisador/óleo de 10. Observa-se uma queda inicial acentuada do teor de enxofre, com diminuição menor após determinado limite, da faixa de 0,25%p (enxofre

“difícil”). O valor simulado representa bem a tendência verificada experimentalmente, conforme Figura 3-12.

Observa-se na Figura 6-22 que o aumento da temperatura tem efeito menor na conversão da fração de enxofre mais difícil. O mesmo comportamento é verificado experimentalmente, conforme Figura 3-13.

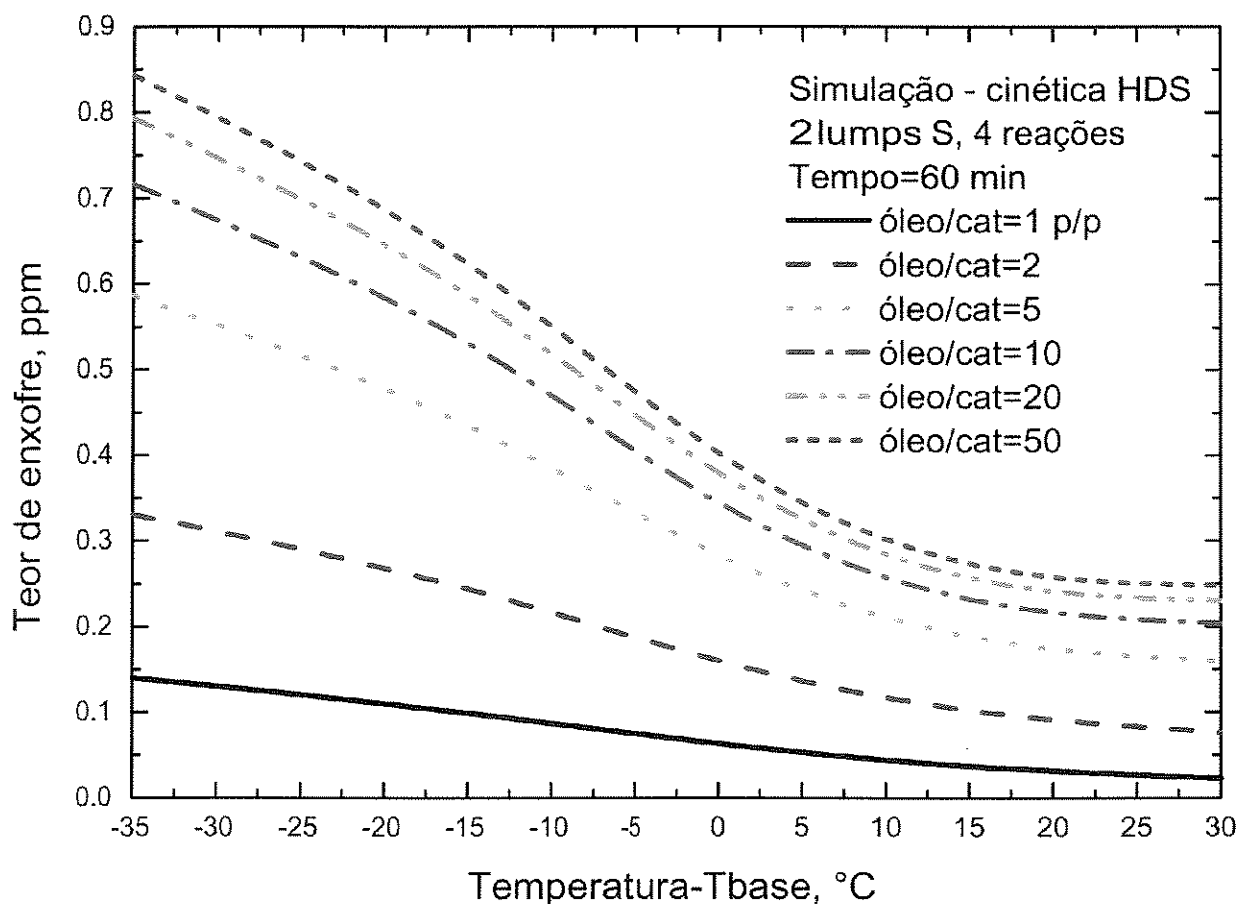


Figura 6-22 – Perfis de teor de enxofre ao longo da temperatura de reação a um tempo fixo de 60 min, para diversas relações óleo/catalisador.

A variável de maior impacto na conversão da fração mais dificilmente desulfurizável é o teor de catalisador presente na mistura, conforme observado na Figura 6-23. Apesar das relações massa de óleo/catalisador menores que 5 (considerada experimentalmente) sejam extrapolações, ainda assim pode-se verificar que os baixos teores de óleo/catalisador são alcançáveis em reator de leito fixo gotejante, que operam com “holdup” de líquido da ordem de ou menores que o teor de sólidos presentes.

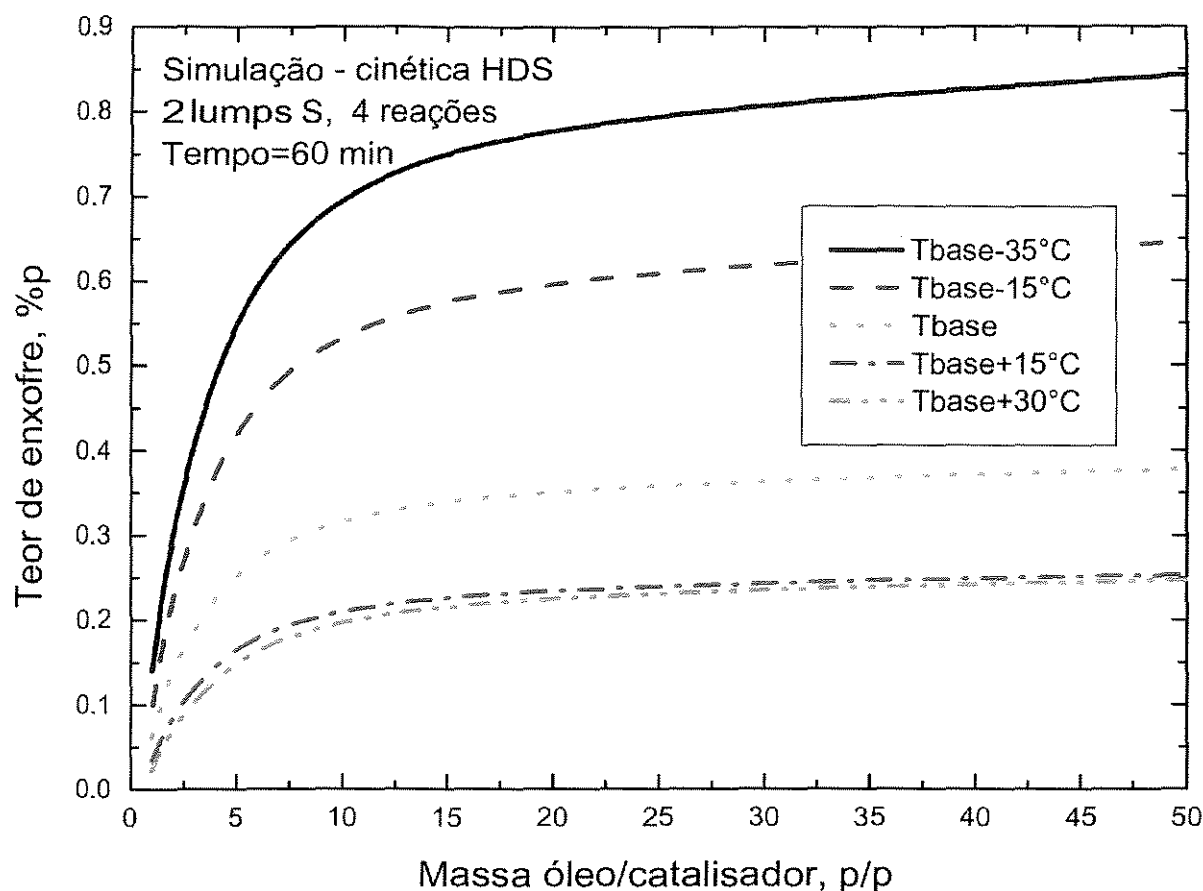


Figura 6-23 - Perfis de teor de enxofre variando-se a relação catalisador/óleo, para diversas temperaturas.

Resultados equivalentes foram alcançados empregando-se a cinética de 1 *lump*, duas reações paralelas, térmica e catalítica (item 6.2.4).

6.3 Hidroconversão

A faixa de produtos obtidos na função de hidroconversão foi bastante ampla. Conforme a Tabela 3-2, a maior fração mássica de resíduo no produto foi de 0,666 e a menor, de 0,248, para um teor de resíduo na carga de 0,786. Foram encontrados teores de gasóleo de 0,123 a 0,309, e diesel de 0,091 a 0,365, além do corte leve (nafta + gás) de até 0,08.

Diversas cinéticas são consideradas, procurando compromisso entre o melhor ajuste, um número o menor possível de parâmetros e a concordância com os caminhos de reação citados na literatura. Ainda, foram considerados os cortes de interesse comercial na indústria de refino, ao

contrário da maior parte das cinéticas publicadas, que referem-se à classes de solubilidade do resíduo, e não a cortes de interesse comercial (conforme discutido no item 2.4.3).

O procedimento de formulação das cinéticas foi previamente descrito no item 4.1. O método dos mínimos quadrados foi empregado, sendo também apresentados posteriormente parâmetros obtidos empregando-se o critério de Box e Draper para algumas cinéticas (item 6.3.2). As funções objetivo foram minimizadas pelo procedimento híbrido desenvolvido (item 5).

Ainda, a fim de considerar o efeito de concentração de catalisador, cinéticas mistas contemplaram reações térmicas e catalíticas. As reações térmicas são representadas nas figuras pelas setas em vermelho e as catalíticas em azul.

As cinéticas inicialmente consideradas referem-se a 4 respostas (nafta+gás, diesel, gasóleo e resíduo). Uma vez que se sabe haverem diversas reatividades dos constituintes da fração residual, foi proposto considerar a informação de resíduo carbono na cinética, separando a fração residual em uma fração RCM e em uma fração não-RCM (definida como a fração de RV menos o teor de resíduo carbono micro). A vantagem é adicionar uma resposta desejada (RCM) e considerar a reatividade diversa da porção mais refratária do resíduo sem a necessidade de um parâmetro *ad hoc* para separação em resíduo “fácil” e “difícil” (como efetuado para a função HDS, item 6.2.5).

As redes cinéticas consideradas são apresentadas na Figura 6-24, Figura 6-27, Figura 6-30 e seguintes. As setas apontam as reações e o sentido das mesmas, além de serem térmicas ou catalíticas. Reações térmicas ou catalíticas, no presente trabalho, leia-se coeficientes das taxas relacionados apenas à massa de reagente, ou relacionado à massa de catalisador presente. Cada esquema define e representa um único sistema de equações diferenciais, e um subconjunto de equações diferenciais para cálculo dos parâmetros de sensibilidade particular. Por brevidade, tais equações não são apresentadas no texto, mas as implementações encontram-se anexas, no item 9.3 (Rotinas dos diversos modelos cinéticos de HCC considerados). Foram consideradas apenas reações de primeira ordem, já que a refratariedade do resíduo estava representada ao se considerar este como constituído de RV não-RCM e RCM.

Além das figuras dos esquemas, dos gráficos de valores calculados versus experimentais e da análise dos coeficientes das taxas de relação relativos, encontram-se anexas no item 9.1 tabelas dos valores calculados versus os experimentais, e os erros percentuais dos rendimentos.

6.3.1 Cinéticas com 4 respostas

Os modelos iniciais consideraram as 4 respostas determinadas do ensaio de destilação simulada.

As metodologias utilizadas para o ajuste foram apresentadas anteriormente, conforme itens 4.2 e 4.3.

6.3.1.1 Esquema A – 3 reações em seqüência, 6 parâmetros

A primeira rede de reação relacionando as frações de interesse é apresentada na Figura 6-24 – Esquema reacional A. No esquema A, são consideradas três reações térmicas (independentes da concentração de catalisador) em seqüência. Cada coeficiente da taxa é definido da mesma forma que a equação 4-2.

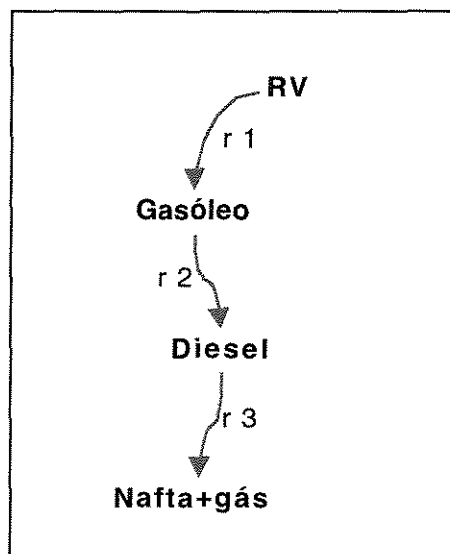


Figura 6-24 – Esquema reacional A

Os resultados do ajuste dos parâmetros são apresentados na Tabela 6-6, Figura 6-25 e Figura 6-26. Os valores numéricos dos rendimentos calculados e experimentais, e a tabela dos erros percentuais são apresentados na Tabela 9-1 e Tabela 9-2. O valor da função mínimos quadrados foi de $3,4494 \times 10^{-2}$ e um índice de correlação de 0,988771. Observa-se uma tendência dos valores de resíduo calculados serem maiores os valores experimentais, mostrando uma inadequação do modelo.

De um modo geral, a tendência da nafta foi apresentar erros maiores (em termos de erro%), seguido do diesel, resíduo e gasóleo. Em termos absolutos, os erros do resíduo foram maiores. Os erros de ajuste são significativamente maiores do que os erros puros, sendo portanto o modelo significativo (pode-se dizer que o erro se deve a falta de ajuste, e não ao erro analítico).

Conforme a Figura 6-26, a influência maior da temperatura refere-se às reações r2, r1 e em menor grau, r3.

Tabela 6-6 – Valores de parâmetros obtidos para o modelo A, utilizando o método de mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-5,4824E+00	θ_4	1,9748E+00
2	θ_2	-5,2801E+00	θ_5	1,8433E+00
3	θ_3	-6,3196E+00	θ_6	-1,0507E+00

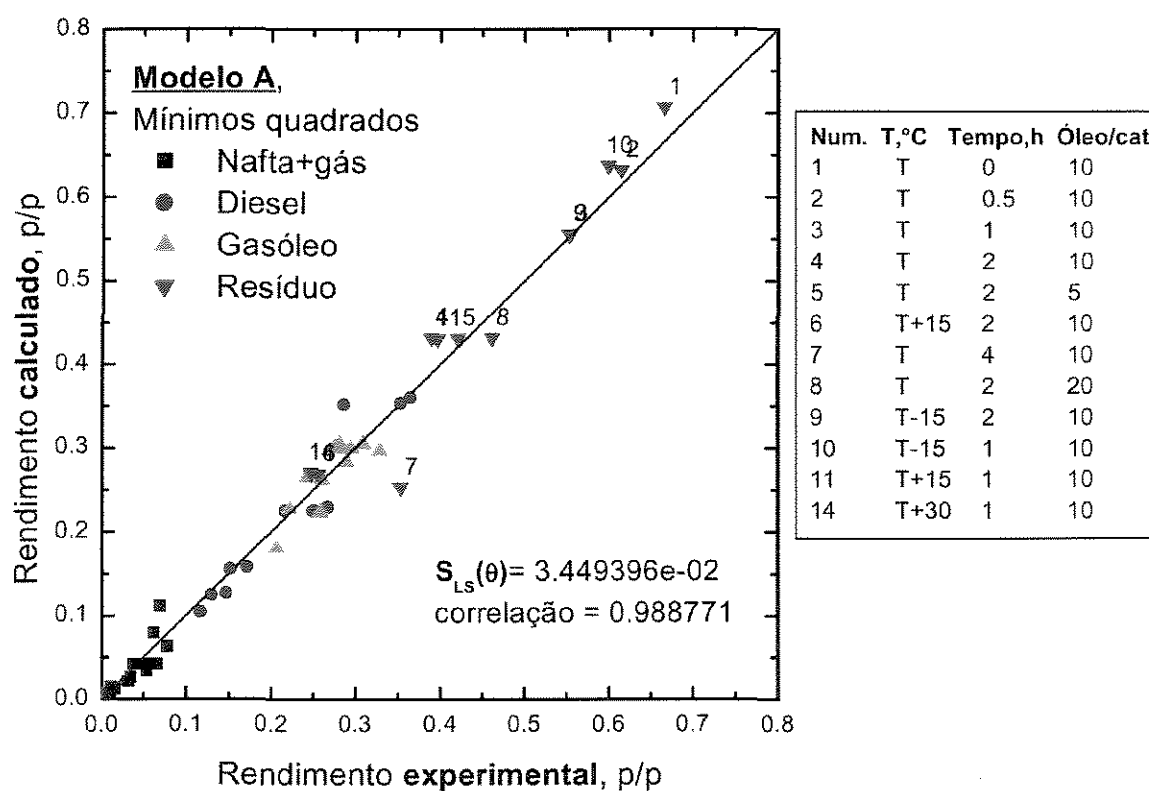


Figura 6-25 – Rendimentos calculados pelo modelo A versus dados experimentais

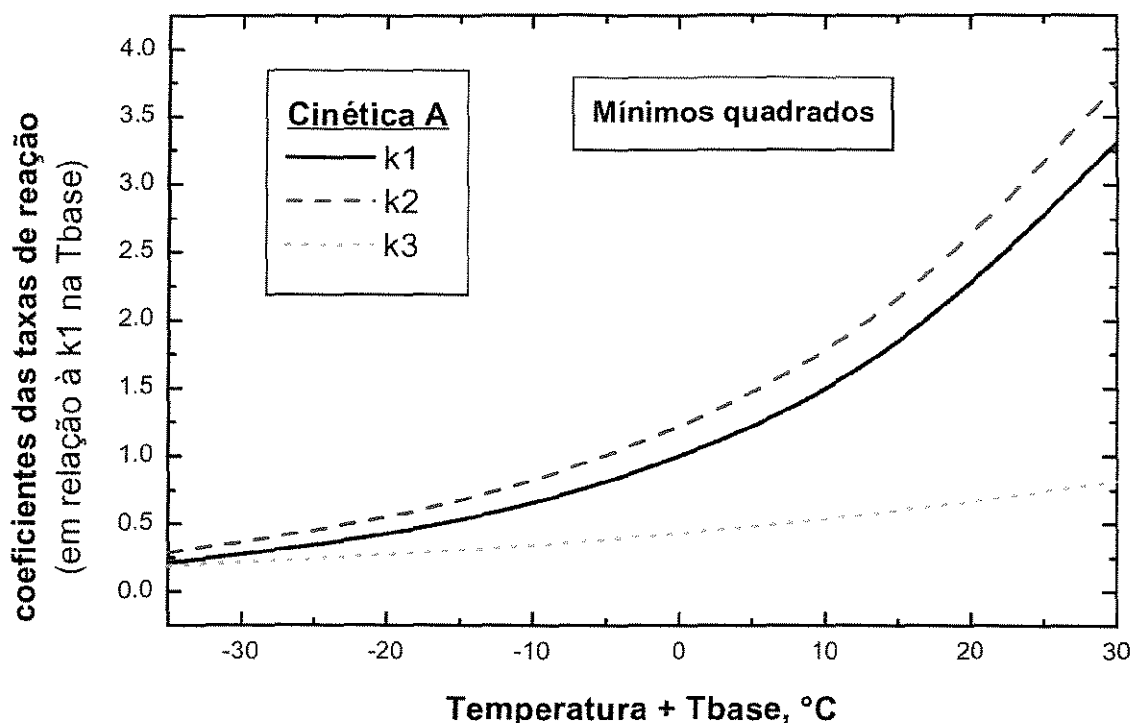


Figura 6-26 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo A, em relação à k_1 na Tbase

6.3.1.2 Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros

Sabe-se que o modelo A não representa de maneira fidedigna os fenômenos envolvidos na hidroconversão de resíduo. O catalisador empregado não é ácido, não favorecendo o craqueamento, e a conversão direta do RV aos produtos é considerada mais importante que a conversão de destilados em frações mais leves (salvo o efeito de hidrotratamento, que diminui a temperatura de ebulição, mas menos significativamente).

Espera-se portanto que o modelo B apresentado na Figura 6-27 represente melhor os dados experimentais, por meio de 3 reações em paralelo. O mesmo procedimento de ajuste foi efetuado, sendo apresentados na Tabela 6-7 os parâmetros obtidos. Com o mesmo número de parâmetros do modelo A, o modelo B apresentou valor de função mínimos quadrados sensivelmente menor, e maior correlação entre os parâmetros (vide Figura 6-28).

Os erros foram melhor distribuídos no modelo B do que no A, conforme Tabela 9-5 e Tabela 9-6. Como o modelo térmico também não prevê a influência do catalisador (efeito catalítico), os resultados das corridas 4, 5 e 8 são praticamente iguais (salvo pequenas diferenças em função dos perfis de temperatura não serem idênticos).

Comparando-se os coeficientes relativos (Figura 6-29), verifica-se que o coeficiente da taxa inicialmente maior (a temperaturas menores) é a reação de formação de gasóleo. Os coeficientes de taxa aumentam sensivelmente para a conversão em diesel e nafta+gás (k_2 e k_3) a temperaturas maiores, a partir de $T_{base}-5^{\circ}\text{C}$ para k_2 e T_{base} para k_3 .

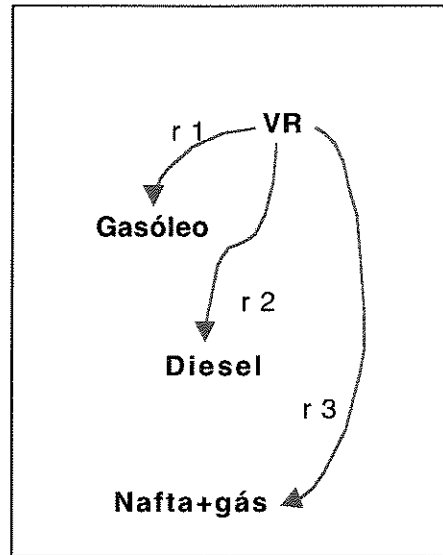


Figura 6-27 – Esquema reacional B

Tabela 6-7 – Valores de parâmetros obtidos para o modelo B, utilizando o método de mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,5542E+00	θ_4	5,3975E-01
2	θ_2	-6,3391E+00	θ_5	-2,7614E+00
3	θ_3	-7,4553E+00	θ_6	-2,5430E+00

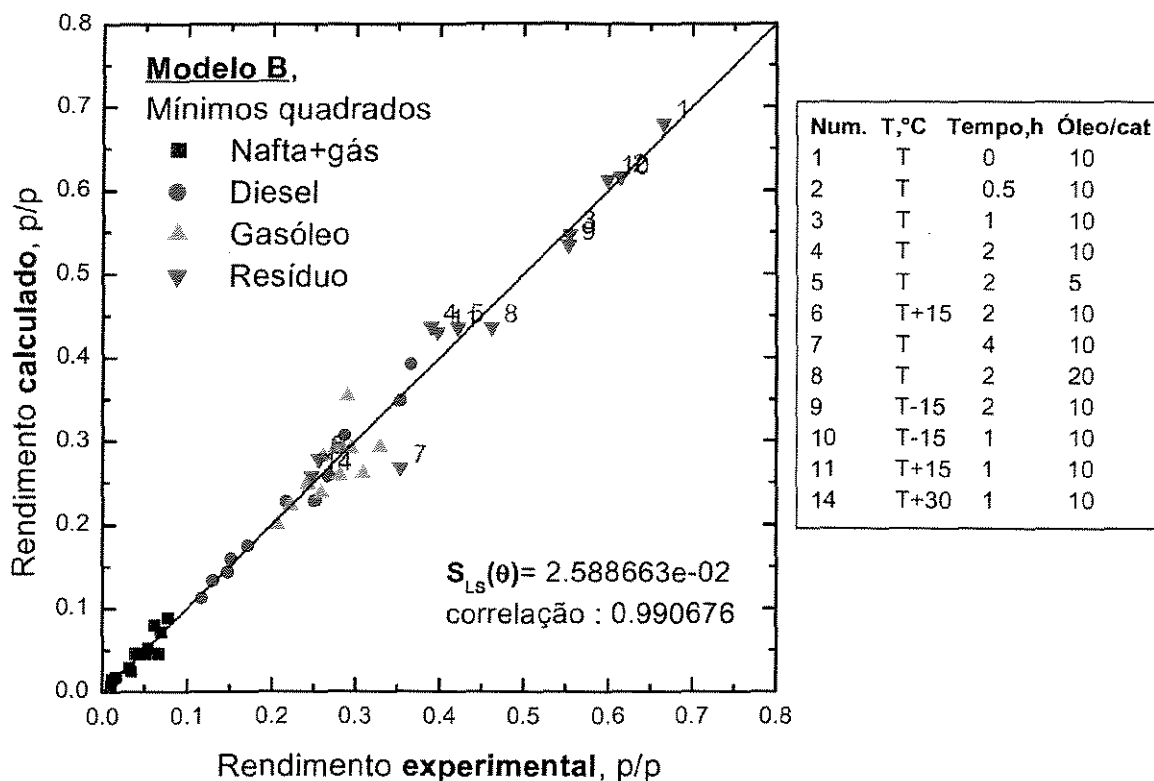


Figura 6-28 – Rendimentos calculados pelo modelo B versus dados experimentais

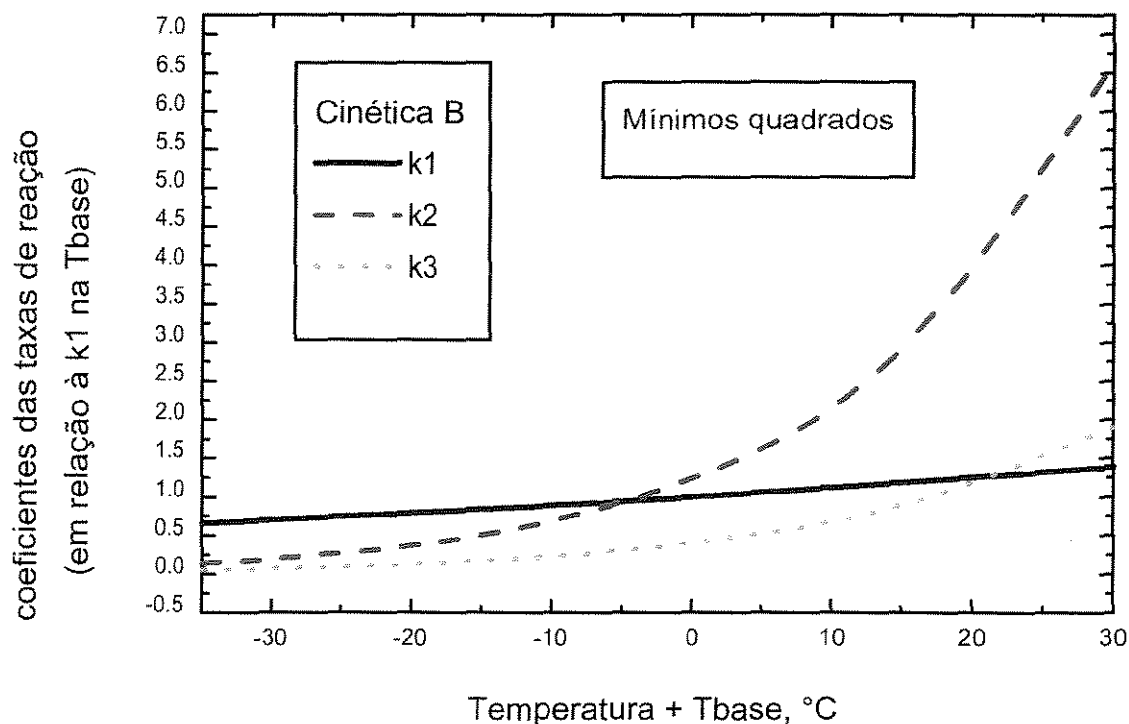


Figura 6-29 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo B, em relação à k_1 na T_{base}

6.3.1.3 Esquema B1 – 5 reações, 10 parâmetros

Levantou-se a seguinte questão: se a combinação da cinética A e B poderia representar melhor a hidroconversão. A cinética B1, combinação entre as duas cinéticas anteriores, foi apresentada na Figura 4-1, exemplificando o procedimento de formulação do modelo. Os resultados do modelo são apresentados no item de desenvolvimento do método, capítulo 5, item 5.3.

O valor da função mínimos quadrados do modelo B1 alcançada foi de $S_{LS}(\theta)=2,2203e-02$, menor do que as funções dos modelos A e B1.

Comparando-se os coeficientes de taxa relativos, Figura 5-5, verifica-se que todas as reações são significativas, principalmente as reações r1, r2 e r3 (coeficiente k3 é menor do que k5, entretanto, a concentração de resíduo é sempre maior).

Os resultados obtidos concordam, de certa forma, com os resultados previamente apresentados em literatura, de que a conversão em destilados e mais leves parte preferencialmente do resíduo, e em menor grau por sobre craqueamento de destilados gerados (que por sua vez são mais refratários ao craqueamento térmico do que o resíduo). Por outro lado, considera-se que exista sobre craqueamento do gasóleo, uma vez que se reporta que este passa por um máximo e diminui – o que não ocorre na cinética caso não se considere alguma reação de conversão do gasóleo.

6.3.1.4 Esquema C – 6 reações paralelas, 12 parâmetros

O esquema C, apresentado na Figura 6-30, consiste de dois conjuntos de reações paralelas, 3 térmicas e 3 catalíticas, perfazendo um total de 6 reações e 12 parâmetros. O objetivo de adicionar mais 3 reações térmicas foi considerar o efeito do catalisador na conversão, observada experimentalmente.

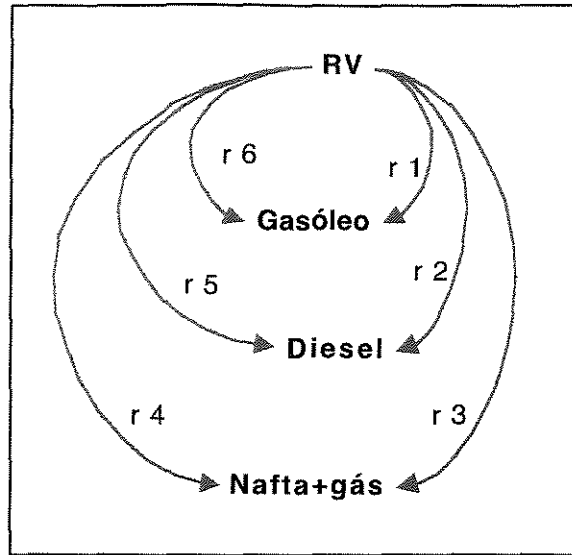


Figura 6-30 – Esquema reacional C

Os parâmetros obtidos no procedimento de ajuste são apresentados na Tabela 6-8, observando-se serem baixos os valores de θ_{10} a θ_{12} . Os valores calculados resultantes do modelo com os parâmetros ajustados são apresentados na Figura 6-31 e numericamente na Tabela 9-9 e Tabela 9-10. Em comparação ao modelo B, os erros relativos ao resíduo, diminuíram, bem como o valor da função mínimos quadrados, $S_{LS}(\theta)=2,313155e-02$.

A Figura 6-32 apresenta os coeficientes das taxas relativos, em relação à k_1 . Observa-se que os coeficientes k_1 , k_2 e k_3 apresentam o comportamento normal de aumento com a temperatura, enquanto k_4 , k_5 e k_6 mantêm-se praticamente constantes. As reações r_4 , r_5 e r_6 devem ser portanto encaradas como uma “correção” para a influência da concentração do catalisador.

Tabela 6-8 Valores de parâmetros da cinética C obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,5591E+0	θ_7	1,2723E+0
2	θ_2	-6,5158E+0	θ_8	2,9816E+0
3	θ_3	-7,8599E+0	θ_9	2,9846E+0
4	θ_4	-6,4878E+0	θ_{10}	-1,7946E-4
5	θ_5	-6,6752E+0	θ_{11}	5,5932E-3
6	θ_6	-6,9896E+0	θ_{12}	-3,7172E-2

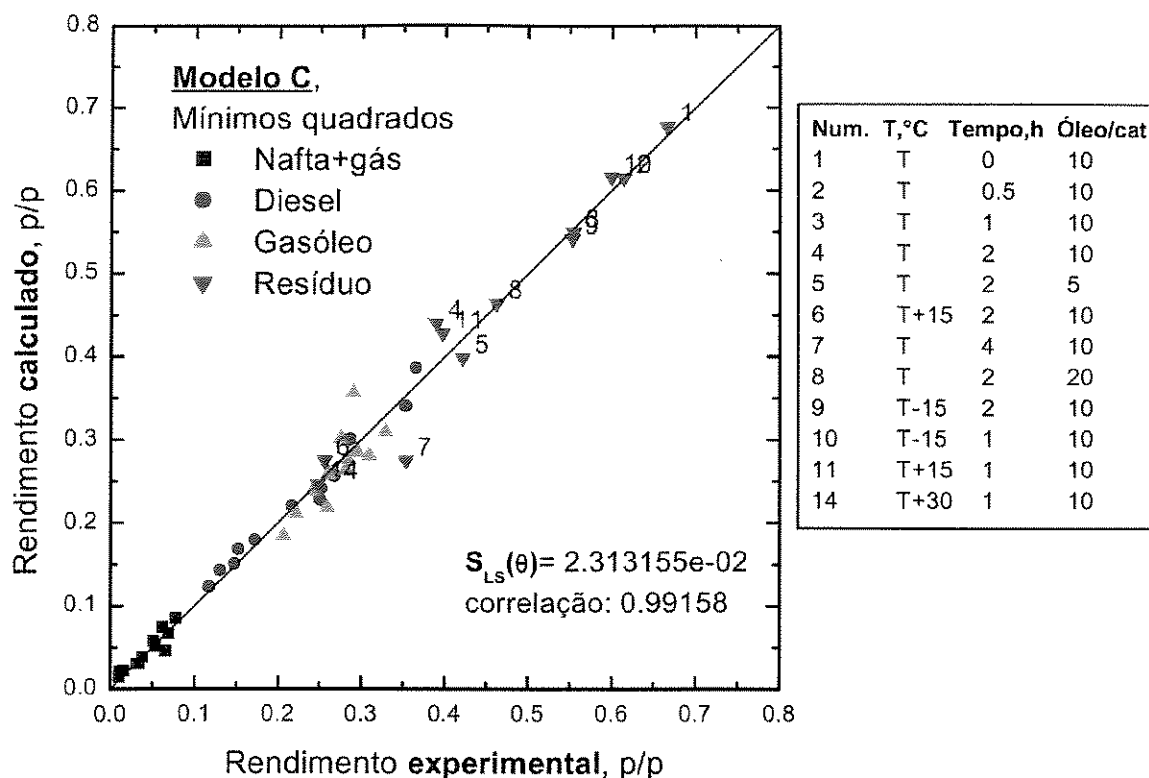


Figura 6-31 - Rendimentos calculados pelo modelo C versus dados experimentais

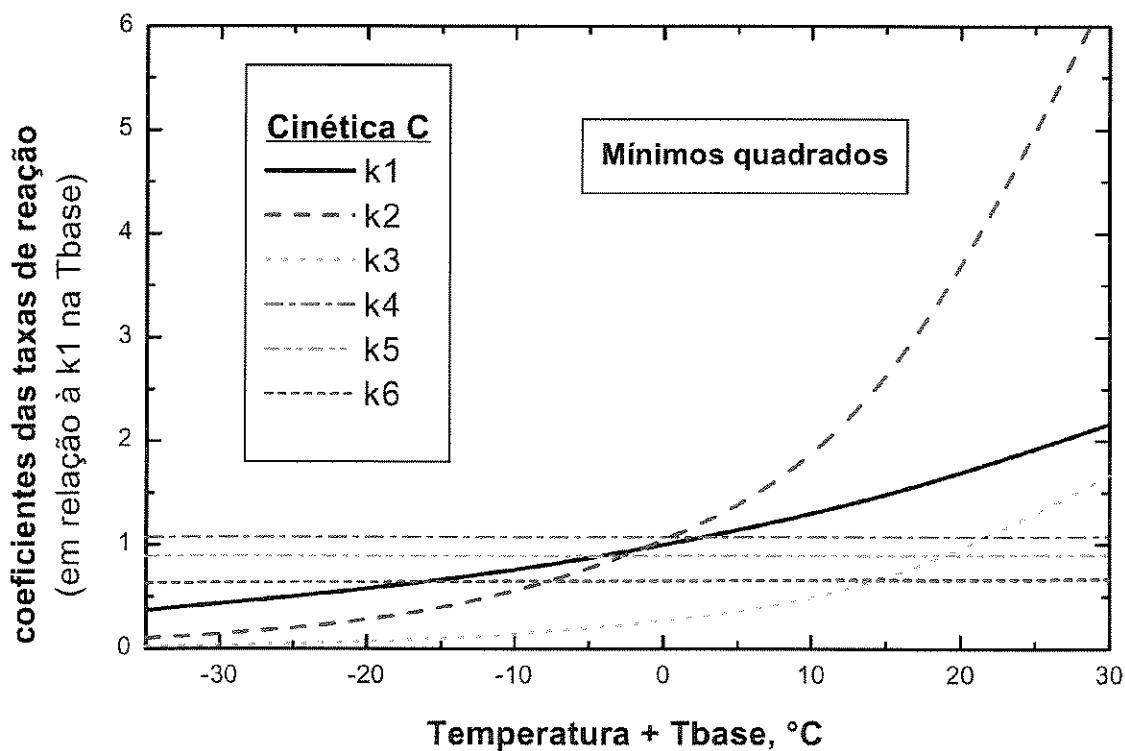


Figura 6-32 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo C, em relação à k_1 na Tbase

6.3.2 Cinéticas com 5 respostas

É difícil obter representatividade maior da cinética (e melhor capacidade de extrapolação) se não se considerar a reatividade diversa dos compostos da fração residual. De outra forma, os ajustes tenderão a compensar a diferença de reatividade, fornecendo alguns resultados que contradizem o observado experimentalmente, ou os “mecanismos” de reação considerados usuais.

A alternativa de considerar um parâmetro ajustável para cálculo do resíduo “difícil” e “fácil” iniciais iria requerer um parâmetro adicional. Por outro lado, também é importante o conhecimento do teor de RCM do produto, e a consideração deste na cinética iria fornecer uma resposta adicional.

Assumi-se então a hipótese de que o resíduo RCM seria dificilmente craqueável, uma vez que corresponde à parte mais condensada (núcleos dos asfaltenos) das moléculas residuais (e é, por definição, a parte que se mantém sólida quando de craqueamento térmico). Assumindo um novo índice de grupamentos, conforme Tabela 6-9, considerou-se mais uma resposta (ou variável observada), que corresponde a uma variável dependente adicional η_5 . Vale portanto a relação:

$$RV = \eta_4 + \eta_5 \quad \therefore$$

$$\eta_4 = RV - \eta_5$$

6-40

onde RV é o teor de resíduo de vácuo, e η_5 o teor de RCM, e η_4 , o RV não RCM (a porção do resíduo que destila e não forma coque no ensaio de RCM).

Tabela 6-9 - Índices dos pseudocomponentes considerados nos ajustes de cinética de primeira ordem.

Pseudocomponente	Índice
RCM	5
RV não-RCM	4
Gasóleo 320-540°C	3
Diesel 180-320°C	2
Nafta + gás – até 180°C	1

6.3.2.1 Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros

Inicialmente considerou-se uma cinética com reações térmicas paralelas de conversão de resíduo não-RCM em produto, e uma reação catalítica transformando RCM em RV, descrita na Figura 6-33.

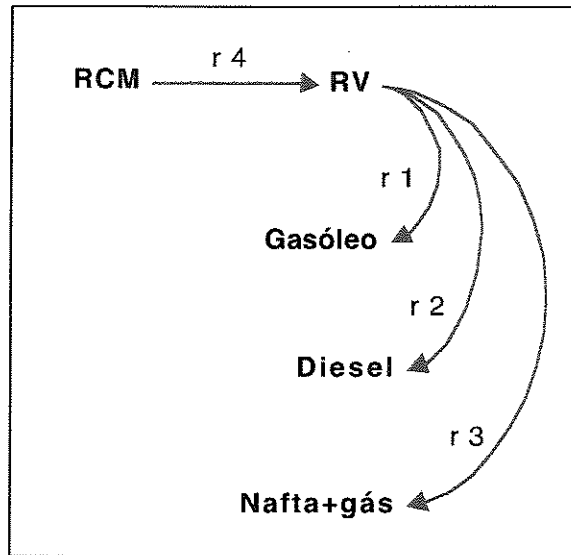


Figura 6-33 – Esquema reacional D

Os parâmetros ajustados, representados na Tabela 6-10, resultaram em um valor de função mínimos quadrados de $S_{LS}(\theta)=2,577426e-02$ e uma correlação de 0,985104. Observa-se na Figura 6-34 e Tabela 9-12 que a média dos erros referentes ao RCM são menores que os do resíduo.

Tabela 6-10 Valores de parâmetros da cinética D obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,1229E+0	θ_5	8,8775E-1
2	θ_2	-6,0008E+0	θ_6	2,8997E+0
3	θ_3	-7,1211E+0	θ_7	2,5334E+0
4	θ_4	-3,9184E+0	θ_8	8,6463E-1

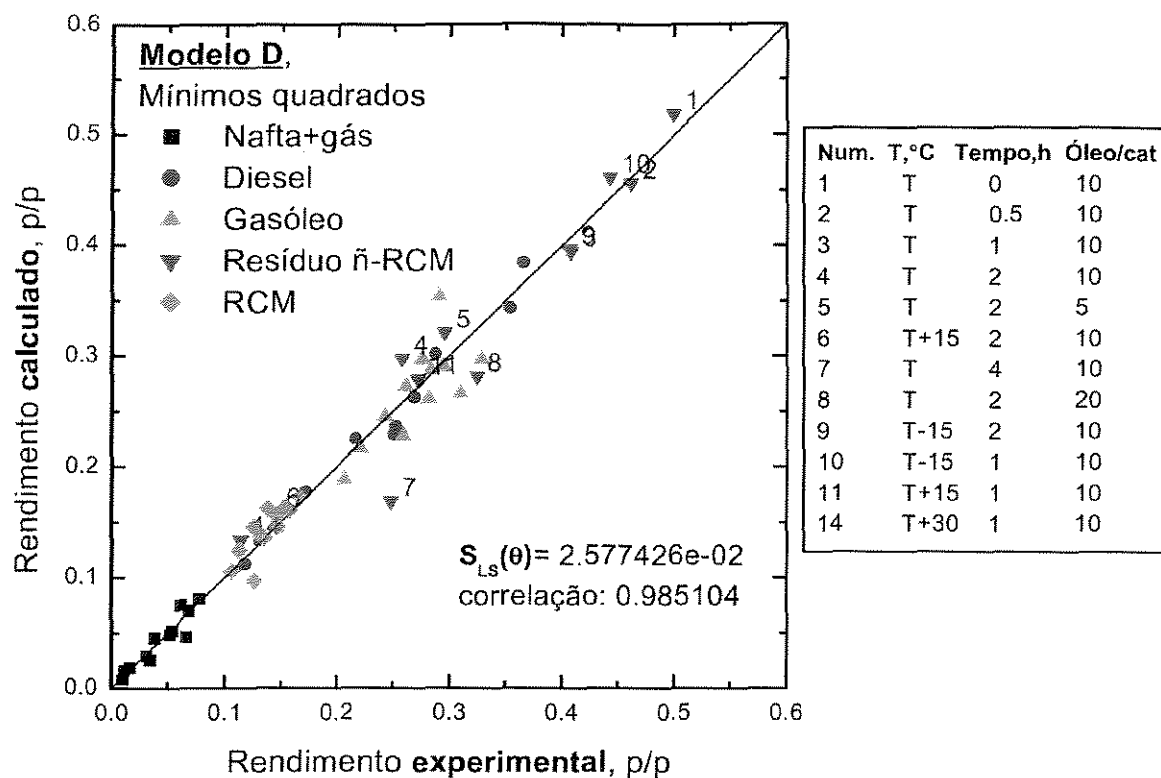


Figura 6-34 - Rendimentos calculados pelo modelo D versus dados experimentais

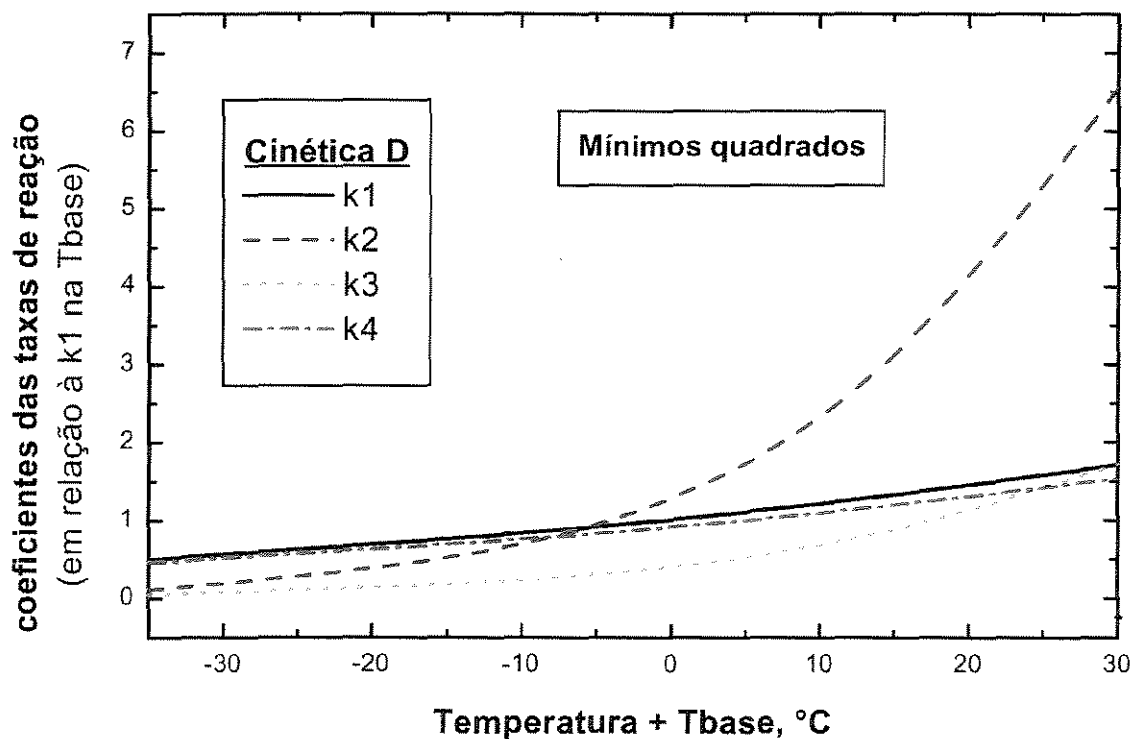


Figura 6-35 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo D, em relação à k_1 na Tbase

Todos os coeficientes de taxa são significativos, conforme Figura 6-35, e que as reações r_1 e r_4 sofrem menor influência da temperatura. Na reação catalítica, o coeficiente de taxa foi multiplicado pela relação catalisador/óleo usual (1/10) para comparação dos parâmetros em uma mesma base. Em todas as reações catalíticas o mesmo procedimento foi adotado, quando da confecção do gráfico apresentando os coeficientes relativos das taxas.

6.3.2.2 Esquema E1 – 7 reações, 14 parâmetros

Adicionaram-se mais 3 reações ao modelo D, resultando no modelo E1, num total de 7 reações e 14 parâmetros. Mantiveram-se as reações originais, mais 3 reações de conversão do RCM a gasóleo, diesel e nafta+gás, uma vez que se considerou no modelo anterior que o RCM sofreria apenas reações térmicas.

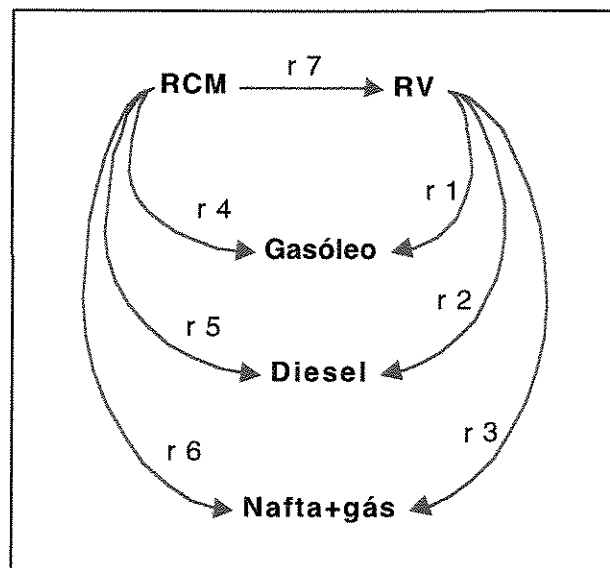


Figura 6-36 – Esquema reacional E1

Os parâmetros ajustados, representados na Tabela 6-11, resultaram em um valor de função mínimos quadrados de $S_{LS}(\theta)=1,802489e-02$ e uma correlação de 0,989468.

Conforme a Figura 6-38, mostraram-se pouco significativos os coeficientes de taxa k_5 , k_6 e k_7 , o que contradiz o fato de que a conversão de RCM também é catalítica; entretanto, o ajuste foi significativamente melhor com o modelo E1.

Tabela 6-11 Valores de parâmetros da cinética E1 obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,8608E+0	θ_8	5,9236E-2
2	θ_2	-6,0071E+0	θ_9	3,0019E+0
3	θ_3	-7,5156E+0	θ_{10}	3,4153E+0
4	θ_4	-6,6199E+0	θ_{11}	2,8568E+0
5	θ_5	-1,4230E+1	θ_{12}	-5,2184E-1
6	θ_6	-8,0761E+0	θ_{13}	8,0150E-7
7	θ_7	-6,0309E+0	θ_{14}	7,4244E-5

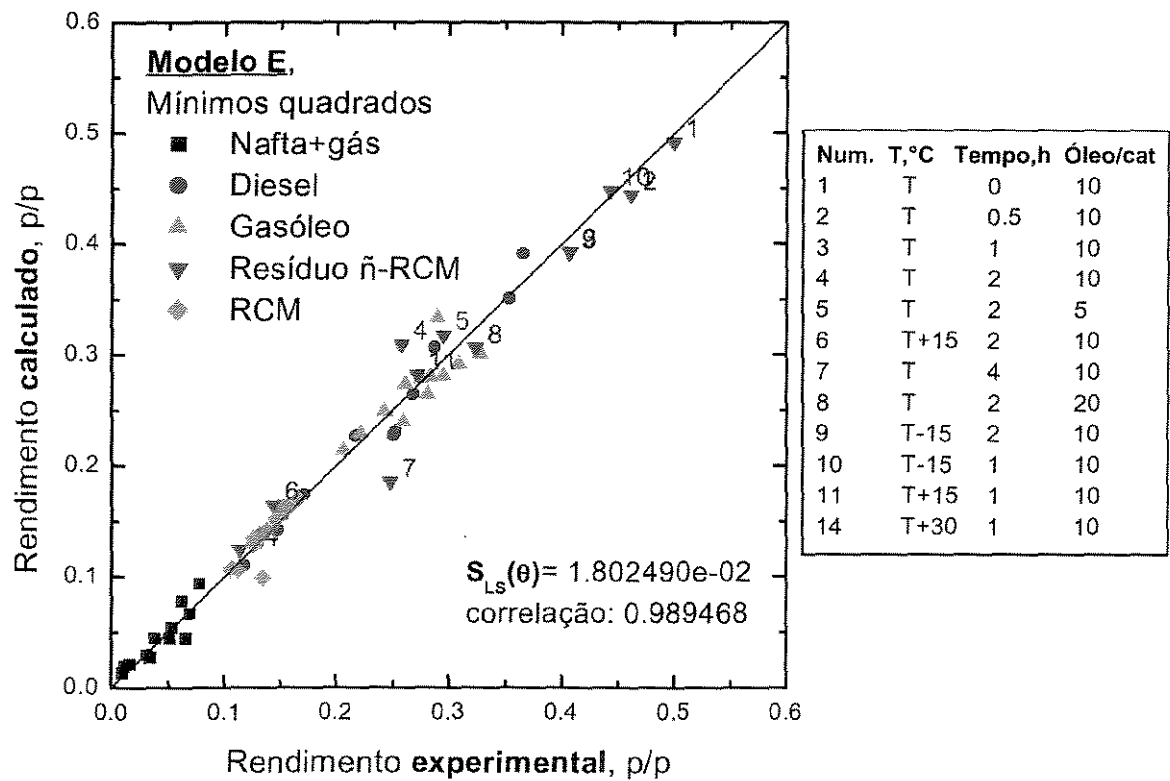


Figura 6-37 - Rendimentos calculados pelo modelo E1 versus dados experimentais

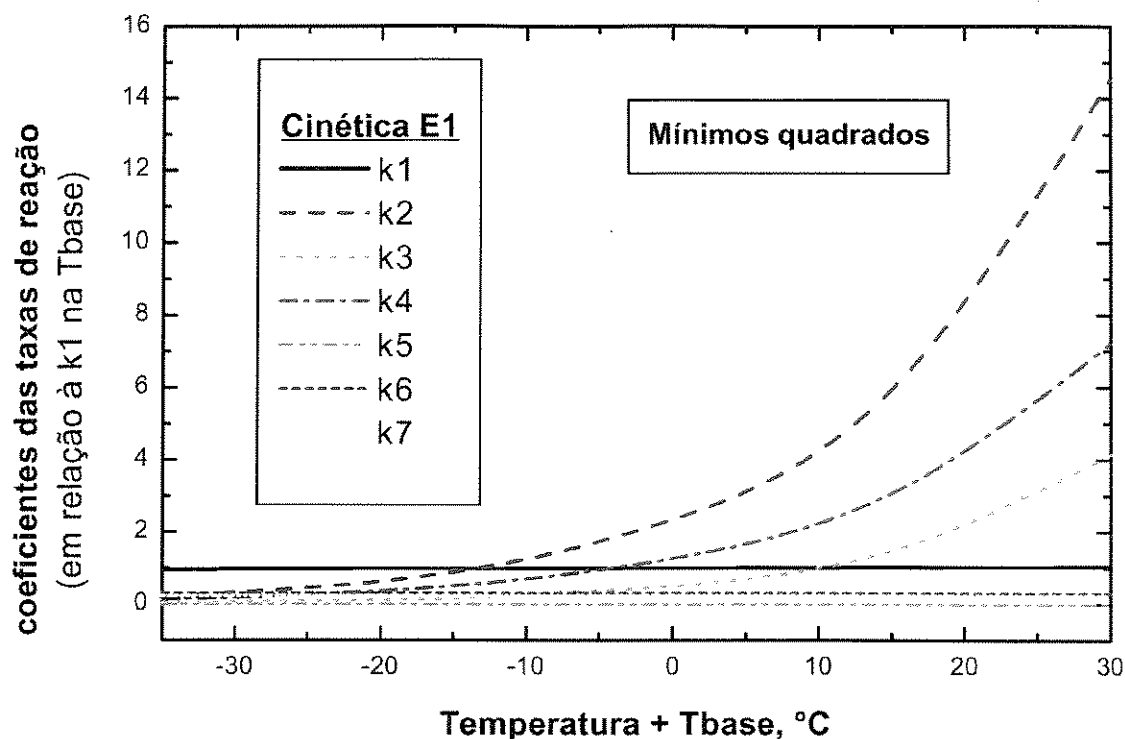


Figura 6-38 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo E1, em relação à k_1 na Tbase

6.3.2.3 Esquema E2 – 7 reações, 10 parâmetros

Como o número de parâmetros do modelo E1 era considerável (14 parâmetros), aventou-se a possibilidade de que ajuste semelhante pudesse ser efetuado com modelo mais simplificado. Uma possibilidade descrita na literatura é a utilização de estequiometria na conversão, o que é equivalente a trabalhar com diferentes fatores pré-exponenciais e apenas uma energia de ativação. O modelo E2 resultante é apresentado na Figura 6-39. Com 7 fatores pré-exponenciais e 3 energias de ativação, há um total de 10 parâmetros.

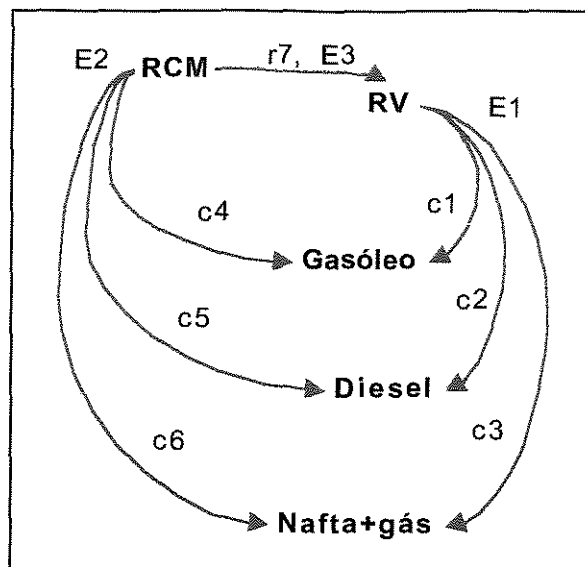


Figura 6-39 – Esquema reacional E2

O ajuste dos parâmetros do modelo E2 resulta em uma função mínimos quadrados de $S_{LS}(\theta)=2,84716e-2$, e um índice de correlação de 0,984471, o que é um ajuste pior do que o do modelo E1. Ainda, as reações 5, 6 e 7 podem ser consideradas pouco significativas, e o coeficiente da reação r4 não variou com a temperatura. Em função de tais resultados, considerou-se que a hipótese de assumir coeficientes estequiométricos, por forçar uma mesma energia de ativação para reações bem diversas, não compensaria a economia de parâmetros a serem ajustados.

Tabela 6-12 Valores de parâmetros da cinética E2 obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,5095E+0	θ_8	2,4292E+0
2	θ_2	-5,9592E+0		$=\theta_8$
3	θ_3	-7,1137E+0		$=\theta_8$
4	θ_4	-6,5414E+0	θ_9	3,8309E-8
5	θ_5	-1,5338E+1		$=\theta_9$
6	θ_6	-2,7020E+1		$=\theta_9$
7	θ_7	-8,7644E+0	θ_{10}	5,2474E+0

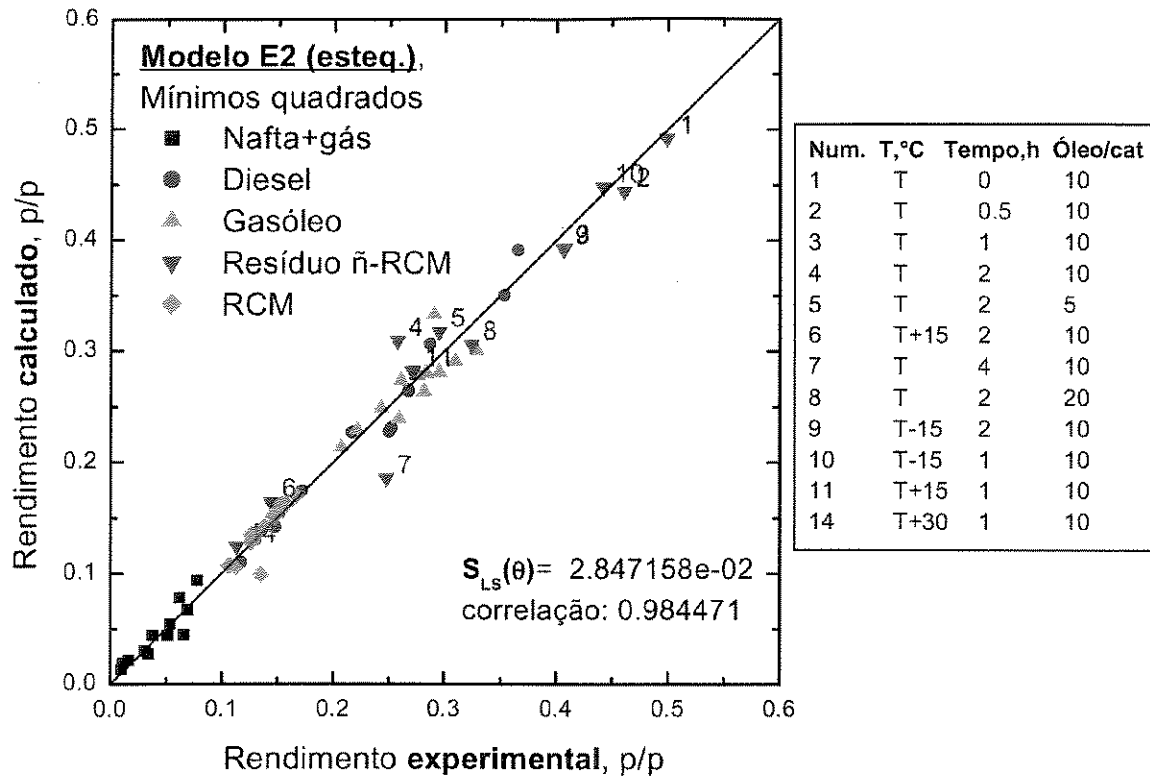


Figura 6-40 - Rendimentos calculados pelo modelo E2 versus dados experimentais

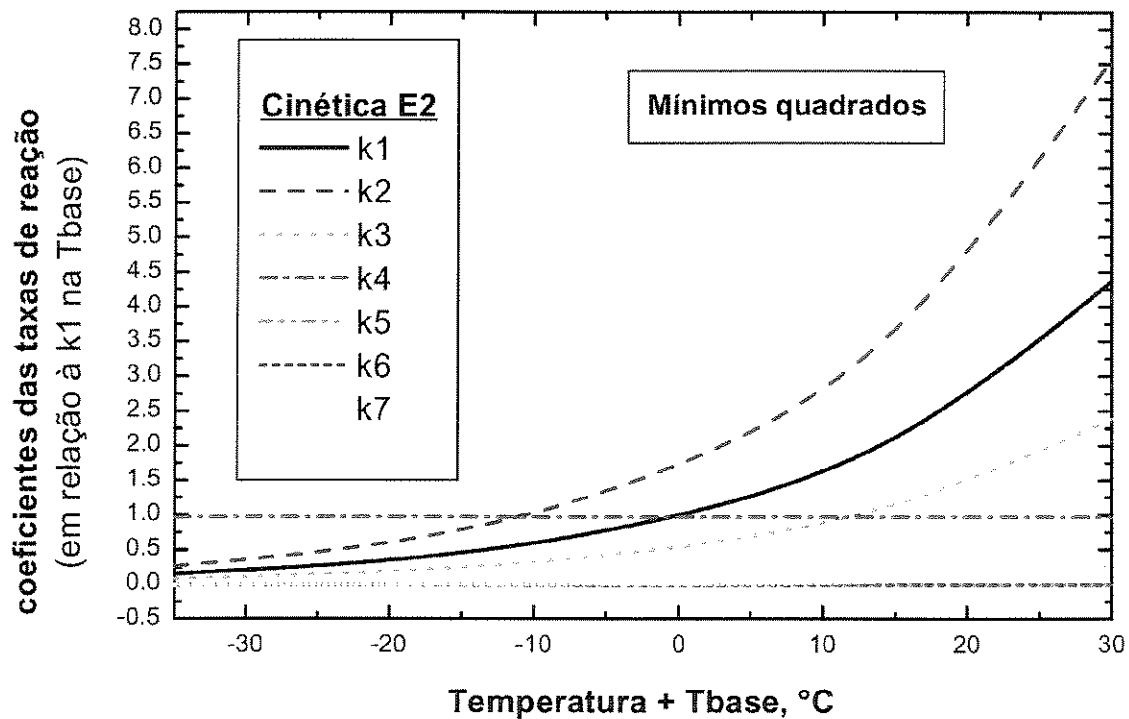


Figura 6-41 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo E2, em relação à k_1 na Tbase

6.3.2.4 Esquema F – 9 reações, 18 parâmetros

Partiu-se dos modelos E1 e E2, levando-se em conta a possibilidade de reações não consideradas estarem forçando a reação catalítica de RCM $\rightarrow$ RV a ser desconsiderada, testou-se o esquema reacional F. Além das consideradas anteriormente, as reações de conversão de gasóleo em diesel e diesel em nafta foram adicionadas.

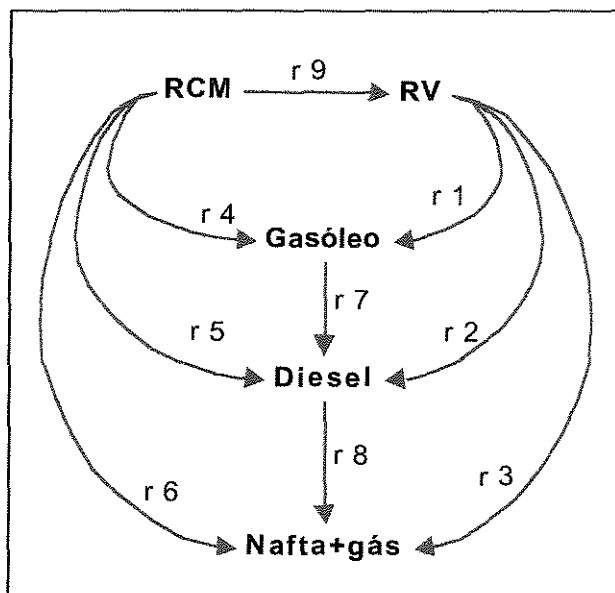


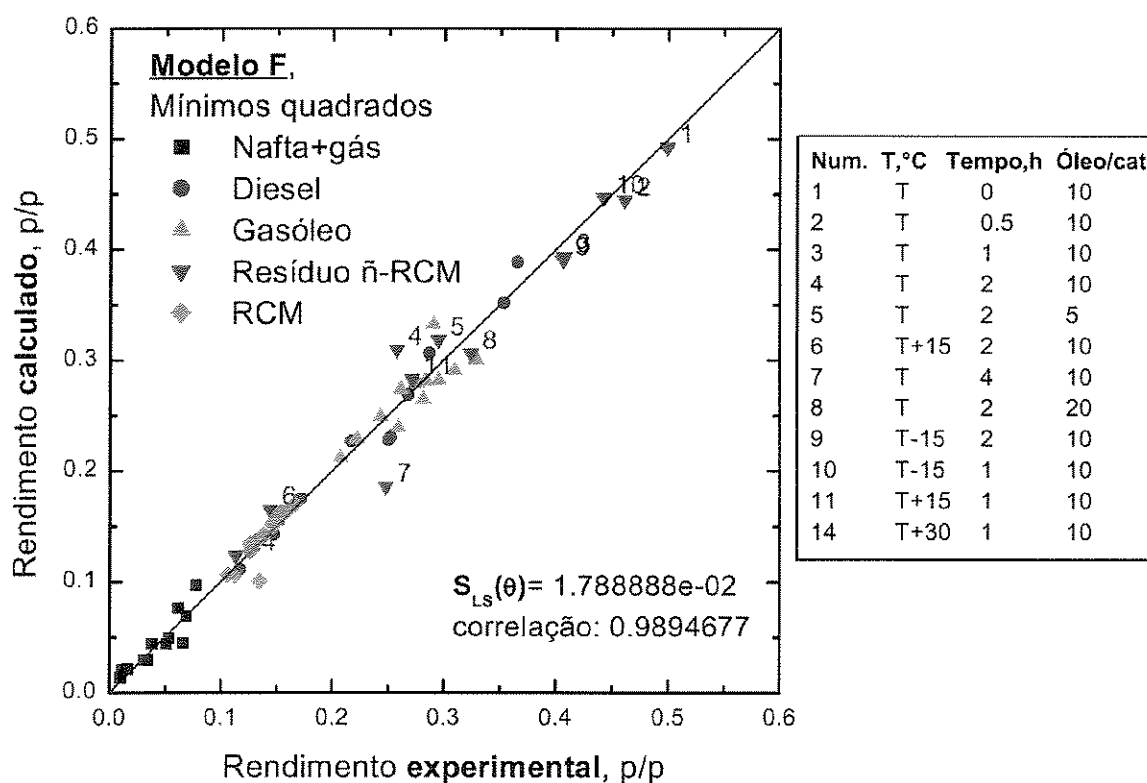
Figura 6-42 – Esquema reacional F

O ajuste dos parâmetros do modelo F resulta em uma função mínimos quadrados de $S_{LS}(\theta)=1,78888e-2$, e um índice de correlação de 0,989467, o que é um ajuste equivalente ao do E1.

Continuam sendo significativas as reações r1, r2, r3 e r4 e, em menor grau, r8. As reações r5, r6 e r9 (r7, no modelo E1) tem pequena ou nula contribuição.

Tabela 6-13 Valores de parâmetros da cinética F obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,7520E+0	θ_{10}	9,8025E-2
2	θ_2	-6,0338E+0	θ_{11}	3,2479E+0
3	θ_3	-7,6084E+0	θ_{12}	2,5290E+0
4	θ_4	-6,5738E+0	θ_{13}	2,7492E+0
5	θ_5	-1,2181E+1	θ_{14}	1,8962E+0
6	θ_6	-8,2283E+0	θ_{15}	-4,5687E-5
7	θ_7	-8,7367E+0	θ_{16}	1,0257E-1
8	θ_8	-8,9051E+0	θ_{17}	4,4403E+0
9	θ_9	-5,9570E+0	θ_{18}	-7,5632E-5

**Figura 6-43 - Rendimentos calculados pelo modelo F versus dados experimentais**

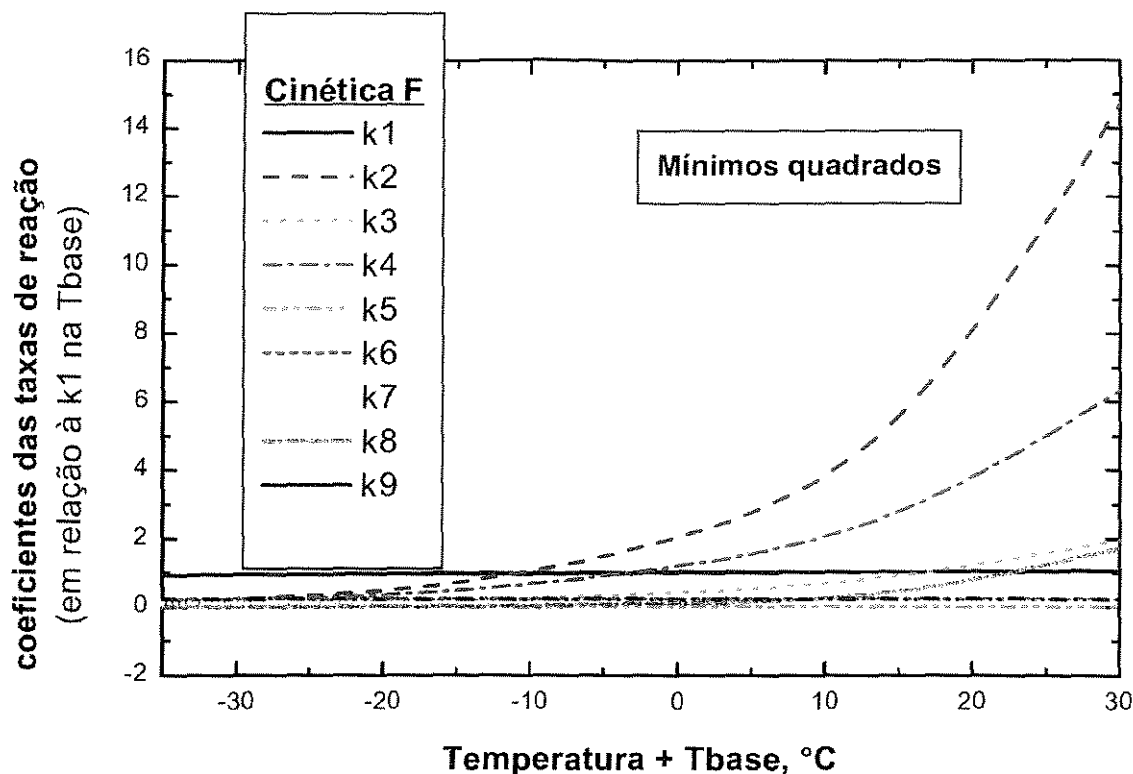


Figura 6-44 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo F, em relação à k_1 na T_{base}

6.3.2.5 Esquema G – 6 reações, 12 parâmetros

Os modelos considerando reação da fração RCM (esquemas E1, E2 e F) resultaram em alto coeficiente de taxa de conversão de RCM em gasóleo (a altas temperaturas, até mesmo maior do que a reação de RV a gasóleo), o que vai de encontro ao fato de que a fração RCM é mais refratária.

Decidiu-se partir novamente do esquema D, adicionando-se outras reações, para a fração gasóleo, de conversão a diesel e nafta (r_4 e r_5), e considerando-se que a conversão de RCM seja catalítica.

O ajuste dos parâmetros do esquema reacional G forneceu melhor resultado que o modelo D. A função mínimos quadrados resultou em $S_{LS}(\theta)=2,201826-2$, e o índice de correlação, em 0,987239.

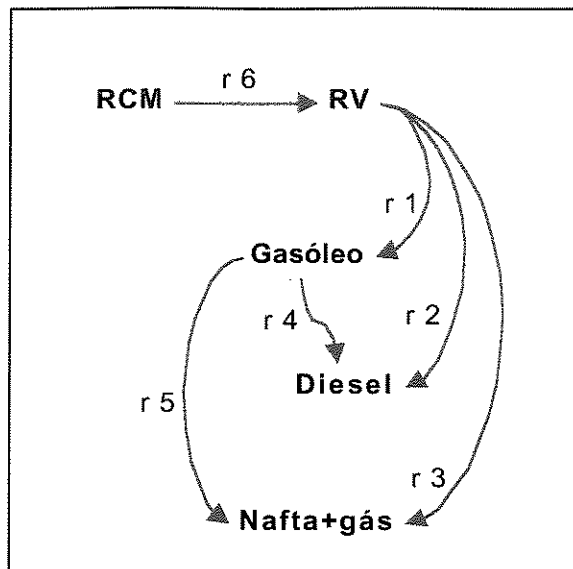


Figura 6-45 – Esquema reacional G

Analisando-se os valores dos parâmetros e plotando-se o comportamento dos coeficientes das taxas de reação, ao longo da reação, verifica-se que todas as reações foram significativas. Os coeficientes com menor influência da temperatura foram k_5 e k_4 .

Tabela 6-14 Valores de parâmetros da cinética G obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-5,6684E+0	θ_7	-1,1663E+0
2	θ_2	-6,2832E+0	θ_8	3,2898E+0
3	θ_3	-9,6380E+0	θ_9	6,2851E+0
4	θ_4	-7,1389E+0	θ_{10}	4,1763E-1
5	θ_5	-6,9447E+0	θ_{11}	4,1245E-1
6	θ_6	-3,8999E+0	θ_{12}	9,1758E-1

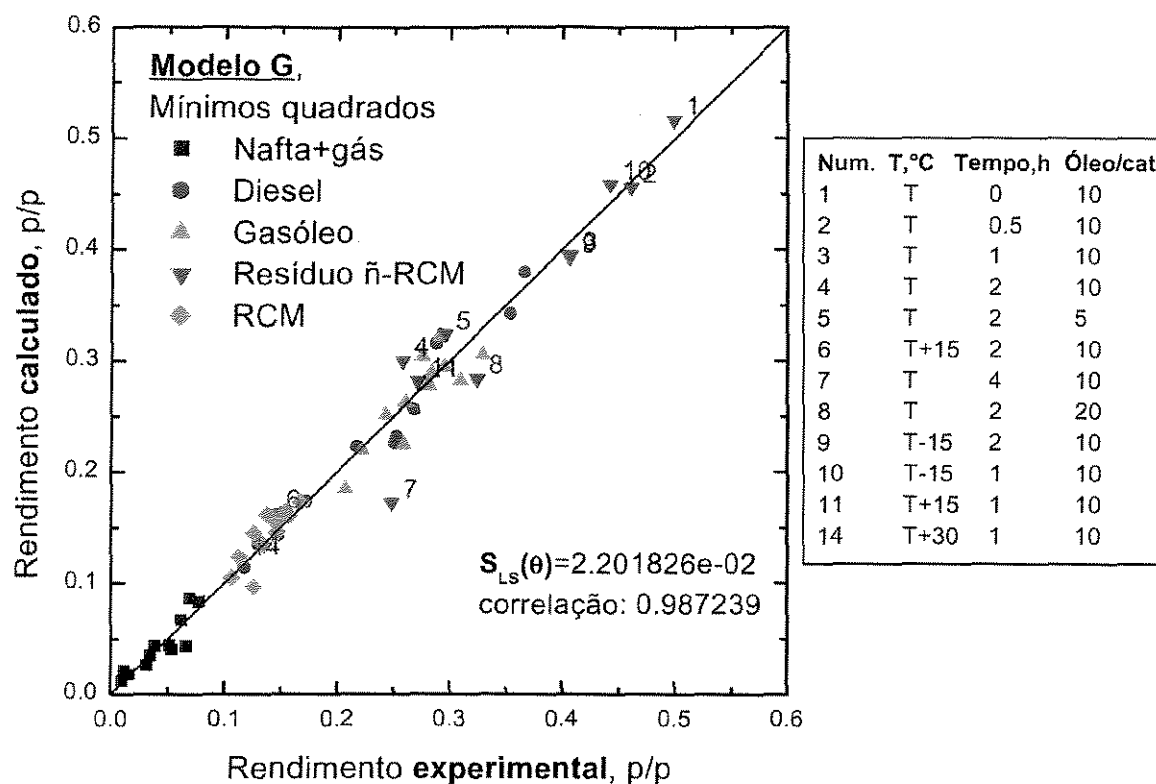


Figura 6-46 - Rendimentos calculados pelo modelo G versus dados experimentais

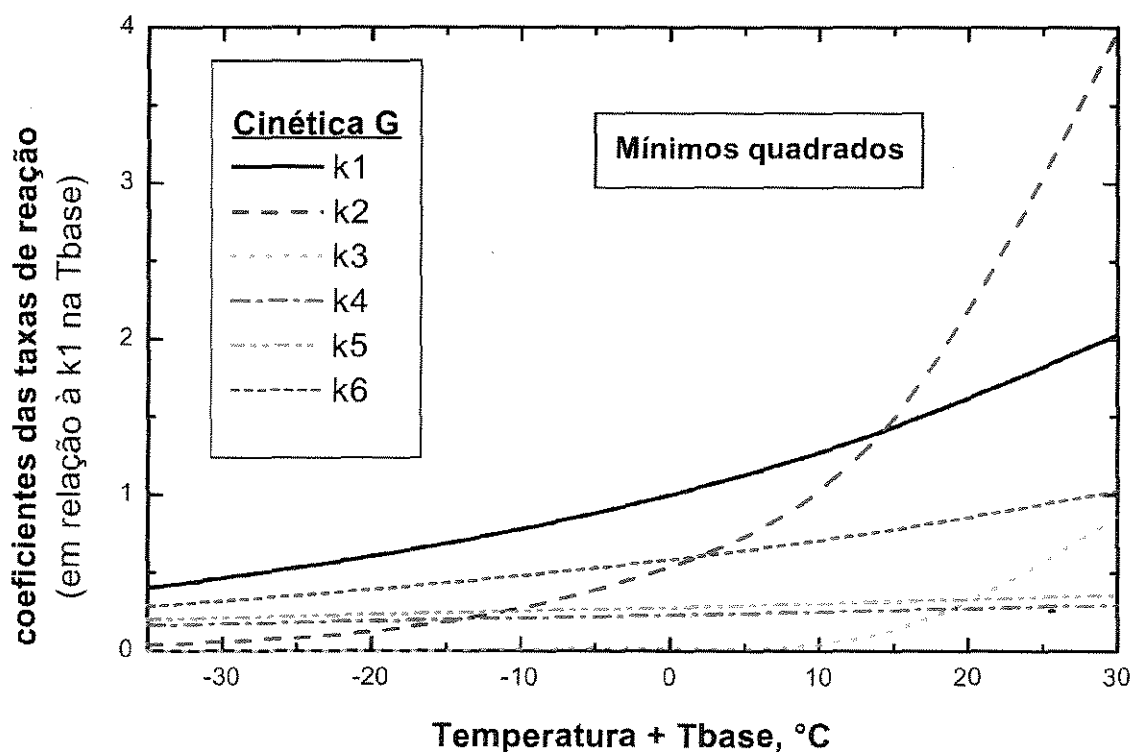


Figura 6-47 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo G, em relação à k_1 na Tbase

6.3.2.6 Esquema H – 8 reações, 16 parâmetros

É conhecido o efeito do catalisador sobre a conversão de RCM, entretanto, a resposta dos modelos E1, E2 e F parece apontar que este também está envolvido em conversão térmica. Considerou-se que o RCM também reage termicamente, o que é sugerido pela literatura (conforme a revisão). Considerando-se também uma contribuição catalítica para a conversão de resíduo, obtém-se o esquema reacional H, com 8 reações e 16 parâmetros.

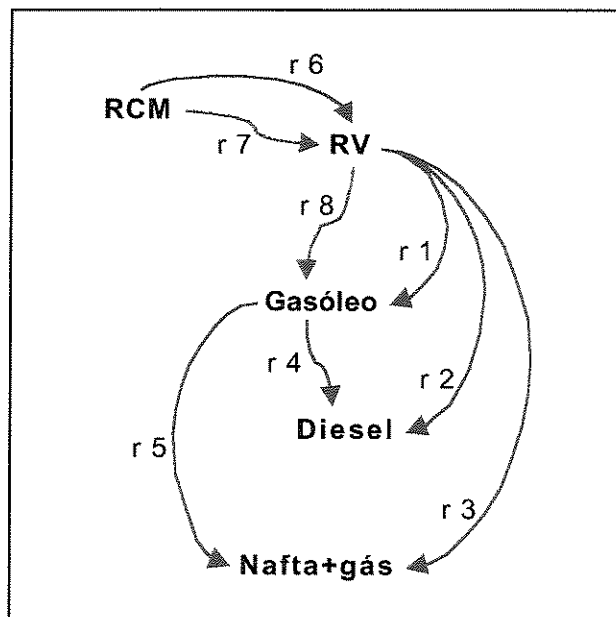


Figura 6-48 – Esquema reacional H

As duas reações térmica e catalítica adicionais resultaram em um ajuste com erro significativamente menor, apresentando um valor da função mínimos quadrados de $S_{LS}(\theta)=1,311126e-2$ e índice de correlação de 0,992358.

Analisando-se os coeficientes relativos das taxas, verifica-se que os maiores valores referem-se a k_2 , k_8 , k_1 , k_6 e k_7 , sendo menos pronunciados k_5 e por fim k_4 . As combinações k_6+k_7 e k_1+k_8 podem ser consideradas como uma cinética apenas, corrigida para a concentração de catalisador.

As taxas k_4 e k_5 concordam com a observação experimental de que, sendo o catalisador pouco ácido, os produtos da hidroconversão (gasóleo, diesel, nafta e gases) seriam mais estáveis termicamente.

Tabela 6-15 Valores de parâmetros da cinética H obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,6202E+0	θ_9	9,5749E-2
2	θ_2	-6,0002E+0	θ_{10}	2,9128E+0
3	θ_3	-7,9730E+0	θ_{11}	3,6104E+0
4	θ_4	-1,0472E+2	θ_{12}	-1,5751E+2
5	θ_5	-7,5114E+0	θ_{13}	-1,7993E-1
6	θ_6	-6,5084E+0	θ_{14}	3,0172E-1
7	θ_7	-5,5769E+0	θ_{15}	2,6698E+0
8	θ_8	-5,4495E+0	θ_{16}	4,6816E+0

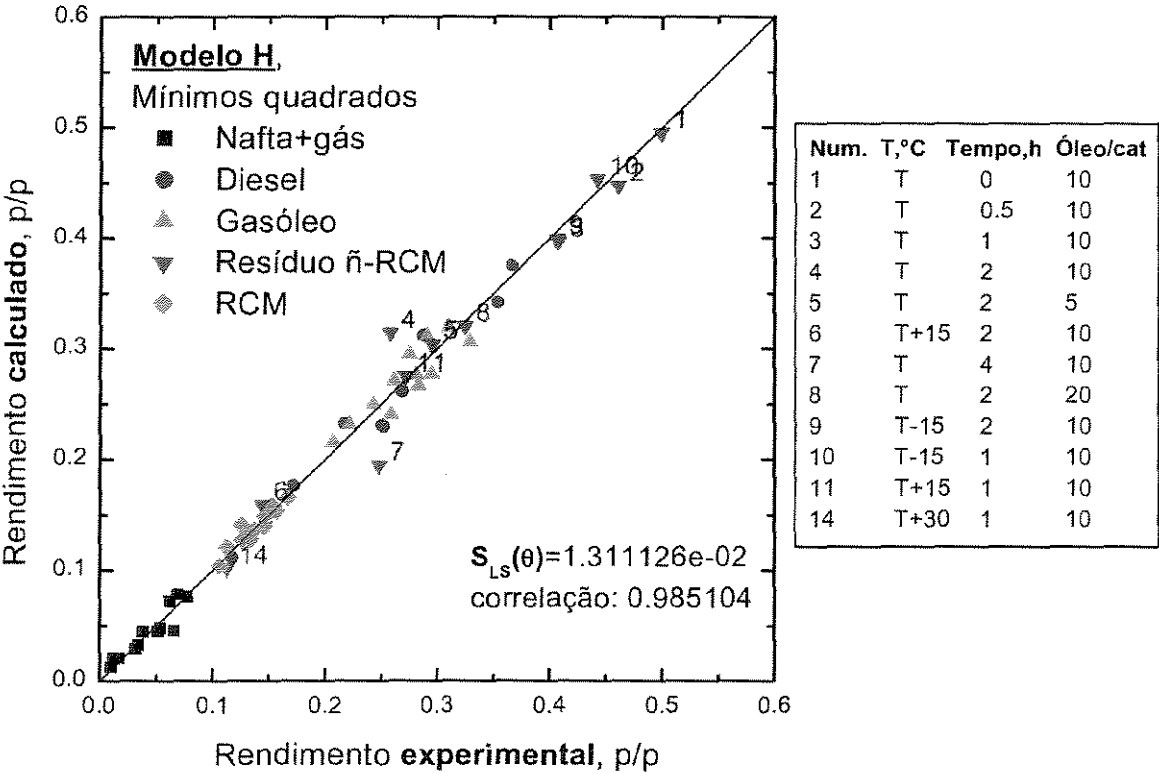


Figura 6-49 – Rendimentos calculados pelo modelo H versus dados experimentais

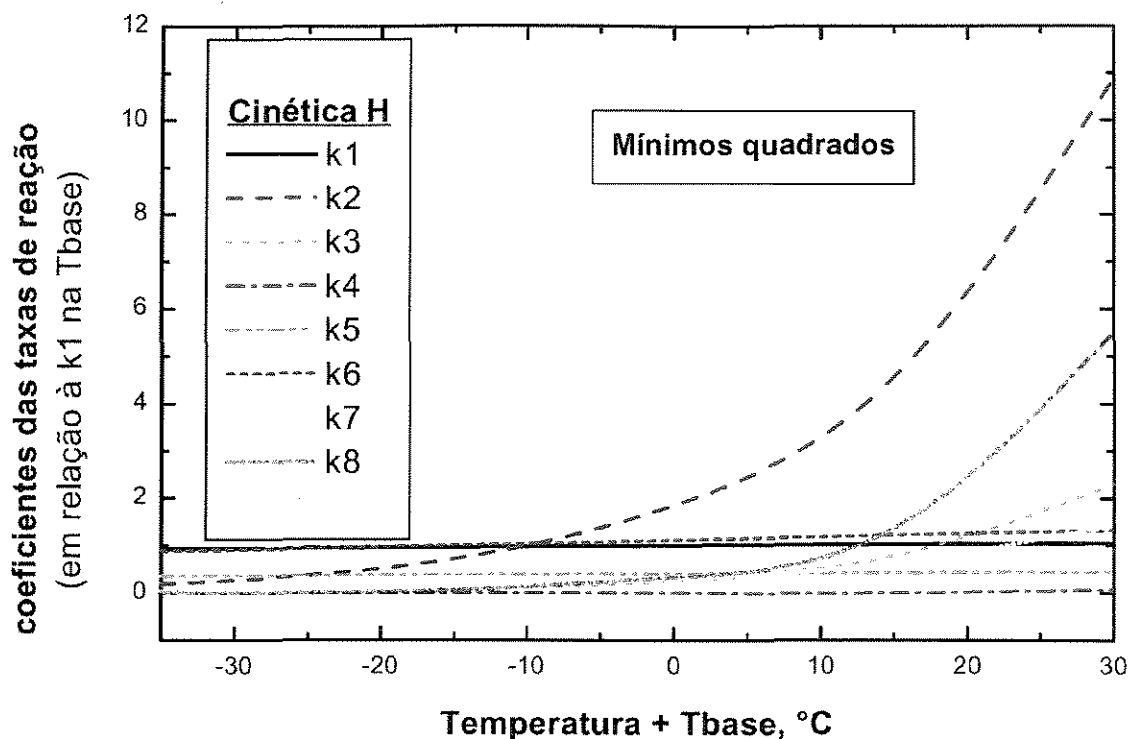


Figura 6-50 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo H, em relação à k_1 na T_{base}

6.3.2.7 Esquema N – 13 reações, 26 parâmetros

Outro aspecto que não havia sido considerado nos esquemas reacionais anteriores foi a reversibilidade termodinâmica da hidrogenação do corte RCM.

Ainda, foram verificados nos experimentos influência do teor de catalisador nos rendimentos de todos os cortes, conforme Figura 3-8.

O esquema reacional N, Figura 6-51, objetiva implementar o mecanismo de reversibilidade, que torna mais difícil a remoção de RCM a temperaturas muito altas, e o efeito do catalisador nas reações principais. São consideradas as mesmas reações do esquema H, adicionando-se reversibilidade e a influência da massa de catalisador para outras reações principais.

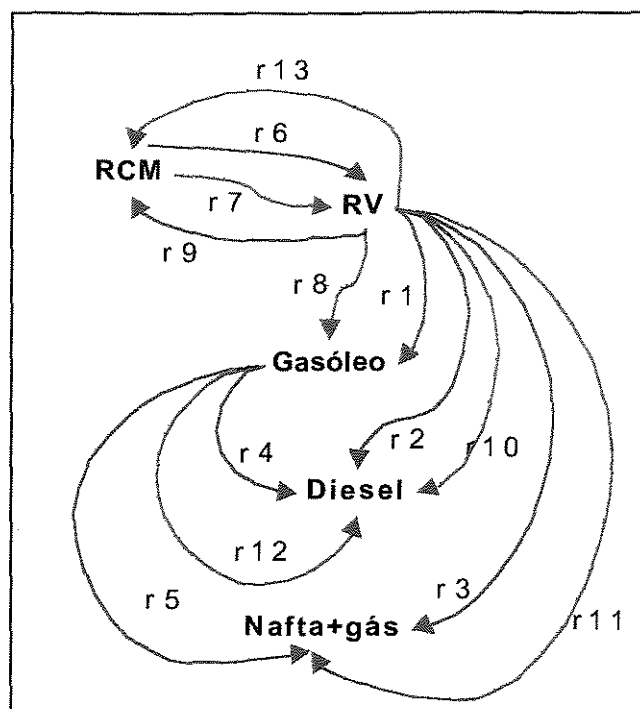


Figura 6-51 – Esquema reacional N

Tabela 6-16 Valores de parâmetros da cinética N obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,5703E+0	θ_{14}	9,7052E-2
2	θ_2	-6,1806E+0	θ_{15}	3,4556E+0
3	θ_3	-7,8023E+0	θ_{16}	3,4651E+0
4	θ_4	-1,1261E+1	θ_{17}	-1,2348E+0
5	θ_5	-8,0422E+0	θ_{18}	1,4551E-1
6	θ_6	-4,9245E+0	θ_{19}	-1,0010E-4
7	θ_7	-7,1230E+0	θ_{20}	2,4052E+0
8	θ_8	-5,0632E+0	θ_{21}	4,1652E+0
9	θ_9	-5,9032E+0	θ_{22}	1,4047E-1
10	θ_{10}	-7,2346E+0	θ_{23}	2,6436E+0
11	θ_{11}	-6,6142E+0	θ_{24}	2,2472E+0
12	θ_{12}	-5,5046E+0	θ_{25}	-4,0086E-2
13	θ_{13}	-1,0013E+1	θ_{26}	1,0133E+1

A Tabela 6-16 apresenta os parâmetros ajustados para o modelo N, empregando-se o método de minimização híbrido e o critério de mínimos quadrados. O valor da função mínimos

quadrados alcançada foi de $S_{LS}(\theta)=1,091205e-2$, o menor valor de todos os modelos considerados, e índice de correlação de 0,993646. Observam-se diferenças pequenas entre os valores calculado e experimental, à exceção dos teores de RV $\bar{n}$ -RCM, corridas 4 e 7, que apresentaram sistematicamente erros elevados em todos os modelos considerados anteriormente.

Quanto aos valores relativos dos coeficientes da taxa consideram-se mais significantes os coeficientes das reações 6, 2, 8, 9, 1, 3 e 13 (este apenas a temperaturas maiores). Os outros coeficientes, das reações 4, 5, 7, 10, 11 e 12 apresentam valores menores.

Da mesma forma que os modelos apresentando reações térmica e catalítica paralelas, os coeficientes devem ser considerados em conjunto: em um dos coeficientes, o efeito da temperatura é pequeno, enquanto no outro é maior.

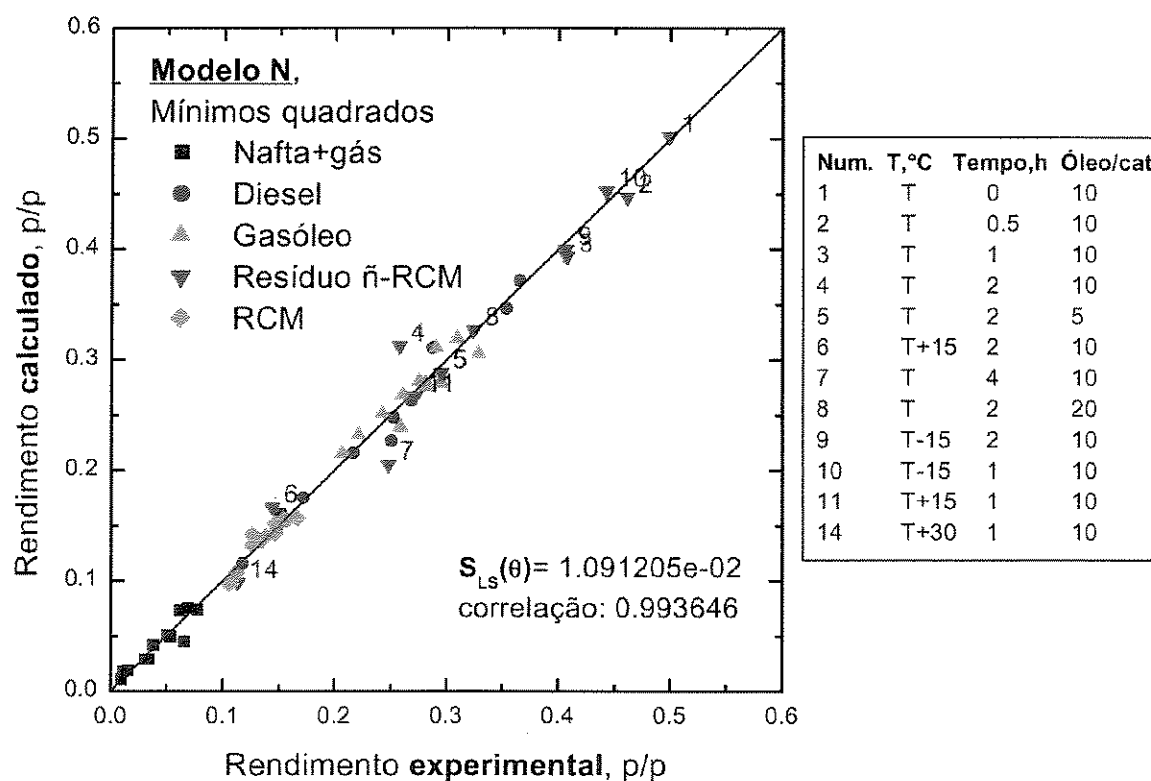


Figura 6-52 – Rendimentos calculados pelo modelo N versus dados experimentais

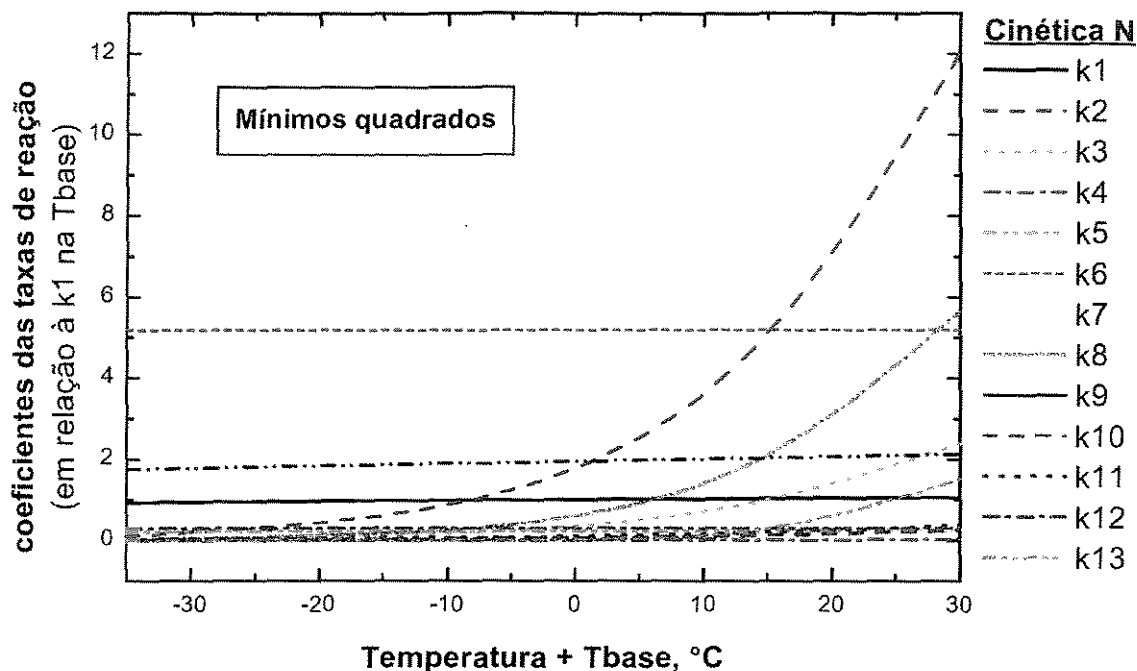


Figura 6-53 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo N, em relação à k_1 na T_{base}

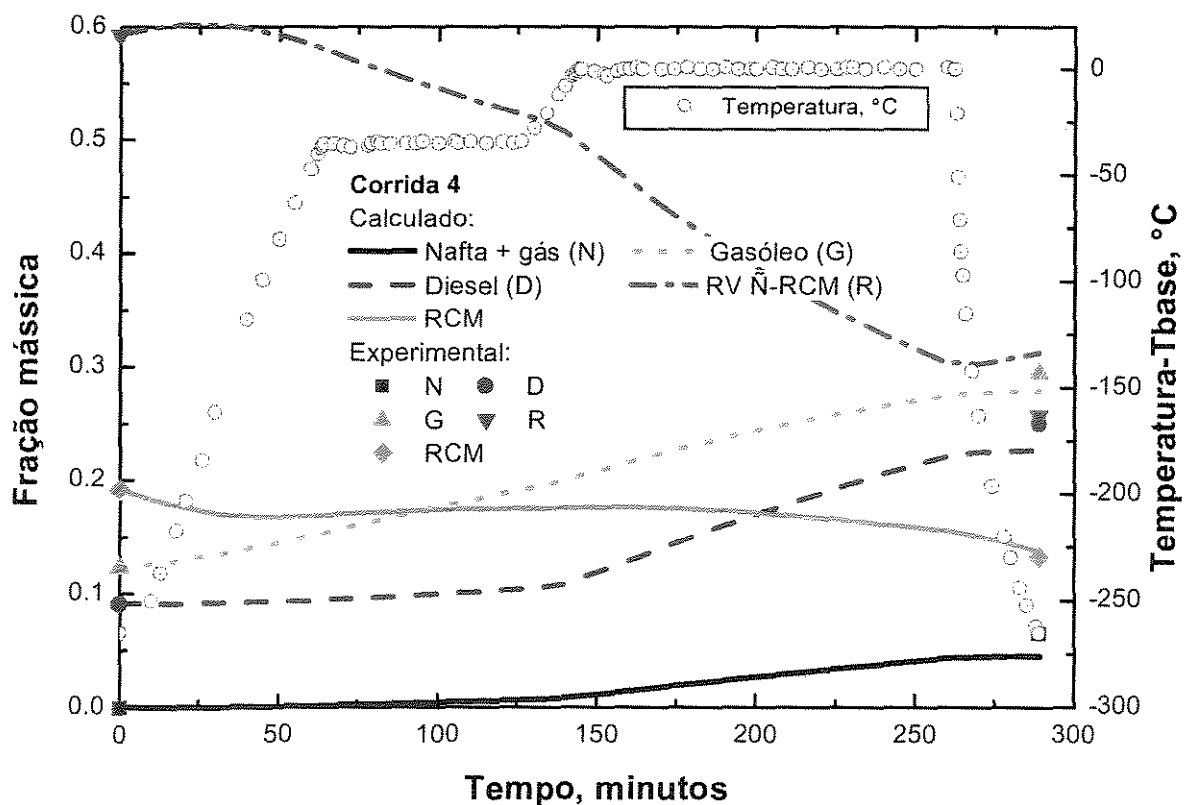


Figura 6-54 - Perfis de conversão ao longo do tempo, para condições da corrida 4, empregando-se o modelo N

O esquema N pareceu ser bastante razoável: resíduo baixo, ajuste bastante bom. Entretanto, analisando-se o perfil calculado ao longo da corrida, Figura 6-54, observam-se alguns resultados contraditórios: inicialmente, a queda do RCM, a baixas temperaturas, seguida de aumento a temperaturas médias e posterior diminuição. Da mesma forma, inicia-se a conversão de gásóleo mesmo a baixas temperaturas, com curva independente do aumento de temperatura. Ainda, nas mesmas condições iniciais de temperatura baixa, o teor de resíduo aumenta levemente, e no final, também aumenta. Tais comportamentos estão em desacordo com o conhecimento dos mecanismos de conversão de resíduo, e podem ser considerados errados. Os únicos compostos a apresentarem conversão “razoável” foram a nafta e o gásóleo: reação mais severa inicia a temperaturas maiores.

Uma análise mais cuidadosa dos parâmetros revela a fonte do comportamento errado: os valores baixos de energia de ativação das reações para as quais está prevista uma contribuição térmica e catalítica. O valor baixo de θ_{14} leva ao perfil praticamente invariante de k_1 verificado na Figura 6-53 e portanto conversão relativamente independente da temperatura.

O modelo N pode ser considerado um exemplo para o qual o aumento da complexidade do modelo e do ajuste não compensou a perda da simplicidade.

6.3.2.8 Esquema R – 13 reações, 20 parâmetros

Um dos motivos para o comportamento anômalo do modelo N pode ser a consideração de reações térmicas e catalíticas paralelas com diversas energias de ativação. Cabe lembrar que não foram consideradas na rede reacional experimentos com massas de catalisador e temperatura diversas, ficando difícil discriminar tal efeito. Com um grau de liberdade maior dos parâmetros (sem contraparte nos dados experimentais), o modelo ajusta parâmetros sem significado do ponto de vista químico.

A fim de permitir uma extrapolação razoável, considera-se que no modelo deva ser considerado o máximo de informação do ponto de vista reacional, e que os parâmetros ajustados efetivamente representem comportamentos esperados, como a ausência de reação a baixas temperaturas.

O esquema R foi proposto a partir do esquema N, com uma alteração significativa: considerou-se que as energias de ativação das reações paralelas térmica e catalítica sejam as

mesmas. Assim, as reações 6 e 7 apresentam a mesma energia de ativação, bem como as reações 1 e 8, 2 e 10, 3 e 11, 4 e 12 e o par 9 e 13.

O número de parâmetros resultantes é de 20 parâmetros, sendo 13 fatores pré-exponenciais discretizados e 7 energias de ativação discretizadas. No procedimento de minimização obteve-se um valor de função mínimos quadrados de $S_{LS}(\theta)=1,726068e-2$ e o índice de correlação foi de 0,99001.

Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 6-17. Verifica-se que os valores dos parâmetro estão na mesma ordem de grandeza, à exceção das energias de ativação das reações 4 e 5.

Na Figura 6-56 são apresentados os coeficientes relativos das taxas de reação do modelo R, ao longo das temperaturas trabalhadas. Observa-se que, ao contrário de outros modelos, faixa de temperatura considerada, a faixa de coeficientes relativos, em relação a k_1 na T_{base} , vai de 0 a 3. São consideradas reações mais significativas k_1 , k_6 , k_2 , k_4 e k_5 , e a temperaturas maiores, também k_{10} , k_{11} , k_9 , e em menor grau k_7 . As taxas mais significativas tem uma clara influência significativa da temperatura (em função das maiores energias de ativação reparametrizadas).

Uma vez que as reações principais apresentam energias de ativação mais pronunciada, não são esperadas conversões a temperaturas mais baixas. Conforme a Figura 6-57, a conversão inicia a temperaturas mais baixas para o gasóleo (cerca de $T_{base} - 80^{\circ}\text{C}$) e resíduo, e mais significativa para diesel apenas a partir de $T_{base} - 25^{\circ}\text{C}$.

Tabela 6-17 Valores de parâmetros da cinética R obtidos utilizando o critério dos mínimos quadrados

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-5.6540E+0	θ_{14}	1.1439E+0
2	θ_2	-6.6008E+0	θ_{15}	3.4269E+0
3	θ_3	-1.0990E+1	θ_{16}	5.6135E+0
4	θ_4	-7.2361E+0	θ_{17}	3.8051E-1
5	θ_5	-6.9977E+0	θ_{18}	3.7586E-1
6	θ_6	-6.0889E+0	θ_{19}	1.1762E+0
7	θ_7	-6.0410E+0		= θ_{19}
8	θ_8	-8.4719E+0		= θ_{14}
9	θ_9	-9.8186E+0	θ_{20}	4.7179E+0
10	θ_{10}	-5.6081E+0		= θ_{15}
11	θ_{11}	-7.0947E+0		= θ_{16}
12	θ_{12}	-6.1725E+0		= θ_{17}
13	θ_{13}	-9.5203E+0		= θ_{20}

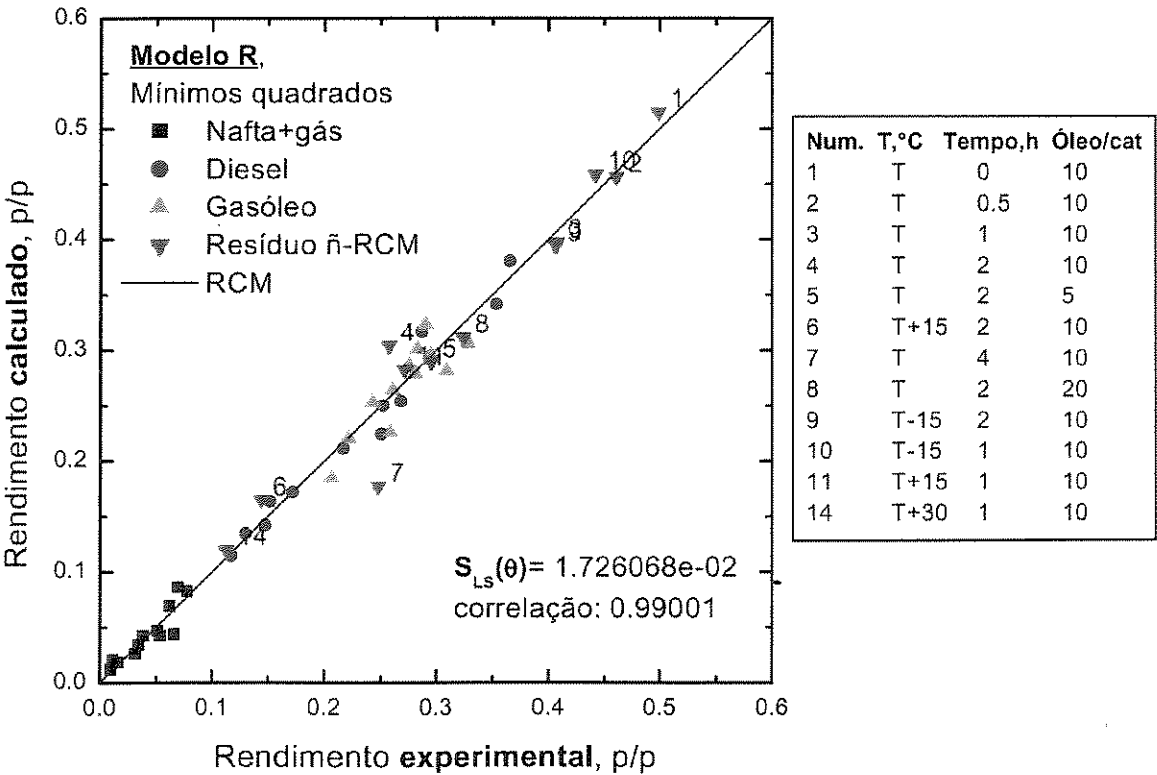


Figura 6-55 - Rendimentos calculados pelo modelo R versus dados experimentais

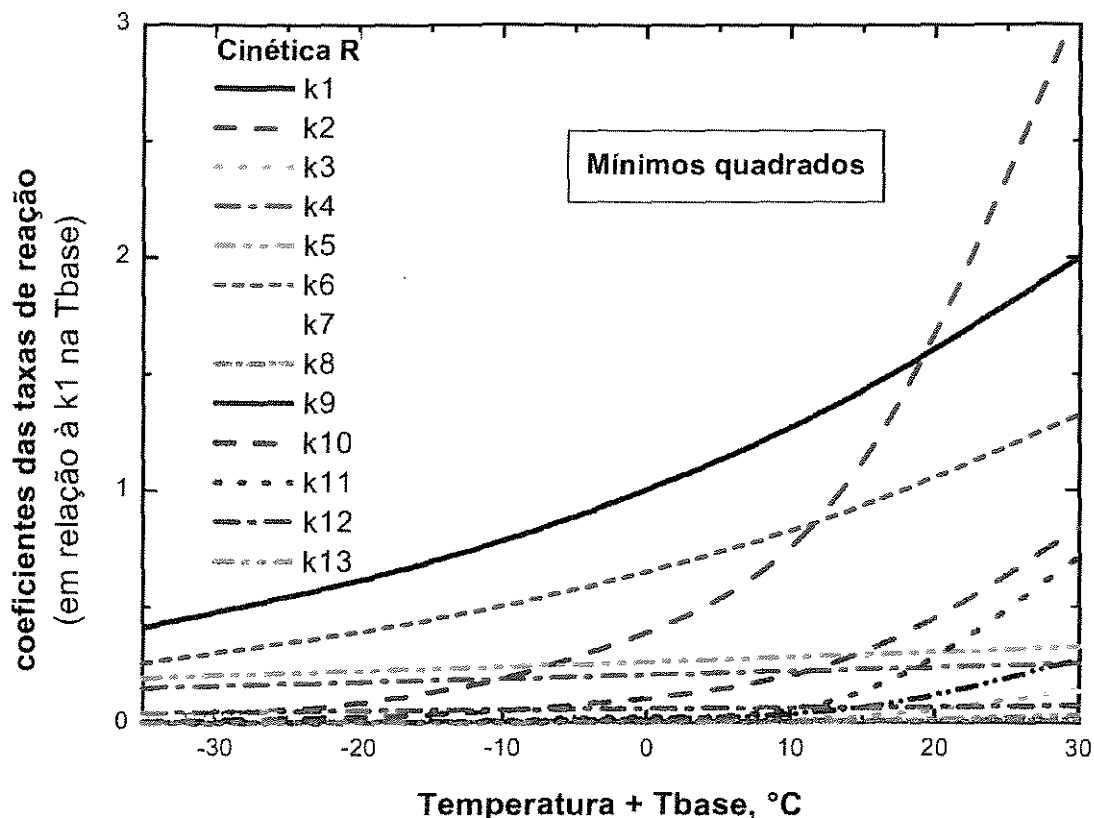


Figura 6-56 - Coeficientes relativos das taxas do modelo R, em relação à k_1 na T_{base}

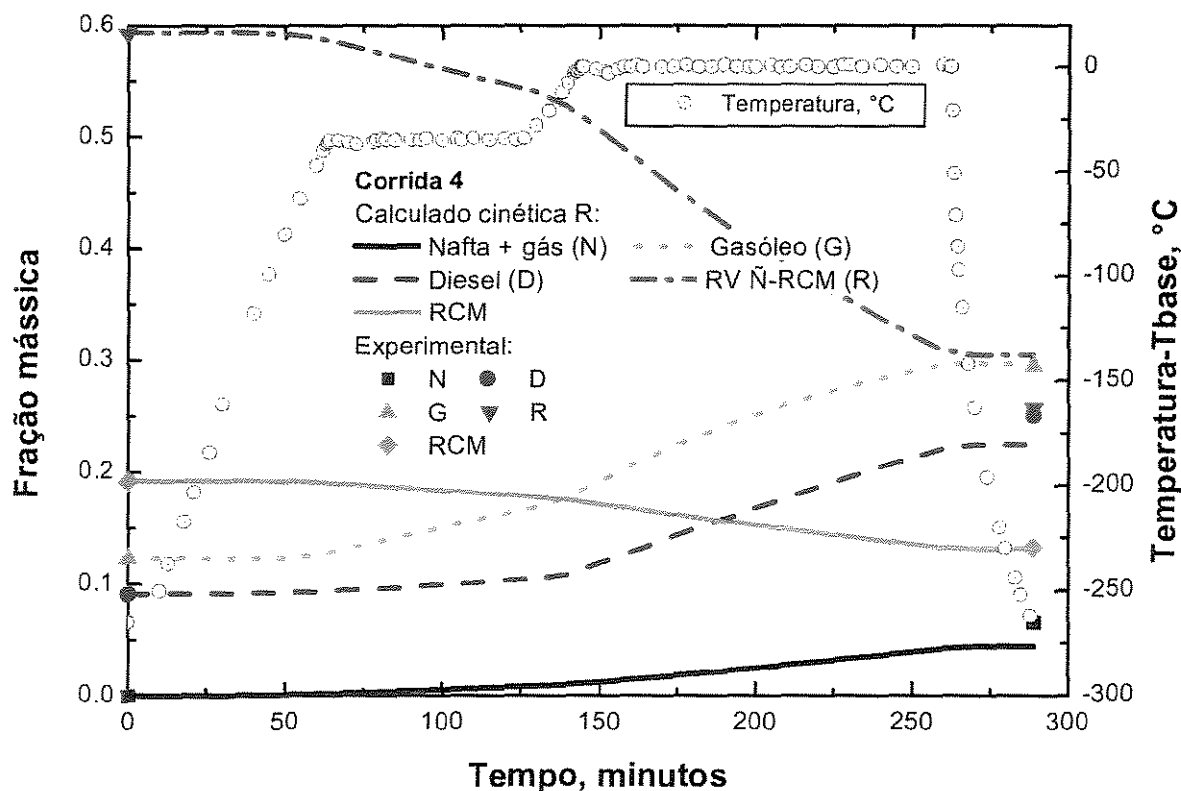


Figura 6-57 - Perfis de rendimento simulado pelo modelo R, na condição experimental da corrida 4 (2h na T_{base} , óleo/catalisador=10).

O modelo R representou efetivamente resultados discutidos na literatura. Primeiro, que as reações dependem fortemente da temperatura - no modelo N, os coeficientes de taxa de algumas das reações principais mantinha-se constante ao longo do tempo, ao contrário do modelo R. Também se evidencia que as reações de sobrecraqueamento são pequenas, em função da maior estabilidade dos hidrocarbonetos destilados ao craqueamento térmico.

6.3.3 Critério de Box e Draper

O critério de Box e Draper, $|Z^T Z|$, é considerado alternativa ao método de mínimos quadrados, para dados multiresposta (BOX e DRAPER, 1965). Em função de sua definição, baseada em estatística Bayesiana, o método é especialmente aplicável quando se desconhece a covariância dos dados experimentais. Assim, no próprio procedimento de ajuste, os erros na determinação são ajustados.

Entretanto, pela própria natureza do determinante da matriz $|Z^T Z|$ existem algumas ressalvas:

- α No caso das respostas serem resultantes de balanço de massa, i.e., há combinação linear entre as mesmas, ocorre singularidade na matriz, e o determinante $|Z^T Z| = 0$. Nesse caso, uma das respostas deve ser eliminada (BOX et al., 1973; McLEAN et al., 1979). Na implementação do presente caso, eliminou-se a resposta da nafta.
- α Restrições nas dimensões: necessita-se que o número de observações N seja maior ou igual do que o número de respostas M , de outra forma $|Z^T Z| = 0$ por definição. Ainda, que o número de observações N seja maior do que o número de parâmetros P . De outra forma, o determinante pode ser zerado caso uma resposta ou mesmo uma combinação linear das respostas sejam perfeitamente ajustados (BATES e WATTS, 1985). Outro autor (STEWART et al., 1998) cita que o máximo de parâmetros que podem ser estimados pelo critério de Box e Draper é de $N-M+1$, ao contrário do método de mínimos quadrados, em que podem ser estimados um máximo de N vezes P parâmetros. A vantagem do critério de Box e Draper é a estimativa adicional de elementos de matriz covariância.

O critério de Box e Draper foi implementado por meio de decomposição matricial QR, conforme descrito nos itens 4.3 e 4.4. Os modelos apresentados anteriormente, que também se encaixam nos critérios de Box e Draper (número máximo de parâmetros estimáveis a partir do n° de dados disponíveis) são apresentados a seguir.

6.3.3.1 Esquema A – 3 reações em seqüência, 6 parâmetros

Foi considerado o esquema de reação A, descrito na Figura 6-24. Utilizando-se o mesmo procedimento de minimização mas considerando-se o critério de Box e Draper como função objetivo, foram obtidos os parâmetros listados na Tabela 6-18. Observa-se que os valores são similares aos obtidos por mínimos quadrados, à exceção do parâmetro θ_6 , cerca de metade.

Tabela 6-18 – Valores de parâmetros obtidos para o modelo A, utilizando o critério de Box & Draper

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-5,5181E+00	θ_4	-1,6681E+00
2	θ_2	-5,2857E+00	θ_5	1,4314E+00
3	θ_3	-6,4422E+00	θ_6	5,1233E-01

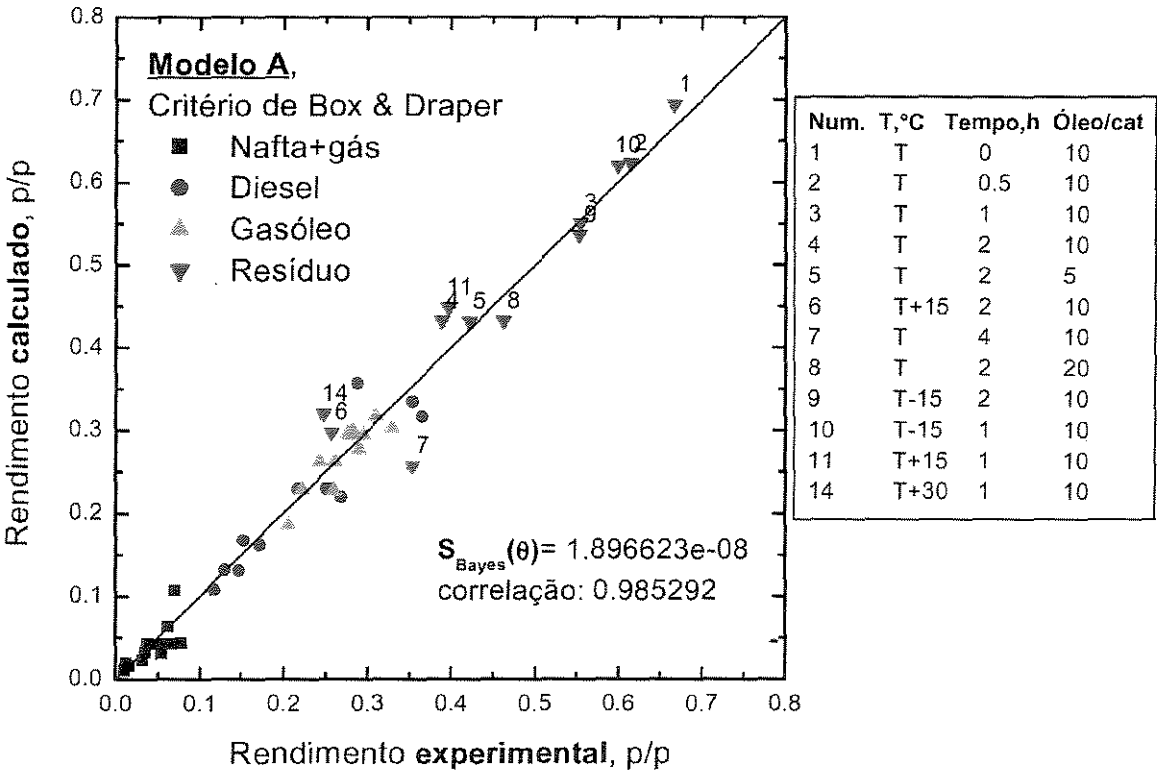


Figura 6-58 - Rendimentos calculados pelo modelo A versus dados experimentais, parâmetros ajustados utilizando critério de Box e Draper

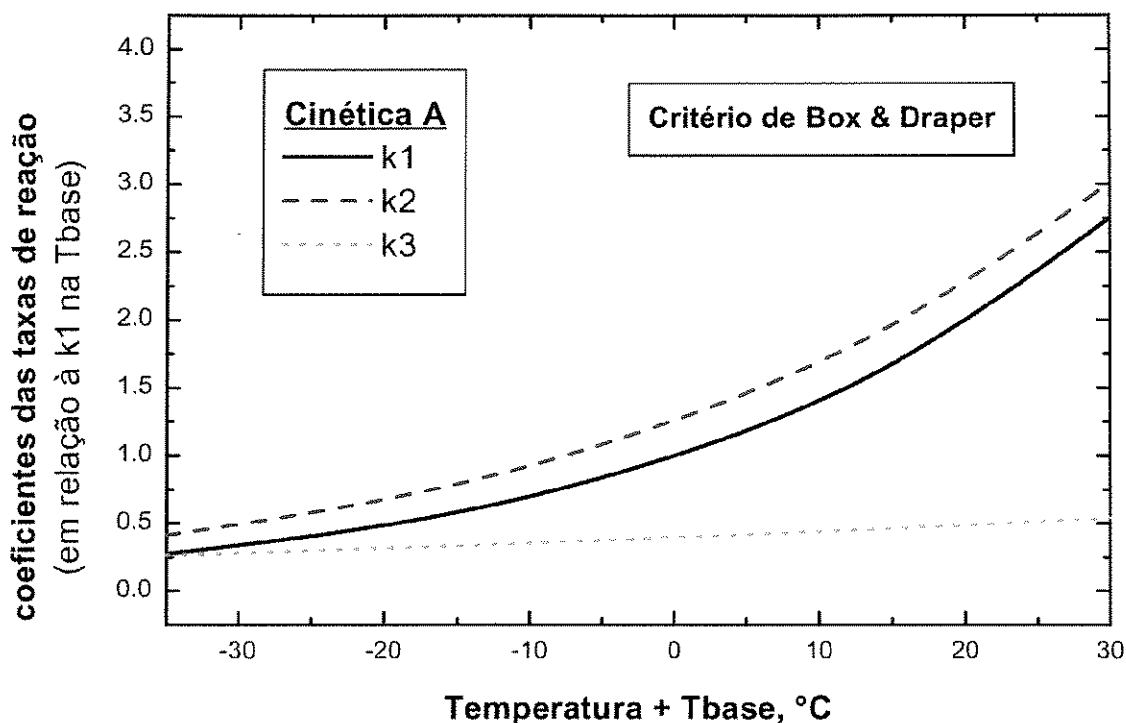


Figura 6-59 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo A, em relação à k_1 na T_{base} (parâmetros ajustados utilizando critério de Box e Draper)

6.3.3.2 Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros

O Modelo B, considerando-se o critério de Box e Draper como função objetivo, se mostra melhor do que o modelo A. O valor do determinante é $|Z^T Z| = 6,912e-9$, menor do que o determinante para o modelo A.

Tabela 6-19 – Valores de parâmetros obtidos para o modelo B, utilizando o método de Box & Draper

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,7296E+00	θ_4	2,0815E-01
2	θ_2	-6,3045E+00	θ_5	2,1787E+00
3	θ_3	-7,4520E+00	θ_6	1,8538E+00

Em relação ao método de mínimos quadrados, os pontos experimentais, listados na Figura 6-60 parecem mais dispersos, não sendo favorecidos pontos particulares (é um estimador robusto). O comportamento dos coeficientes de taxa de reação é semelhante ao dos parâmetros determinados por mínimos quadrados.

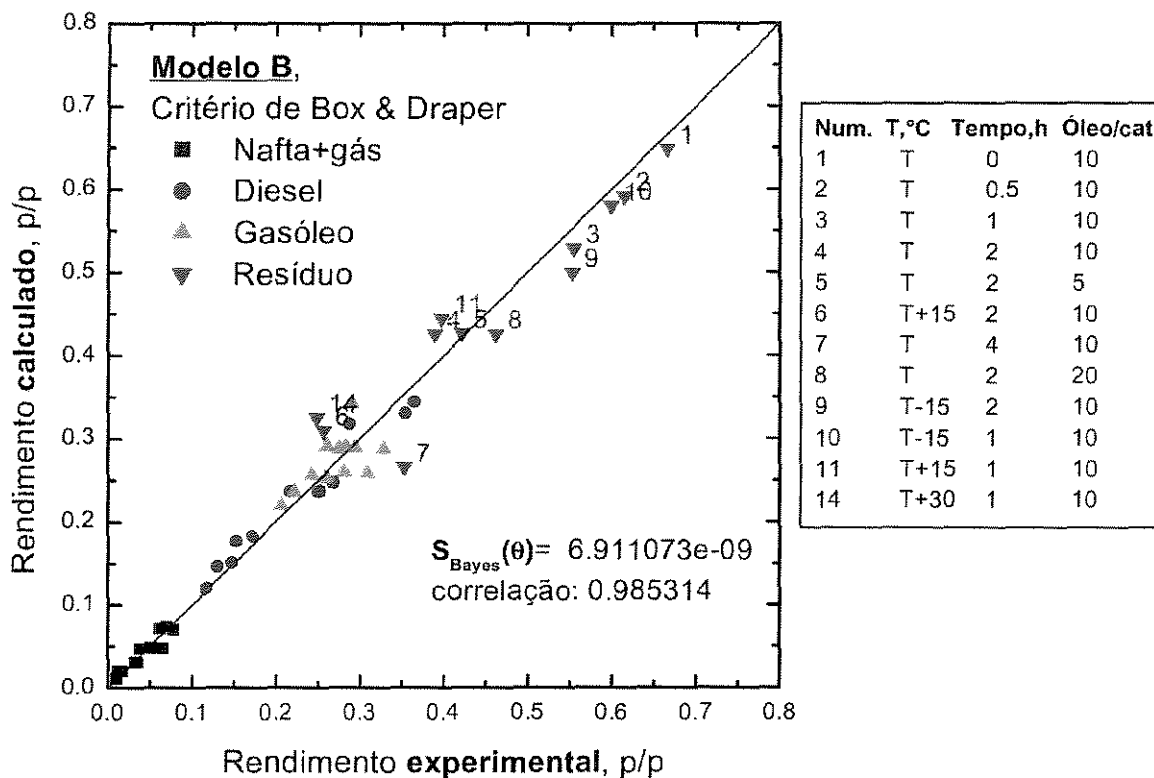


Figura 6-60 - Rendimentos calculados pelo modelo B versus dados experimentais, parâmetros ajustados utilizando critério de Box e Draper

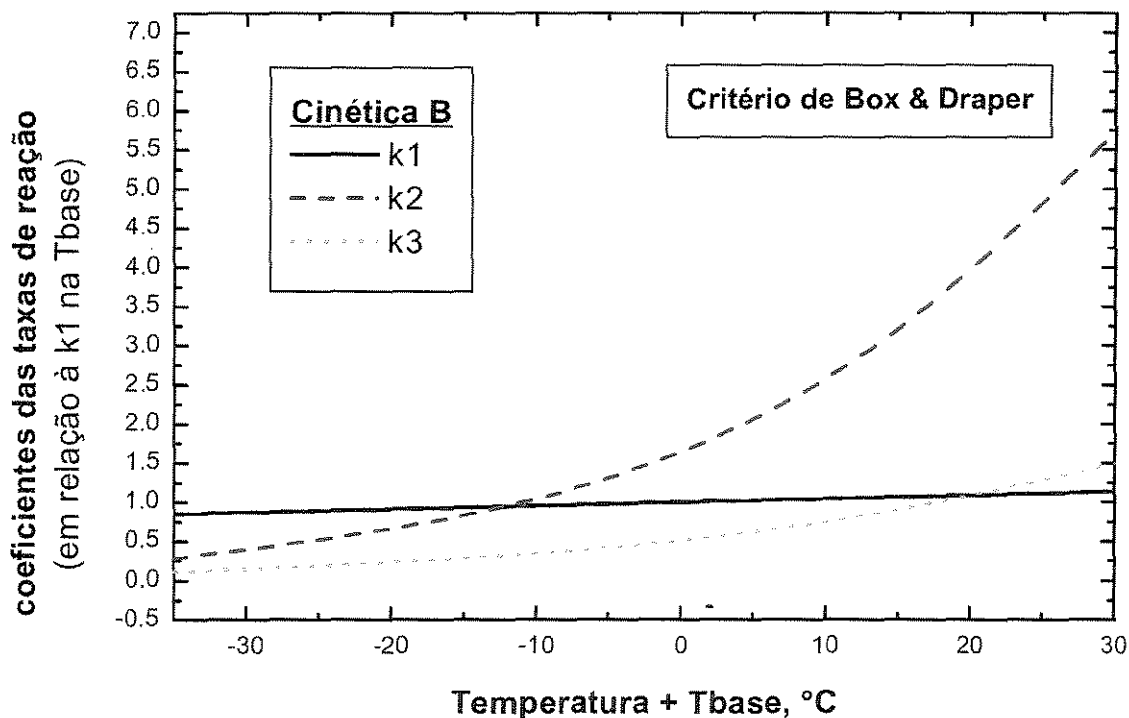


Figura 6-61 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo B, em relação à k_1 na Tbase (parâmetros ajustados utilizando critério de Box e Draper)

6.3.3.3 Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros

Comparando-se os resultados do ajuste do esquema D pelo critério de Box e Draper, aos obtidos por mínimos quadrados, os mesmos comentários podem ser efetuados. Os parâmetros obtidos para o esquema D são apresentados na Tabela 6-20.

Tabela 6-20 Valores de parâmetros da cinética D obtidos utilizando o critério de Box e Draper

Reação	parâmetro		parâmetro	
1	θ_1	-6,3915E+0	θ_5	2,4082E-1
2	θ_2	-5,9579E+0	θ_6	2,3661E+0
3	θ_3	-7,0985E+0	θ_7	2,1506E+0
4	θ_4	-3,9666E+0	θ_8	5,1251E-1

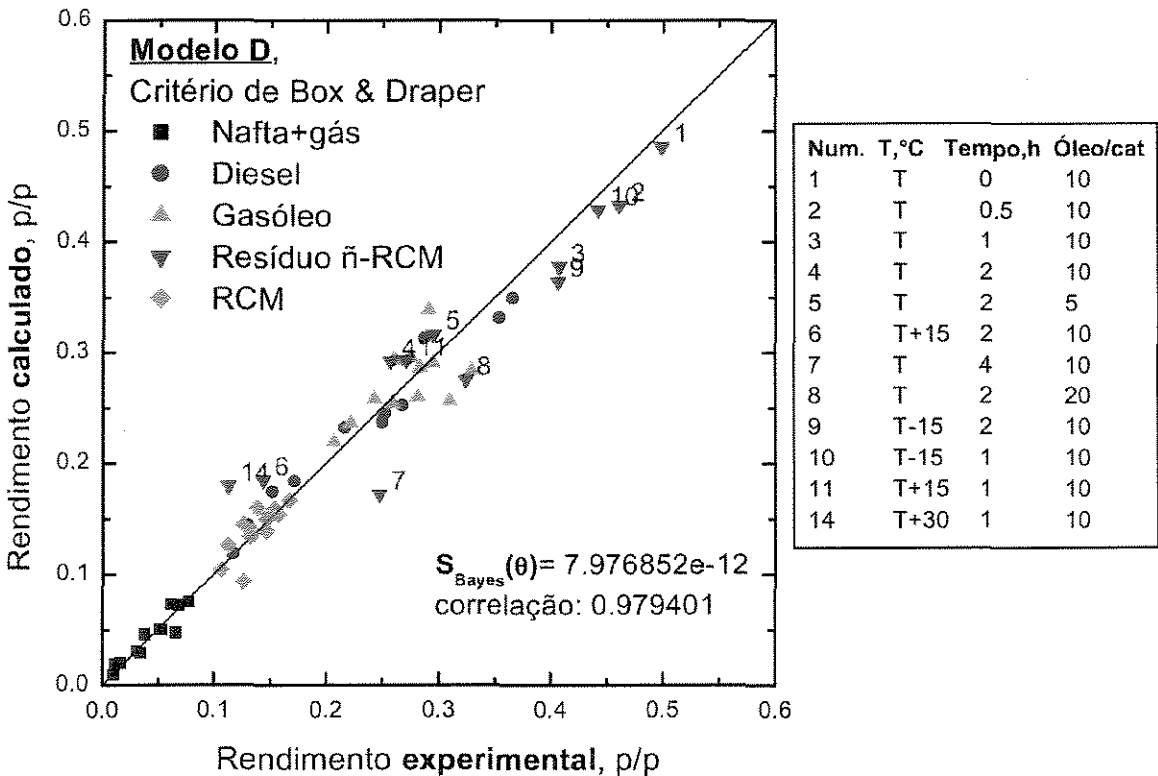


Figura 6-62 - Rendimentos calculados pelo modelo D versus dados experimentais, parâmetros ajustados utilizando critério de Box e Draper

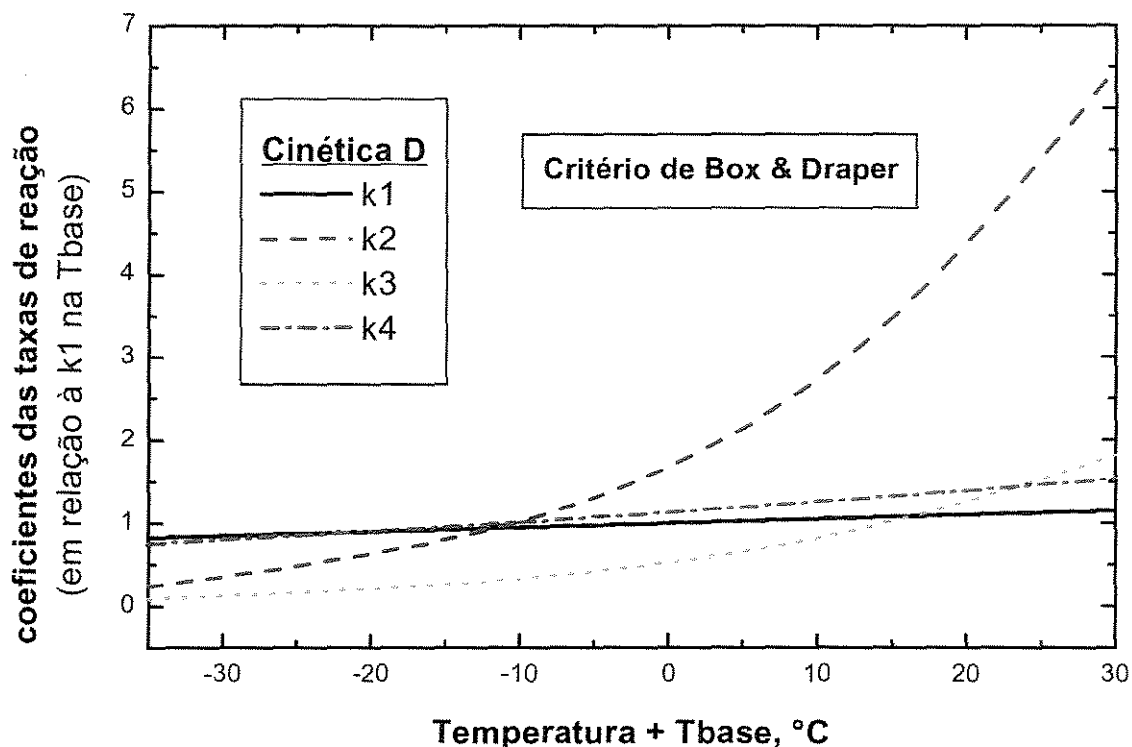


Figura 6-63 - Coeficientes relativos das taxas de reação do modelo D, em relação à k_1 na T_{base} (parâmetros ajustados utilizando critério de Box e Draper)

Em relação ao ajuste pelo método de mínimos quadrados, verificou-se que as diferenças entre os valores da função de Box e Draper para o conjunto inicial (aproximação) dos parâmetros e os valores de função final são maiores, o que facilita o procedimento de minimização. De forma similar, as diferenças entre diversos modelos é maior.

6.4 Simulação da função HCC

O objetivo principal da obtenção de um modelo cinético é a previsão de conversões para os diversos compostos, dadas as condições de operação. Tal informação é necessária não apenas na determinação de novas condições experimentais, mas também na extrapolação de informações de bancada para uma escala maior, piloto ou mesmo industrial.

Dos diversos modelos apresentados, escolheu-se a cinética R, por diversos motivos, a saber:

representa tanto os cortes de interesse (destilados) quanto o resíduo mais detalhadamente (RV separado em RCM e RV não-RCM).

o modelo foi implementado com maior número de informações sobre os mecanismos de reação apresentados em literatura. Trabalhar com informação independente na formulação do modelo garante uma extrapolação mais segura, e a representação efetiva do efeito das variáveis.

os parâmetros ajustados tem uma representatividade maior do ponto de vista químico, isto é, todos os coeficientes de taxa dependem efetivamente da temperatura, garantindo que na extrapolação a uma temperatura baixa, a reação seja pequena ou desprezível, garantindo também uma extrapolação mais segura.

Tendo em base a cinética, é possível calcular para qualquer condição as conversões. A cinética foi então empregada para simulação da conversão a condições de temperatura fixa, sem aquecimento nem patamar inicial de temperatura.

A Figura 6-64 apresenta os resultados de simulação à temperatura T_{base} , relação óleo/catalisador=10, até um tempo de 240 minutos. Observa-se a queda do teor de resíduo total de 0,8 até 0,3, sendo mais da metade o resíduo RCM. A diminuição da fração de resíduo não-RCM é maior do que a diminuição de resíduo RCM. A fração de diesel final chegou a 0,27 e o de gasóleo, a 0,3; o teor de nafta+gás, a cerca de 0,06.

A Figura 6-65 apresenta os resultados da simulação em uma condição mais severa. Mantendo-se constante uma temperatura maior, $T_{base}+30$, e mesma relação óleo/catalisador, a conversão de resíduo não-RCM é quase total, resultando em teor final de RV total próximo ao RCM – fração final de 0,1. O teor de nafta+gás é sensivelmente mais elevado, até 0,15, e o teor de diesel o maior, até 0,55. O teor de gasóleo passa por um máximo de 0,25 em 100 minutos de reação.

Para avaliar melhor o efeito da temperatura, mantiveram-se as condições constantes de tempo final de 120 minutos e relação óleo/catalisador igual a 10, resultando na Figura 6-66. Observa-se pequena conversão à temperaturas mais baixas ($T_{base}-35^{\circ}\text{C}$). A conversão de resíduo se torna mais severa a partir de $T_{base}-15^{\circ}\text{C}$, e um máximo de gasóleo é alcançado em $T_{base}+15^{\circ}\text{C}$. O teor de nafta+gás no produto se torna mais pronunciado a partir de $T_{base}+15^{\circ}\text{C}$. Os resultados foram extrapolados para $T_{base}+45^{\circ}\text{C}$, resultando em conversão quase completa da fração resíduo não-RCM; à temperatura mais alta, fração de rendimento de 0,5 de diesel foi

alcançado, e uma fração de nafta+gás no produto de 0,18, mais alta que a fração de gasóleo, de 0,15.

Cabe comentar baseando-se nos perfis simulados o motivo de não se empregar temperaturas excessivamente altas nem conversão elevada em alguns processos industriais de hidroconversão de resíduos. A temperaturas altas, o teor de nafta se torna mais pronunciado; ainda, a fração mais asfáltica (grosso modo representada pelo RCM), apresenta menor conversão que a fração do resíduo $\bar{n}$ -RCM (a grosso modo, fração maltênica); em determinado ponto, com alta conversão de resíduo, perde-se o efeito de solubilidade do resíduo $\bar{n}$ -RCM e aumenta o teor de nafta (insolúveis) que tem um efeito grande na insolubilização dos asfaltenos, o que resulta em formação de coque ou *dry-sludge*.

O catalisador tem papel importante na conversão, mantendo um regime de hidrogenação e estabilizando os radicais livres. Considerar as reações como térmicas e catalíticas independentemente pode ser entendido como um artifício para representar o efeito do catalisador. Conforme foi verificado experimentalmente (item 3.4), o aumento da concentração de catalisador aumenta a conversão de resíduo e RCM, e menos significativamente a de gasóleo. Por outro lado, aumentam os teores de diesel e de nafta+gás. A tendência experimental foi bem representada pela cinética, conforme Figura 6-67.

As relações óleo/catalisador menores do que 5 são extrapolações, entretanto sugerem os ganhos em rendimento de diesel e diminuição dos teores de resíduo (RCM e $\bar{n}$ -RCM), obtidos em leito fixo. Entretanto, para operação em leito fixo, são empregadas industrialmente temperaturas baixas, a fim de impedir desativação severa do catalisador e manter estabilidade operacional .

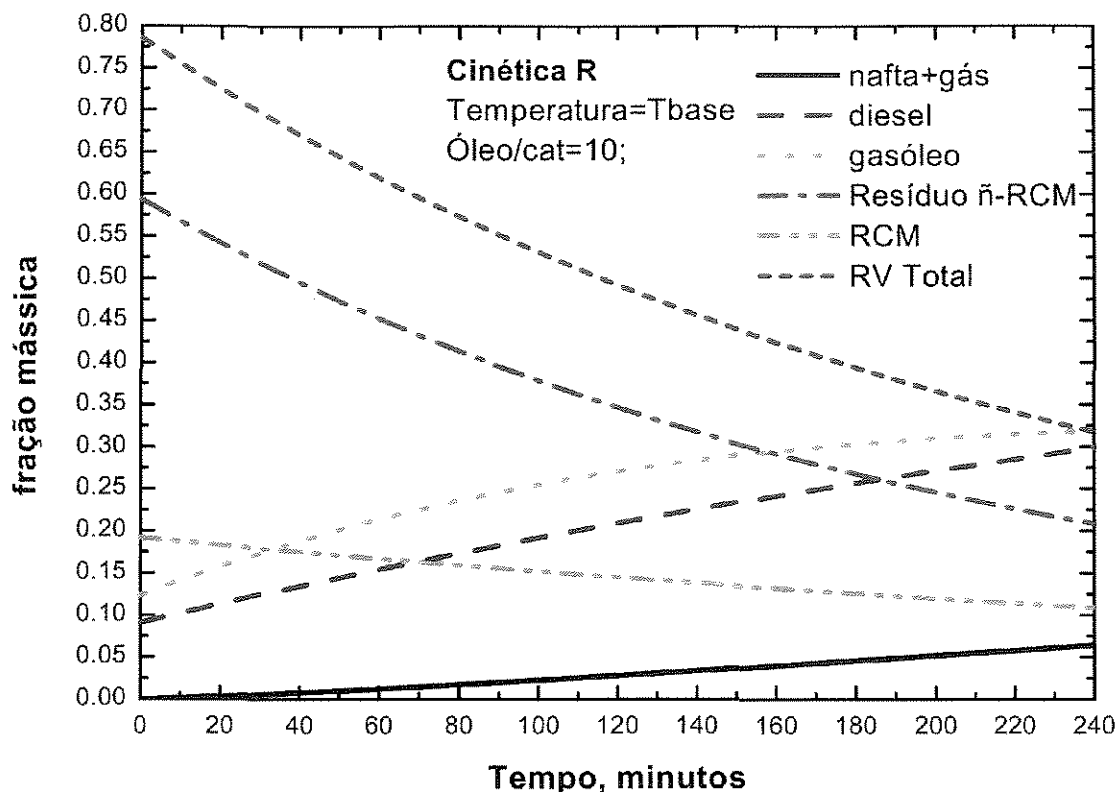


Figura 6-64 – Perfis de pseudocomponentes simulados ao longo do tempo, a temperatura constante de T_{base} e óleo/catalisador=10, empregando a cinética R

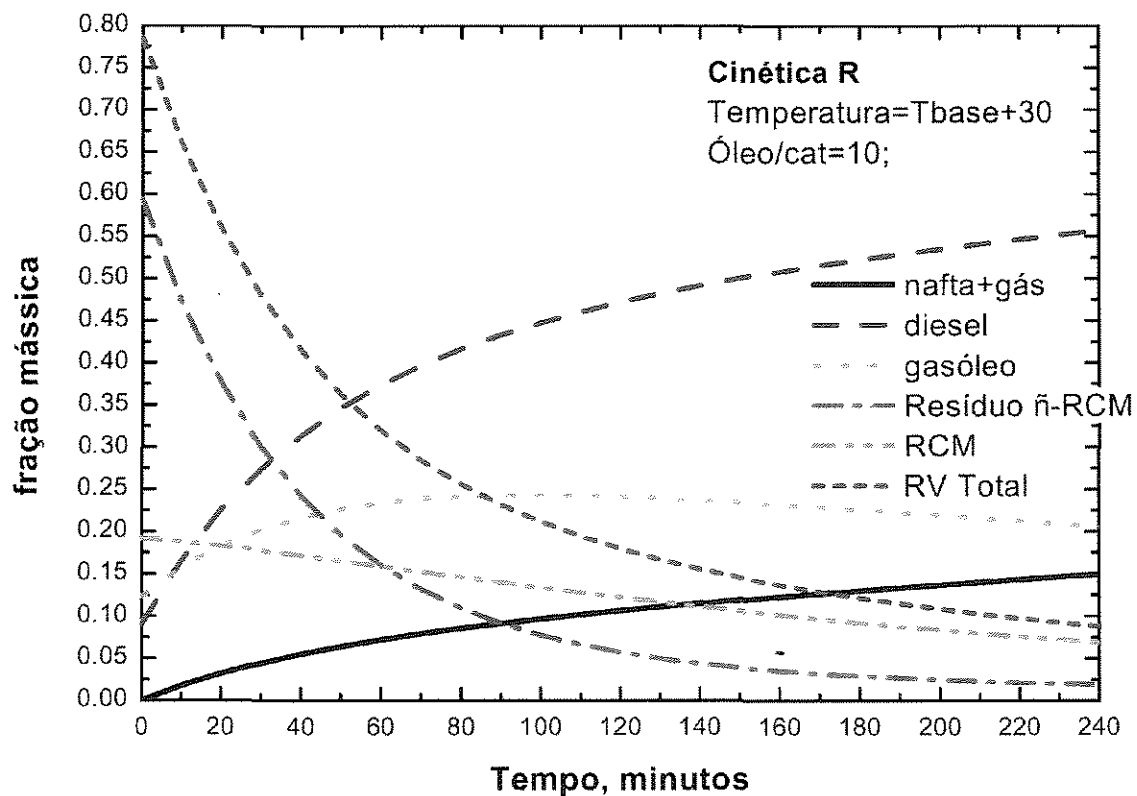


Figura 6-65 - Perfis de pseudocomponentes simulados ao longo do tempo, à temperatura constante de $T_{base}+30^{\circ}\text{C}$ e óleo/catalisador=10, cinética R

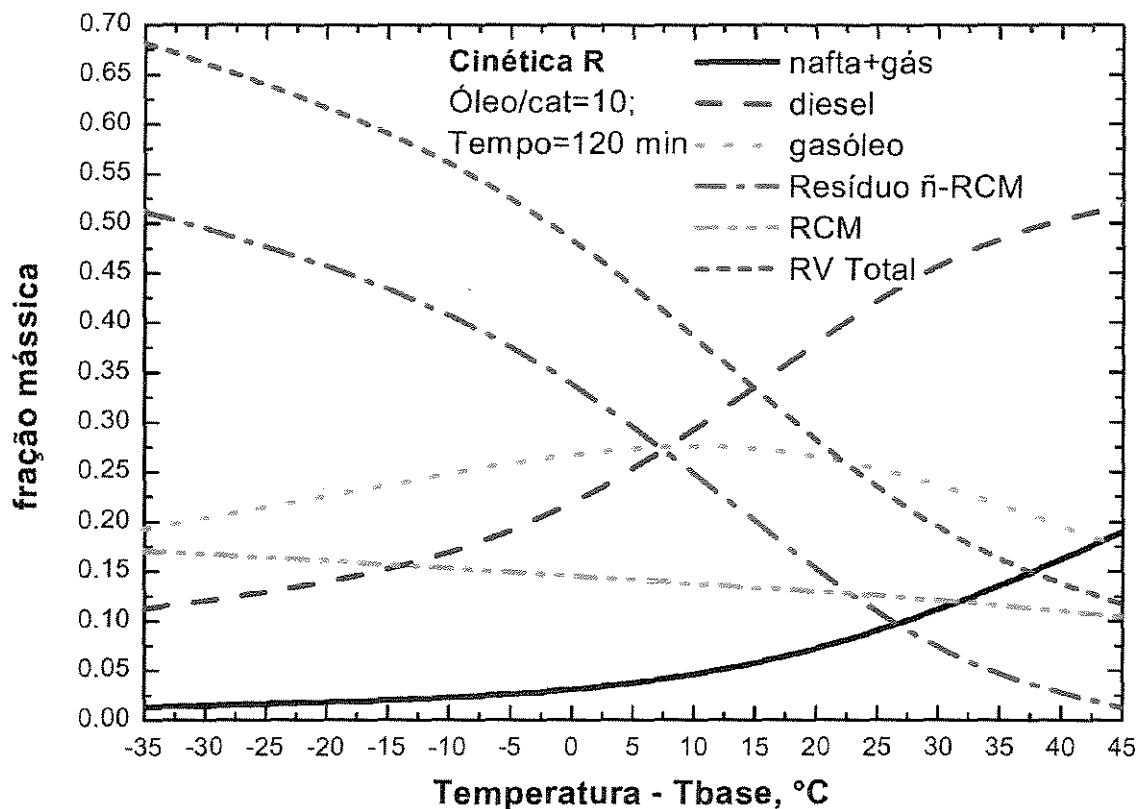


Figura 6-66 - Perfis de fração residual ao longo da temperatura de reação a um tempo fixo de 120 min, para diversas relações óleo/catalisador, empregando a cinética R

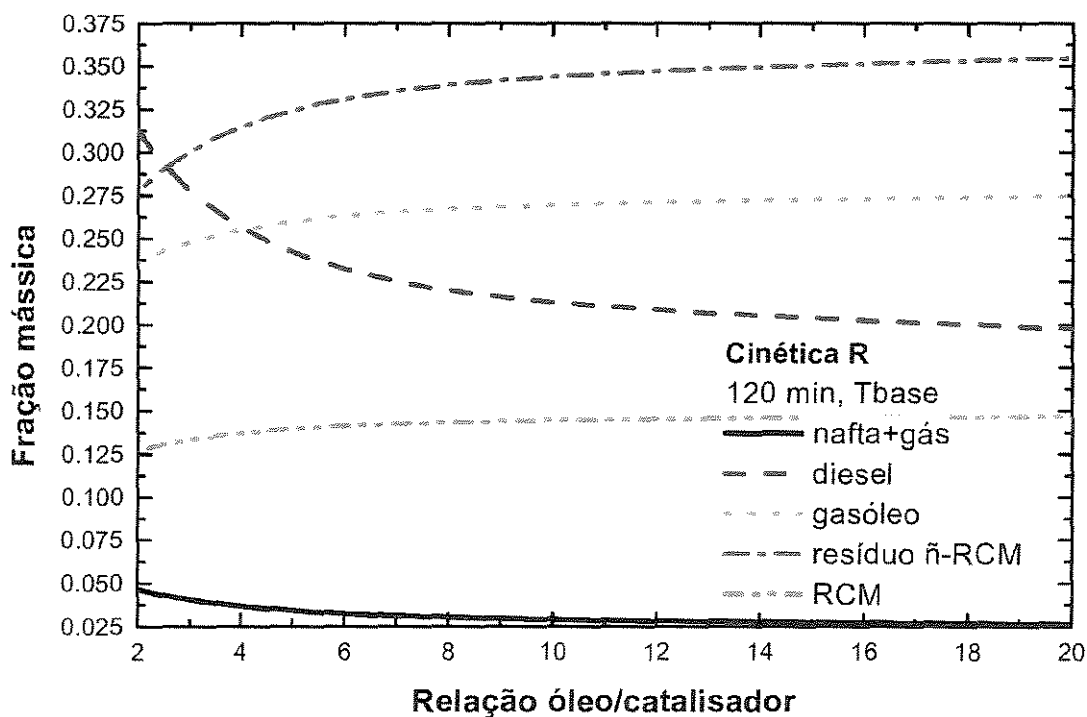


Figura 6-67 - Composição dos produtos variando-se a relação óleo/catalisador, com tempo de reação de 120 minutos na temperatura T_{base}, empregando cinética R.

7 Conclusões

O presente trabalho apresentou a obtenção de cinéticas para as reações de hidroconversão de resíduo de vácuo (RV) Marlim. A hidroconversão objetiva converter a porção residual da destilação à vácuo do petróleo em frações mais leves, de maior interesse comercial, principalmente diesel. O objetivo da obtenção das cinéticas foi auxiliar o desenvolvimento do processo de hidroconversão do resíduo do petróleo pesado brasileiro.

O trabalho envolveu duas fases – a inicial, de obtenção dos resultados experimentais de hidroconversão do RV Marlim, e a seguir a etapa de formulação dos modelos e ajuste de curvas.

A unidade de hidroconversão de resíduo em bancada foi implementada com suporte da PETROBRAS. O reator batelada foi utilizado inicialmente para seleção de catalisadores (SOUZA et al., 1996) e posteriormente adaptado para o presente trabalho. A adaptação do reator e os procedimentos sistemáticos de operação resultaram na obtenção de dados repetitivos, a baixo custo e tempo de operação.

A escolha das condições experimentais foi bastante abrangente, com diversas temperaturas e tempos, incluindo a variação na concentração de catalisador. Tal procedimento é ignorado na literatura de hidroconversão em geral. Apenas no desenvolvimento do processo LC-Fining o procedimento é sugerido *en passant*, uma vez que o autor cita a utilização de correção das expressões cinéticas pela concentração de catalisador (ECCLES, 1993).

O emprego de reatores batelada para obtenção de cinética de hidroprocessamento de cargas pesadas não é novidade. Entretanto, a desvantagem do período de aquecimento não é levada em consideração ou o é de maneira insatisfatória. Em função disso, são preferidos reatores de mistura, contínuos, mas que apresentam algumas dificuldades adicionais: a necessidade de se trabalhar com diversos reatores em série ou reutilizar a carga diversas vezes. Também é colocado como dificuldade a questão da desativação do catalisador.

Como procedimento para remediação da desativação do catalisador foi empregado um período de processamento com carga a uma condição branda, antes do processamento no patamar final de temperatura. A questão do período de aquecimento foi relegada à etapa de formulação dos modelos e ajuste de curvas – para tanto, os perfis de temperatura experimentais foram cuidadosamente registrados.

Os resultados das análises dos efluentes – efetuadas no CENPES/PETROBRAS – mostraram boa repetibilidade e as tendências esperadas nos resultados, tanto para a função de conversão (hidrocraqueamento) quanto para o hidrotreatamento e hidrodesmetalização (remoção de enxofre e vanádio).

Havia ainda havia um senão: a definição da temperatura de corte para consideração dos pseudocomponentes (faixas de temperatura de ebulição). Em função da natureza e volatilidade das frações leves, a indisponibilidade de cromatografia em linha e principalmente na etapa de despressurização, ficou difícil considerar qual a temperatura inicial de ebulição da nafta. Como solução, adotou-se a soma de nafta e gás (determinado por diferença de balanço) como uma solução simplificada que não prejudicaria a informação sobre o objetivo principal do processo, conversão no corte diesel.

A etapa seguinte do trabalho, uma vez disponíveis os dados experimentais, foi a proposição de modelos e o ajuste de curvas.

Questionou-se a efetividade do tratamento cinético tradicional (gráfico) ao presente caso:

primeiro, considerou-se os modelos serem representados por sistemas de equações diferenciais (conversão), representando reações entre os diversos pseudocomponentes.

o reator é integral, e não há solução analítica para todos os sistemas de equações diferenciais, apenas para casos particulares.

o perfil de temperatura ao longo do tempo significa que não se conhece efetivamente o início (a partir de quais temperaturas a reação se torna significativa) da reação, e nem a temperatura efetiva de reação.

O tratamento considerado foi então propor os modelos como sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDO), e resolvê-los para o tempo, considerando a temperatura como função do tempo, i.e., considerando a temperatura experimental ao longo da solução das EDO. Tal procedimento não havia sido considerado previamente na literatura (ao menos até onde abrangeu a revisão bibliográfica).

O procedimento proposto evitou assim a desvantagem principal da utilização do tipo de reator empregado. Entretanto, gerou outro: a literatura considera ser difícil discriminar diversas reações em um sistema empregando-se dados não-isotérmicos.

De fato, os ajustes preliminares, empregando os métodos de minimização usuais não apresentaram resultados satisfatórios. Proposto um modelo preliminar e definida a função objetivo para mensuração do erro de ajuste (mínimos quadrados ou critério de Box e Draper para dados multiresposta), este é reduzido a um problema de minimização. Os métodos de minimização usuais considerados foram método sem gradiente – do tipo *simplex* de Nelder e Mead, e método empregando o cálculo do gradiente (do tipo Newton e Gauss-Newton). Ambos os métodos levavam a estimativas ruins dos parâmetros (mínimos locais).

A fim de solucionar esse problema, buscou-se utilizar um método de otimização global, sendo considerada uma implementação do método de *simulated annealing*. O caráter aleatório do método permitiu escapar de mínimos locais.

Em função dos resultados obtidos e do comportamento das minimizações, considerou-se o desenvolvimento de um método híbrido, que combinou a capacidade de escape de mínimos locais do *simulated annealing* com a convergência rápida (mas local) dos métodos do tipo Newton. Posteriormente, verificou-se o método ser similar a outro método híbrido proposto em literatura (FROMENT, 1999).

O método desenvolvido permitiu obter maior segurança na obtenção dos parâmetros e comparar diversos modelos sem considerar diferenças entre estes como decorrentes principalmente de dificuldades na estimativa dos parâmetros.

Para a função HDM, remoção de vanádio, uma reação catalítica de ordem ajustada foi considerada como o melhor modelo.

Para a função HDS diversos modelos foram ajustados. O modelo final, que melhor representou os dados experimentais, considerou a separação, por parâmetro ajustado, entre um teor de enxofre “fácil”, facilmente dessulfurizável, e um enxofre “difícil”, mais refratário, e reações térmicas e catalítica, seguindo mecanismo proposto na literatura.

Para a função HCC, resultando em dados multiresposta, foram considerados dois métodos de ajuste, mínimos quadrados e um método proveniente de estimativa Bayesiana

(determinante de Box e Draper). Apesar das vantagens do determinante de Box e Draper, este teve aplicação limitada pelo número de dados disponíveis.

Diversas cinéticas foram testadas, sendo levantados alguns problemas apontados em literatura, quando da consideração de cinéticas de pseudocomponentes. Os resultados de ajuste foram coerentes com o que se concebe serem os caminhos usuais de reação das cargas pesadas.

Obtiveram-se ajustes com valores de função mínimos quadrados pequenas e erros baixos na maioria dos pontos. Os modelos ajustados considerados mais representativos foram utilizados para a simulação de resultados em condições de temperatura constante e diversas condições experimentais. Tanto os modelos escolhidos de uma resposta (HDS, HDV) quanto os de diversas respostas (HCC) responderam de maneira correta às tendências apresentadas pelos resultados experimentais e a literatura.

Por fim, destacam-se os desenvolvimentos do presente trabalho:

- desenvolvimento de prática para obtenção de dados experimentais em reator batelada reprodutível, rápida e de baixo custo;

- desenvolvimento de metodologia de tratamento e modelagem do sistema, que permite trabalhar com dados multiresposta e não-isotérmicos (perfil de temperatura experimental);

- desenvolvimento e implementação de procedimento de ajuste que permitiu discernir de maneira segura os diversos efeitos, em sistemas de equações diferenciais, com a função objetivo sujeita a muitos mínimos locais;

- o método de otimização híbrido, que pode ser utilizado para outros problemas de ajuste de parâmetros ou de minimização em geral;

- o desenvolvimento de modelos que levem em conta efeitos térmicos e catalíticos, uma vez que os processos de hidroconversão podem ter diversas concentrações de catalisador, e portanto maiores contribuições térmicas ou catalíticas; isso torna o modelo bastante interessante para implementações em modelos hidrodinâmicos;

- obtenção de modelos bastante representativos para as funções de HDV, HDS e HCC do resíduo de vácuo Marlim.

Os modelos foram desenvolvidos de modo a permitir a sua utilização em modelos hidrodinâmicos de reator. Os modelos cinéticos podem ser assim utilizados para fornecer condições operacionais otimizadas para unidade piloto, e posteriormente para escalada do processo.

8 Referências Bibliográficas

ABREU, J. C. N. Modelagem e simulação de reator de leito expandido aplicado ao hidroprocessamento de óleos pesados e resíduos de destilação. **Tese de Mestrado**, UNICAMP/FEQ/DPQ, Campinas, SP, 1995.

ABSI-HALABI, M.; STANISLAUS, A.; OWAYSI, F.; KHAN, Z. H.; DIAB, S. Hydroprocessing of heavy residues: relation between operating temperature, asphaltene conversion and coke formation. **Studies in Surface Science and Catalysis - Catalysts in Petroleum Refining 1989**, Elsevier, p. 201-232.

ADAMS, C. T.; DEL PAGGIO, A. A.; SCHAPER, H.; STORK, W. H. J.; SHIFLETT, W. K. Hydroprocess Catalyst Selection. **Hydrocarbon Processing**, Sept. 1989, p. 57-61.

ADARME, R.; SUGHRUE, E. L.; JOHNSON, M. M.; KIDD, D. R.; PHILLIPS, M. D.; SHAW, J. E. Demetallization of asphaltenes: thermal and catalytic effects with small-pore catalysts. **Symposium on Resid Upgrading, American Chemical Society**, 1990, p. 614-618.

AGRAWAL, R.; WEI, J. Hydrodemetalation of nickel and vanadium porphyrins. 2. Intraparticle diffusion. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 23, 1984B, p. 515-522.

AGRAWAL, R.; WEI, J. Hydrodemetalation of nickel and vanadium porphyrins. 1. Intrinsic kinetics. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 23, 1984A, p. 505-514.

AKGERMAN, A.; ANTHONY, R. G. Hydrodenitrogenation - State of The Art. **AIChE Diamond Jubilee Meeting**, 1983

ALCORN, W. R.; SULLIVAN, T. J. Evaluation of Hydrogenation Catalysts in Batch Reactors. **9th Congress of Catalytic Organic Reactions**, 1982, p. 221-247.

ALDAG, A. W. Accelerated aging tests with a resid hydrotreating catalyst. **AIChE Symposium Series - Fundamentals of Resid Upgrading**, n° 273, vol. 85, 1987A, p. 33-42.

ALDAG, A.W. Accelerated aging tests with a resid hydrotreating catalyst. **Symposium on Resid Upgrading, American Chemical Society**, 1987B, p. 443-449.

AMMUS, J. M.; ANDROUTSOPOULOS, G. P. HDS kinetic studies on greek oil residue in a spinning basket reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 26, p. 494-501, 1987.

ANTERION, F.; EUMARD, R.; KARCHER, B. Use of parameter gradients for reservoir history matching. **SPE Paper**, n° 18433, p. 339-354, 1989.

ARIS, R. Reaction in continuous mixtures. **AIChE Journal**, vol. 35, n. 4, p. 539-548, 1989.

ASAOKA, S.; et al. Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreating of Heavy Oils. 2. Study of Changes in Asphaltene Structure during Catalytic Hydroprocessing. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol 22, n° 2, 1983, p. 242-248.

AYASSE, A. R.; NAGAISHI, H.; CHAN, E. W.; GRAY, M. R. Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen. **Fuel**, v. 76, n. 11, 1997, p. 1025-1033.

BACAUD, R.; ROULEAU, L.; BACAUD, B. Modeling simulated distillation: a tool for the evaluation of hydroconverted petroleum residues. **Energy & Fuels**, vol 10, 1996, p. 915-920.

BALDASSARI, M. C.; HAMILTON, G. L.; LC-Fining residue hydrocracking - the application of fine catalyst for high conversion operations. **AIChE Spring national meeting**, April 1989, 24 p.

BALTUS, R. E. Catalytic processing of heavy crude oils and residuals – I. Characterization and kinetic studies. **Fuel Science and Technology Int'l**, v. 11, n. 5-6, 1993A, p. 751-782.

BALTUS, R. E. Catalytic processing of heavy crude oils and residuals – II. Diffusional limitations and deactivation phenomena. **Fuel Science and Technology Int'l**, v. 11, n. 5-6, 1993B, p. 783-830.

BANNAYAN, M. A.; LEMKE, H. K.; STEPHENSON, W. K. Fouling mechanisms and effect of process conditions on deposit formation in H-OIL equipment. **Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries 1995**, p. 273-281.

BARD, Y.; LAPIDUS, L. Kinetics analysis by digital parameter estimation. **Catalysis Review**, v. 2, n. 1, p. 67-112, 1968.

BATES, Douglas M.; WATTS, Donald G. A generalized Gauss-Newton procedure for multi-response parameter estimation. **SIAM J. Sci. Stat. Comput.**, v. 8, n. 1, p. 49-55, 1987.

BATES, Douglas M.; WATTS, Donald G. A generalized Gauss-Newton procedure for multi-response parameter estimation. **SIAM J. Sci. Stat. Comput.**, v. 8, n. 1, p. 49-55, 1987.

BATES, Douglas M.; WATTS, Donald G. Multiresponse estimation with special application to linear systems of differential equations. **Technometrics**, v. 27, n. 4, p. 329-339, 1985.

BATES, Douglas, M.; WATTS, Donald G. Multiresponse estimation with special application to linear systems of differential equations. **Technometrics**, v. 27, n. 4, p. 329-339, 1985.

BEATON, W. I.; BERTOLACINI, J. R. Resid Hydroprocessing at Amoco. **CATAL. REV.-SCI. ENG.**, vol 33(3&4), 1991, p. 281-317.

BELOHLAV, Zdenek; ZAMOSTNY, Petr; KLUSON, Petr; VOLF, Jiri. Application of random-search algorithm for regression analysis of catalytic hydrogenations. **The Canadian J. of Chem. Engng**, vol. 75, p. 735-742, 1997.

BENHAM, N. K.; PRUDEN, B. B. Canmet residuum hydrocracking: advances through control of polar aromatics. **NPRA 1996 Annual Meeting**, AM-96-58, 1996, 25p.

BENITO, A. M.; CALLEJAS, M. A.; MARTÍNEZ, M. T. Kinetics of asphaltene hydroconversion. 2. Catalytic hydrocracking of a coal residue. **Fuel**, vol. 76, n. 10, p. 907-911, 1997.

BERET, S.; REYNOLDS, J. G. Hydrogen incorporation in residuum conversion. **ACS Div. Petr. Chem. Preprints**, v. 30, 1985, p. 664-671.

BILARDELLO, P.; JOULIA, X.; LE LANN, J. M.; DELMAS, H.; KOEHRET, B. A general strategy for parameter estimation in differential-algebraic systems. **Computers Chem. Engng**, v. 17, n. 5/6, p. 517-525, 1993.

BOAG, I. F.; BACON, D. W.; DOWNIE, J. Using a statistical multiresponse method of experimental design in a reaction network study. **The Canadian J. of Chem. Eng.**, v. 56, p. 389-395, 1978.

BOUDART, Michel. **Kinetics of Chemical Processes**, Prentice-Hall, 1968.

BOX, G. E. P.; HILL, W. J. Discrimination among mechanistic models. **Technometrics**, v. 9, n. 1, p. 57-71, 1967.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; MACGREGOR, J. F.; ERJAVEC, J. Some problemas associated with the analysis of multiresponse data. **Technometrics**, v. 15, n. 1, p. 33-51, 1973.

BOX, George E. P.; DRAPER, Norman R. The Bayesian estimation of common parameters from several responses. **Biometrika**, v. 52, n. 2-3, p. 355-365, 1965.

BOX, M. J. A new method of constrained optimization and a comparison with other methods. **Computer Journal**, vol. 8, p. 42-52, 1965.

BUZZI-FERRARIS, G. Planning of experiments and kinetic analysis. **Catalysis Today**, v. 52, 1999, p. 125-132.

BUZZI-FERRARIS, Guido; FORZATTI, Pio; CANU, Paolo. An improved version of a sequential design criterion for discriminating among rival multiresponse models. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 2, p. 477-481, 1990.

CARACOTSIOS, Makis; STEWART, Warren E. Sensitivity analysis of initial value problems with mixed ODEs and algebraic equations. **Computers Chem. Engng**, v. 9, n. 4, p. 359-365, 1985.

CARBONELL, M. M. Modelagem fluidodinâmica e simulação de reator fluidizado trifásico aplicado ao processo de hidroconversão de óleos pesados. **Tese de Mestrado**, UNICAMP/FEQ/DPQ, Campinas, SP, 1996.

CARDOSO, Margarida F.; SALCEDO, R. L.; FEYO DE AZEVEDO, S. The simplex-simulated annealing approach to continuous non-linear optimization. **Computers Chem. Engng**, v. 20, n. 9, p. 1065-1080, 1996.

CARTLIDGE, C. R.; DUKHEDIN-LALLA, L.; RAHIMI, P.; SHAW, J. M. Preliminary phase diagrams for ABVB + n-dodecane + hydrogen. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 117, 1996, p. 257-264.

CARTLIDGE, C. R.; DUKHEDIN-LALLA, L.; RAHIMI, P.; SHAW, J. M. Preliminary phase diagrams for bitumen/heavy oils and related mixtures. **Fuel Science and Technology Int'l**, 14(1&2), 1996, p. 163-178.

CHANG, T. Petrobras implements \$29 million refining-technology program. **Oil & Gas Journal**, Mar. 22, 1999, p.63-70.

CHEN, Y.-W.; TSAI, M.-C.; LI, C.; KANG, B.-C. Effect of restrictive diffusion on hydrodesulfurization of heavy residue oils over CoMo/Al₂O₃. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 72, p. 854-861, 1994.

CHENGUANG, L.; JIASHUN, Z.; GUOHE, Q.; WENJIE, L. Estudos cinéticos de hidrocrackeamento de óleo residual de Gudao em presença de catalisador de fase dispersa. 1-seis modelos de conjuntos de "lumps" de reações de craqueamento. **Journal of Fuel Chemistry Anal Technology**; (traduzido para o português por Whei Oh Lin, vol 22, nº 1, 1994, p. 28-36

CHUNG, K. H. Pitch and CCR conversions in catalytic and thermal hydrocracking. **AOSTRA Journal of Research**, vol. 7, p. 259-265, 1991.

COLYAR, J. J. Ebullated-bed reactor technology. **Hydrocarbon Engineering**, May 1998, p. 86-94.

COLYAR, J. J. Ebullated-bed reactor technology. **Upgrading Heavy Ends with IFP**, 1997, p. 41-49.

CUÉLLAR, R.; ZÁRATE, R.; BERMUDÉZ, O. Hidrotratamiento de Residuos Pesados. **XI Simp. Iberoam. Cat. Guanajuato Mexico**, p. 1227-1232, 10/25 Mar 88.

DALGAARD, Peter; LARSEN, Michael. Fitting numerical solutions of differential equations to experimental data: a case study and some general remarks. **Biometrics**, n. 46, p. 1097-1109, 1990.

DE BRUIJN, A.; NAKA, I.; SONNEMANS, J. W. M. Effect of the noncylindrical shape of extrudates on the hydrodesulfurization of oil fractions. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 20, 1981, p. 40-45.

DEKKERS, Anton; AARTS, Emile. Global optimization and simulated annealing. **Mathematical Programming**, v. 50, p. 367-393, 1991.

DEL BIANCO, A.; PANARATI, N.; DI CARLO, S.; ELMOUCHNINO, J.; FIXARI, B.; LE PERCHEC, P. Thermocatalytic hydroconversion of heavy petroleum cuts with dispersed catalyst. **Applied Catalysis A: General**, vol. 94, 1993, p. 1-16.

- DEL BIANCO, A.; PANARITI, N.; DI CARLO, S.; BELTRAME, P. L.; CARNITI, P. New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts. 2. Kinetic aspects of reaction. **Energy & Fuels**, vol. 8, 1994, p. 593-597.
- DENNIS, J. E.; GAY, D. M.; WELSH, R. E. Algorithm 573. NL2SOL – An adaptive nonlinear least-squares algorithm. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v. 7, n. 3, 1981, p. 369-383.
- DENNIS, J. E.; GAY, D. M.; WELSH, R. E. An adaptive nonlinear least-squares algorithm. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v. 7, n. 3, 1981, p. 348-368.
- DENNIS, J. E.; MORÉ, J. J. Quasi-Newton methods, motivation and theory. **SIAM Review**, v. 19, n. 1, 1977, p. 46-89.
- DICKIE, J. P.; YEN, T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. **Anal. Chem.**, v. 39, 1967, p. 1847-1852.
- DÍEZ, F.; GATES, B. C.; MILLER, J. T.; SAJKOWSKI, D. J.; KUKES, S. G. Deactivation of a Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst: influence of coke on the hydroprocessing activity. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 29, p. 1999-2004, 1990.
- DOUGHERTY, Eugene P.; HWANG, Jenn-Tai; RABITZ, Herschel. Further developments and applications of the Green's function method of sensitivity analysis in chemical kinetics. **J. Chem. Phys.**, v. 71, n. 4, p. 1794-1808, 1979.
- DRAPER, Norman R.; HUNTER, William G. Design of experiments for parameter estimation of multiresponse situations. **Biometrika**, v. 53, n. 3-4, p. 525-533, 1966.
- DRAPER, Norman R.; KANEMASU, Hiromitsu; MEZAKI, Reiji. Estimating rate constants – an improvement on the time-elimination procedure. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 8, n. 3, p. 423-427, 1969.
- ECCLES, R. M. Residue hydroprocessing using ebullated-bed reactors. **Fuel Processing Technology**, vol 35, 1993, p. 21-38.
- EL-HARIRY, A. Residue upgrading schemes – a comparative study. **Studies in Surface Science and Catalysis - Catalysts in Petroleum Refining 1989**, Elsevier, p. 129-163
- EMBABY, M. Shuaiba refinery experiences with H-Oil unit. **Studies in Surface Science and Catalysis - Catalysts in Petroleum Refining 1989**, Elsevier, p. 165-173.
- FAN, Liang-Shih. **Gas-Liquid-Solid Fluidization Engineering**. Butterworths Publishers, 1989, 763 p.
- FELDMAN, S. I.; GAY, D. M.; MAIMONE, M. W.; SCHRYER, N. L. A FORTRAN-to-C Converter. **Computing Science Technical Report**, n.149, AT&T Bell Laboratories, 1995 (primeira versão, 1990), 27 p.
- FINLAYSON, Bruce A. **Nonlinear Analysis in Chemical Engineering**, McGraw-Hill, 1980, 366 p.

FONT, Josep; FABREGAT, Azael. Testing a predictor-corrector integral method for estimating parameters in complex kinetic systems described by ordinary differential equations. **Computers and Chem. Eng.**, v. 21, n. 7, p. 719-731, 1997.

FORSTER, M. F. Curve-fitting problem. in AUDI, ed., **The Cambridge Dictionary of Philosophy**, Cambridge University Press, 1995.

FROMENT, Gilbert F. **Comunicação pessoal** – Rio de Janeiro, CENPES, 1999.

FROMENT, Gilbert F. Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1041-1057, 1975.

FROMENT, Gilbert F. The kinetics of complex catalytic reactions. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 5, p. 1073-1087, 1987.

FROMENT, Gilbert F.; BISCHOFF, Kenneth B. **Chemical Reactor Analysis and Design**, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1990.

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. **Catalysis Today**, vol. 52, 1999, p. 381-495.

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. Regeneration of hydroprocessing catalysts. **Catalysis Today**, vol. 17, 1993, p. 537-660.

GAY, D. M. Algorithm 611 – Subroutines for unconstrained minimization using a model/trust-region approach. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v. 9, n. 4, 1983, p. 503-525

GAY, D. M. Computing optimal locally constrained steps. **SIAM J. Sci. Stat. Comput.**, v. 2, n. 2, 1981, p. 186-197.

GRAY, M. R. **Upgrading petroleum residues and heavy oils**, 1994, Marcel Dekker, 348 p.

GRAY, M. R.; AYASSE, A. R.; CHAN, E. W.; VELJKOVIC, M. Kinetics of hydrodesulfurization of thiophenic and sulfide sulfur in Athabasca bitumen. **Energy & Fuels**, v. 9, 1995, p. 500-506.

GRAY, M. R.; JOKUTY, H. Y.; YENIOVA, H.; NAZAREWYCZ, L.; WANKE, S. E.; ACHIA, U.; KRZYWICKI, A.; SANFORD, E. C.; O .K. Y. SY The relationship between chemical structure and reactivity of alberta bitumens and heavy oils. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 69, 1991, p. 833-843.

GRAY, M. R.; KHORASHEH, F.; WANKE, S. E.; Role of catalyst in hydrocracking of residues from Alberta bitumens. **Energy & Fuels**, 6, 1992, p. 478-485.

GUAY, M.; McLEAN, D. D. Optimization and sensitivity analysis for multiresponse parameter estimation in systems of ordinary differential equations. **Computers Chem. Engng**, v. 19, n. 12, p. 1271-1285, 1995.

GUI TIÁN, J.; SOLARI, R. B.; GÓMEZ, O.; TELLEZ, E. Increase refinery flexibility by using a new resid hydrocracking process, HDH. **Rev. Tec. Intevap**, 11(1), Enero-Junio 1991, p. 63-72.

GUTIÉRREZ, M.; GALIASSO, R.; CAPRIOLI, L. Cinética de hidrocrackeo de residuos. **Revista Técnica INTEVEP**, n. 8, v. 2, 1988, p. 115-123.

HECK, R. H.; DIGUISEPPI, F. T.; Kinetic and mechanistic effects in resid hydrocracking. **Symposium on Resid Upgrading, 205th National Meeting, American Chemical Society**, 1993, p. 417-421.

HECK, R. H.; RANKEL, L. A.; DIGUISEPPI, F. T. Conversion of petroleum resid from Maya crude: effects of H-donors, hydrogen pressure and catalyst. **Fuel Processing Technology**, 30, 1992, p. 69-81.

HILL, William J.; HUNTER, William G. Design of experiments for subsets of parameters. **Technometrics**, v. 16, n. 3, p. 425-434, 1974.

HO, T. C. Hydrodenitrogenation catalysis. **Catal. Rev. – Sci. Eng.**, v. 30, n. 1, 1988, p. 117-160.

HO, T. C.; ARIS, R. On apparent second order kinetics. **AIChE Journal**, vol. 33, p. 1050, 1987.

HOWLAND, James L.; VAILLANCOURT, Rémi. A generalized curve-fitting procedure. **J. Soc. Indust. Appl. Math.** v.9, n. 2, p. 165-168, 1961.

HWANG, Jenn-Tai; DOUGHERTY, Eugene P.; RABITZ, Suzanne; RABITZ, Herschel. The Green's function method of sensitivity analysis in chemical kinetics. **J. Chem. Phys.**, v. 69, n. 11, p. 5180-5191, 1978.

JENNRICH, Robert I.; BRIGHT, Peter B. Fitting systems of linear differential equations using computer generated exact derivatives. **Technometrics**, v. 18, n. 4, p. 385-392, 1976.

JENNRICH, Robert I.; BRIGHT, Peter B. Fitting systems of linear differential equations using computer generated exact derivatives. **Technometrics**, v. 18, n. 4, p. 385-392, 1976.

KIM, J.-W.; LONGSTAFF, D. C.; HANSON, F. V. Catalytic and thermal effects during hydrotreating of bitumen-derived heavy oils. **Fuel**, v. 77, n. 15, 1998, p. 1815-1823.

KIMBARA, N.; HASHIGUCHI, T.; FUJITA, K.; MIYAUCHI, Y.; Correlation of catalyst performance between laboratory tests and commercial units for resid hydrotreating. **International Symposium on Deactivation on Testing of Hydrocarbon Conversion Catalysts, 210th ACS National Meeting**, 1995, p. 527-532.

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D. Jr.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. **Science**, v.220, p. 671, 1983.

KOBAYASHI, S.; KUSHIYAMA, S.; AIZAWA, R.; KOINUMA, Y.; INOUE, K.; SIMIZU, Y.; EGI, K. Kinetic study on the hydrotreating of heavy oil. 2. Effect of catalyst pore size. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 26, 1987 A, p. 2245-2250.

KOBAYASHI, S.; KUSHIYAMA, S.; AIZAWA, R.; KOINUMA, Y.; INOUE, K.; SIMIZU, Y.; EGI, K. Kinetic study on the hydrotreating of heavy oil. 1. Effect of catalyst pellet size in relation to pore size. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 26, 1987 B, p. 2241-2245.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Effect of reaction variables on the catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. **Fuel**, vol. 67, n° 9, 1988 A, p. 1201-1204.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Hydrocracking of Athabasca bitumen. Kinetics of formation of gases. **Fuel**, vol. 67, n° 4, 1988 B, p. 552-556.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. **Fuel**, vol. 67, 1988 C, p. 906-915.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Kinetics and product yield distributions in the CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysed hydrocracking of Athabasca bitumen. **Fuel**, vol. 67, 1988 D, p. 1411-1416.

KÖSEOGLU, R. Ö.; PHILLIPS, C. R. Kinetics of non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. **Fuel**, vol. 66, n° 6, 1987, p. 741-748.

KOYAMA, H.; NAGAI, E.; KUMAGAI, H. Catalyst deactivation in the commercial residue hydrodesulfurization unit. **International Symposium on Deactivation on Testing of Hydrocarbon Conversion Catalysts, 210th ACS National Meeting**, 1995, p. 446-449.

KRISHNA, R.; SIE, S. T. Strategies for multiphase reactor selection. **Chemical Engineering Science**, vol. 49, n. 24A, p. 4029-4065, 1994.

KRIZ, J. F. Coking threshold in hydroprocessing of asphaltenic oils. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol 72, Febr. 1994, p. 85-90.

KRIZ, J. F. Oil coking propensity under hydroprocessing conditions. **Fuel Science and Technology Int'l.**, 1991, p. 369-377.

KRIZ, J. F.; TERNAN, M. Catalytic hydrocracking of asphaltenic oils: phenomena at the threshold of coking. **Progress in Catalysis**, 1992, p. 31-33.

KWAK, S.; LONGSTAFF, D. C.; DEO, M. D.; HANSON, F. V. Hydrotreatment process kinetics for bitumen and bitumen-derived liquids. **Fuel**, v. 73, n. 9, 1994, p. 1531-1536.

KYRIACOU, K. C.; BALTUS, R. E.; RAHIMI, P. Characterization of oil residual fractions using intrinsic viscosity measurements. **Fuel**, vol. 67, n° 1, 1988, p. 109-113.

KYRIACOU, K. C.; SIVARAMAKRISHNA, V. V.; BALTUS, R. E.; RAHIMI, P. Measurement of diffusion coefficients of oil residual fractions using porous membranes. **Fuel**, vol. 67, n° 1, 1988, p. 15-18.

LAUX, H. Influence of colloid-disperse phases on hydroconversion of crude oil residues. **Proceedings DGMK-Conference, "Selective Hydrogenation and Dehydrogenation"**, 1993, p. 75-82.

LAW, Victor J.; SHARMA, Yougeshwar. Computation of the gradient and sensitivity coefficients in sum of squares minimization problems with differential equation models. **Computers Chem. Eng.** v.21, n. 12, p. 1471-1479, 1997.

LEIS, Jorge R.; KRAMER, Mark A. Sensitivity analysis of systems of differential and algebraic equations. **Computers Chem. Eng.** v. 9, n. 1, p. 93-96, 1985.

LIU, D. D. S.; DAWSON, W. H. Effect of gas recycle rate on the hydrocracking of vacuum bottoms in a pilot plant. **Symposium on Advances in Resid Upgrading, Div. of Petroleum Chemistry, ACS Meeting**, p. 593-600, 1990.

LONGSTAFF, D. C.; DEO, M. D.; HANSON, F. V. Hydrotreatment of bitumen from the Whiterocks oil sand deposit. **Fuel**, v. 73, n. 9, 1994, p. 1523-1530.

LONGSTAFF, D. C.; DEO, M. D.; HANSON, F. V.; OBLAD, A. G.; TSAI, C. H. Hydrotreating the bitumen-derived hydrocarbon liquid produced in a fluidized-bed pyrolysis reactor. **Fuel**, vol 71, Dec. 1992, p. 1407- 1419.

LUUS, Rein, JAAKOLA, T.H.I. Optimization by direct search and systematic reduction of the size of the search region. **AIChE Journal**, v. 19, p. 760, 1973.

LUUS, Rein; BRENEK, Paul. Incorporation of gradient into random search optimization. **Chem. Eng. Technol.**, v. 12, p. 309-318, 1989.

MAIER, Robert W.; WHITING, Wallace B. The variation of parameter settings and their effects on the performance for the simulated annealing algorithm. **Computers and Chemical Engng**, v. 23, p. 47-62, 1998.

MALY, T.; PETZOLD, L. Numerical methods and software for sensitivity analysis of differential-algebraic systems. **Appl. Num. Math.**, v. 20, p. 57-79, 1996.

MARQUARDT, Donald W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **J. Soc. Indust. Appl. Math.**, vol. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MCLEAN, D. D.; PRITCHARD, D. J.; BACON, D. W.; DOWNIE, J. Singularities in multiresponse modelling. **Technometrics**, v. 21, n. 3, p. 291-298, 1979.

MENDONÇA FILHO, L. G. Modelagem e simulação de reator trifásico aplicado a óleos pesados com reações de hidrocraqueamento térmico e catalítico, desmetalização e deposição de coque na mistura e no catalisador. **Tese de Mestrado, UNICAMP/FEQ/DPQ, Campinas, SP**, 1998.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **Journal of Chemical Physics**, 21, p. 1087-1092, 1953.

MEZAKI, Reiji; BUTT, John B. Estimation of rate constants from multiresponse kinetic data. **Ind. & Eng. Chem. Fundamentals**, v. 7, n. 1, p. 120-125.

MIKI, Y.; YAMADA, S.; OBA, M.; YOSHIKAWA, S.; Role of catalyst in hydrocracking of heavy oil. **Journal of Catalysis**, 83, 1983, p.371-383.

MOCHIDA, I.; ZHAO, X.-Z.; SAKANISHI, K.; YAMAMOTO, S.-I.; TAKASHIMA, H.-A.; UEMURA, S.-I. Catalytic two-stage hydrocracking of Arabian vacuum residue at a high conversion level without sludge formation, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 334-337, 1989.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**, John Wiley & Sons, 3rd ed., 1991.

MORRISON, M. E.; COLYAR, J. J.; HEINRICH, G.; WISDOM, L. I. Combining heavy ends upgrading processes for maximum conversion. **World Fuels "Global Refining Techn. & Cleaner Fuels" Conference**, 1998, 42 p.

MOSBY, J. F.; BUTTKE, R. D.; COX, J. A.; NIKOLAIDES, C. Process characterization of expanded-bed reactors in series. **Chemical Engineering Science**, vol 41, n°4, 1986, p. 989-995.

MOSCHOPEDIS, S. E.; FRYER, J. F.; SPEIGHT, J. G. Investigation of asphaltene molecular weights. **Fuel**, v. 55, 1976, p. 227-232.

MYERS, T. E.; LEE, F. S.; MYERS, B. L.; FLEISCH, T. H.; ZAJAC, G. W. Resid catalyst deactivation in expanded-bed service. **AIChE Symposium Series - Fundamentals of Resid Upgrading**, n° 273, vol. 85, 1987, p. 21-42.

NAGAISHI, H.; CHAN, E. W.; SANFORD, E. C.; GRAY, M. R. Kinetics of High-conversion hydrocracking of bitumen. **Symposium on Petroleum Chemistry and Processing, Division of Petroleum Chemistry, 210th ACS National Meeting**, 1995, p. 752-755.

NALITHAM, R. V.; TARRER, A. R.; GULN, J. A.; CURTIS, C. W. Application of a catalyst deactivation model for hydrotreating solvent refined coal feedstocks. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 22, p. 645-653.

NEUROCK, M.; NIGAM, A.; TRAUTH, D.; KLEIN, M. T. Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms. **Chemical Engineering Science**, vol. 49, n° 24A, 1994, p. 4153-4177.

NIEMANN, K.; WENZEL, F. The VEBA-COMBI-CRACKING-Technology: An Update. **Fuel Processing Technology**, 35, 1993, p. 1-20.

NORTZ, R.; BALTUS, R. E.; RAHIMI, P. Determination of the macroscopic structure of heavy oils by measuring hydrodynamic properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 29, 1990, p. 1968-1976.

OELDERIK, J. M.; SIE, S. T.; BODE, D. A review of 25 years of r&d on Shell's residue hydroconversion technology. **Applied Catalysis**, 47, 1989, p. 1-24.

PAPAYANNAKOS, N.; GEORGIU, G. Kinetics of hydrogen consumption during catalytic hydrodesulphurization of a residue in a trickle-bed reactor. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol 21, nº3, 1988, p. 244-249.

PAPAYANNAKOS, N.; MARANGOZIS, J. Kinetics of catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue in a batch-recycle trickle bed reactor. **Chemical Engineering Science**, vol. 39, nº 6, 1984, p. 1051-1061.

PARK, Tae-yun; FROMENT, Gilbert F. A hybrid genetic algorithm for the estimation of parameters in detailed kinetic models. **Computers and Chemical Engng**, v. 22, p. S103-S110, 1998.

PAZOS, J. M.; GONZALEZ, J. C.; SALAZAR-GULLEN, A. J. Effect of catalyst properties and operating conditions on hydroprocessing high metals feeds. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 22, 1983, p. 653-659.

PEREGO, C.; PERATELLO, S. Experimental methods in catalytic kinetics. **Catalysis Today**, v. 52, 1999, p. 133-145.

PEREIRA, C. J. Metal deposition in hydrotreating catalysts. 1. A regular perturbation solution approach. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 29, p. 512-519, 1990.

PETZOLD, L. Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations. **SIAM J. Sci. Stat. Comput.**, v. 4, n. 1, 1983, p. 136-148.

PETZOLD, L. R.; HINDMARSH, A. C. **LSODA** - livermore solver for ordinary differential equations, with automatic method switching for stiff and nonstiff problems. Versão 24/02/97. **Subrotina em FORTRAN** – disponível na coleção netlib (<http://www.netlib.org>).

PHILIPPOPOULOS, C.; PAPAYANNAKOS, N. Intraparticle diffusional effects and kinetics of desulfurization reactions and asphaltenes cracking during catalytic hydrotreatment of a residue. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol.27, 1988, p. 415-420.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A. Simulated annealing optimization over continuous spaces. **Computers in Physics**, July/August 1991, p. 426-429.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in C – The art of scientific computing**. Cambridge University Press, 2nd ed, 1992.

RABITZ, H.; KRAMER, M.; DACOL, D. Sensitivity analysis in chemical kinetics. **Ann. Rev. Phys. Chem.** n.34, p. 419-461, 1983.

RAHIMI, P. M.; DETTMAN, H.; NOWLAN, V.; DELBIANCO, A. Molecular transformation during heavy oil upgrading. **ACS Div. of Petroleum Chemistry**, 1997, p. 23-26.

REYNOLDS, J. G. Effect of prehydrogenation on hydroconversion of Maya residuum, part III: predicting residuum processability by the SARA separation method. **AIChE Symposium Series**, vol. 87, nº 282, p. 62-71.

RICHARDSON, S. M. Initial cooking of a NiMo/ γ -Al₂O₃ bitumen hydroprocessing catalyst. **Tese de Doutorado**, Universidade de Alberta, 1996.

RICHARDSON, S. M.; NAGAISHI, H.; GRAY, M. R. Initial coke deposition on a NiMo/ γ -Al₂O₃ bitumen hydroprocessing catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 35, 1996, p. 3940-3950.

ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. **Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 104, 1995, p. 85-93.

ROSA-BRUSSIN, M. F. The use of clays for the hydrotreatment of heavy crude oils. **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, v. 37, n° 1, p. 1-100, 1995.

RUCKENSTEIN, E.; TSAI, M. C. Optimum pore size for the catalytic conversion of large molecules. **AIChE Journal**, vol. 27, n° 4, 1981, p. 697-699.

SAHIN, Kemal H.; CIRIC, Amy R. A dual temperature simulated annealing approach for solving bilevel programming problems. **Computers and Chemical Engng**, v. 23, p. 11-25, 1998.

SALCEDO, R.; GONÇALVES, M. J.; FEYO DE AZEVEDO, S. An improved random-search algorithm for non-linear optimization. **Computers Chem. Engng**, v. 14, n. 10, p. 1111-1126, 1990.

SANFORD, E. C. Conradson carbon residue conversion during hydrocracking of Athabasca bitumen: catalyst mechanism and deactivation. **Energy & Fuels**, vol. 9, 1995, p. 549-559.

SANFORD, E. C. Influence of hydrogen and catalyst on distillate yields and the removal of heteroatoms, aromatics, and CCR during cracking of Athabasca bitumen residuum over a wide range of conversions. **Energy & Fuels**, vol. 8, 1994A, p. 1276-1288.

SANFORD, E. C. Mechanism of coke prevention by hydrogen during residuum hydrocracking. **Symposium on Resid Upgrading, Division of Petroleum Chemistry, ACS 205th National Meeting**, 1993, p. 413-416.

SANFORD, E. C. Molecular Approach to Understanding Residuum Conversion. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 1994B, 33, p. 109-117

SANFORD, E. C. The mechanism of 524°C+ residuum conversion: pitch content versus CCR during hydrocracking of Athabasca bitumen. **AOSTRA Journal of Research**, 7, 1991A, p. 163-168.

SANFORD, E. C. The nomenclature and jargon of residuum upgrading: a critical review. **AOSTRA Journal of Research**, 7, 1991B, p. 201-208.

SANFORD, E. C.; CHUNG, K. H. The mechanism of pitch conversion during coking, hydrocracking and catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. **AOSTRA Journal of Research**, 7, 1991, p. 37-45.

SANFORD, E. C.; STEER, J. G.; MUEHLENBACHS, H.; GRAY, M. R. Residuum hydrocracking with supported and dispersed catalysts: stable hydrogen and carbon isotope studies on hydrogenation and catalyst deactivation. **Energy & Fuels**, vol. 9, 1995, p. 928-935.

SAVAGE, P. E.; KLEIN, M. T. Asphaltene reaction pathways- v. chemical and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, vol. 44, n°2, 1989, p. 393-404.

SCAMANGAS, A.; PAPAYANNAKOS, N.; MARANGOZIS, J. Catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue. **Chemical Engineering Science**, vol. 37, n° 12, 1982, p. 1810-1812.

SCHULTZ, H. Selectivity control through hydrogen availability in catalytic hydroconversion reactions. **Symposium on Hydrogen Transfer in Hydrocarbon Processing, Division of Petroleum Chemistry, 208th ACS National Meeting**, 1994, p. 442-449.

SHIMURA, M.; SHIROTO, Y.; TAKEUCHI, C. Effect of catalyst pore structure on hydrotreating of heavy oil. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, vol. 25, 1986, p. 330-337.

SIE, S. T. Miniaturization of hydroprocessing catalyst testing systems: theory and practice. **AIChE J.**, v. 42, n. 12, 1996, p. 3498-3507.

SONG, C.; NIHONMATSU, T.; NOMURA, M. Effect of pore structure of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts in hydrocracking of coal derived and oil sand derived asphaltenes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 30, p. 1726-1734, 1991.

SOODHOO, K.; PHILLIPS, C. R. Non-catalytic hydrocracking of asphaltenes. 1. Product distributions. **Fuel**, vol. 67, n° 3, 1988 A, p. 361-374.

SOODHOO, K.; PHILLIPS, C. R. Non-catalytic hydrocracking of asphaltenes. 2. Reaction kinetics. **Fuel**, vol. 67, n° 3, 1988 B, p. 361-374.

SOUZA, G. L. M.; SAKURAI, H. T.; ALMEIDA, R. M.; ROCHA, F. F.; KASKANTZIS, G. et al. Sistematica de seleção de catalisadores para a hidroconversão de resíduo de vácuo de petróleo Marlim. **Instituto Brasileiro de Petróleo – ARPEL 5th Latin American Petroleum Congress/Conexpo ARPEL '96 (Rio de Janeiro 10/13-17/1996) Paper, #TT-127:8 p.**

SPEIGHT, J. G. **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua**, Marcel Dekker, New York, 1981.

SPEIGHT, J. G.; LONG, R. B.; TROWBRIDGE, T. D. Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. **Fuel**, vol. 63, n° 5, 1984, p. 616-620.

SPEIGHT, J. G.; WERNICK, D. L.; GOULD, K. A.; SAVAGE, D. W. Molecular weight and association of asphaltenes: a critical review. **Revue de L'Institut Francais du Pétrole**, v. 40, 1985, p. 51-61.

SPEIGHT, James G.; LONG, Robert B. The concept of asphaltenes revisited. **AIChE 1995 Symposium on Thermodynamics of Heavy Oils and Asphaltenes**, paper 78A.

STEWART, Warren E. Multiresponse parameter estimation with a new and noninformative prior. **Biometrika**, v. 74, n. 3, p. 557-62, 1987.

STEWART, Warren E.; CARACOTSIOS, Mike; SORENSEN, Jan P. Parameter estimation from multiresponse data. **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, p. 641-650, 1992.

STEWART, Warren E.; HENSON, Thomas L.; BOX, George E. P. Model discrimination and criticism with single-response data. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3055-3062.

STEWART, Warren E.; SHON, Y.; BOX, George E. P. Discrimination and goodness of fit of multiresponse mechanistic models. **AIChE Journal**, v. 44, n. 6, p. 1404-1412, 1998.

STEWART, Warren E.; SORENSEN, Jan P. Bayesian estimation of common parameters from multiresponse data with missing observations. **Technometrics**, v. 23, n. 2, p. 131-141, 1981.

STØREN, Sverre; HERTZBERG, Terje. Obtaining sensitivity information in dynamic optimization problems solved by the sequential approach. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, p. 807-819, 1999.

STORM, D. A.; BARRESI, R. J.; SHEU, E. Y. Evidence for the micellization of asphaltenic molecules in vacuum residue. **Symposium on Petroleum Chemistry and Processing, Division of Petroleum Chemistry, ACS 210th National Meeting**, 1995, p. 776-779.

STORM, D. A.; BARRESI, R. J.; SHEU, E. Y. Flocculation of asphaltenes in heavy oil at elevated temperatures. **Fuel Science and Technology Int'l**, vol 14(1&2), 1996, p. 243-260.

STORM, D. A.; BARRESI, R. J.; SHEU, E. Y. Rheological study of Ratawi vacuum residue in the 298-673 K temperature range. **Energy & Fuels**, vol. 9, 1995, p. 168-176.

STORM, D. A.; DECANIO, S. J.; EDWARDS, J. C.; SHEU, E. Y. Sludge formation during heavy oil upgrading. **Petroleum Science and Technology**, vol. 15, n.1-2, 1997, p. 77-102.

STRAUSZ, O. P.; LOWN, E. M.; MOJELSKY, T. W. Oil-soluble catalysts for the hydrocracking of Athabasca bitumen. **Symposium on Petroleum Chemistry and Processing, Division of Petroleum Chemistry, ACS 210th National Meeting**, 1995, p. 741-742.

STRAUSZ, O. P.; LOWN, E. M.; MOJELSKY, T. W.; PENG, P. About the structure of petroleum asphaltenes. **ACS Div. of Fuel Chem. Preprints**, v. 43, n. 4, 1998, p. 917-923.

STRAUSZ, O. P.; MOJELSKY, T. W.; LOWN, E. M. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. **Fuel**, vol. 71, n° 12, 1992, p. 1355-1363.

TAKATSUKA, T.; **Practical Reaction Model for Upgrading of Residual Oil**, 1989, 169 p.

TAKATSUKA, T.; WADA, Y.; HIROHAMA, S.; FUKUI, Y. A prediction model for dry sludge formation in residue hydroconversion. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol. 22, n°3, 1989, p. 298-303.

TAMM, P. W.; HARNSBERGER, H. F.; BRIDGE, A. G. Effects of feed metals on catalyst aging in hydroprocessing residuum. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, vol. 20, 1981, p. 262-273.

TERNAN, M. Product fractions obtained by hydrocracking vacuum residue from Athabasca bitumen using bimodal catalysts of varying macropore volume. **Energy & Fuels**, v. 12, 1998, p. 239-247.

TERNAN, M.; MENASHI, J. Hydrocracking boscan heavy oil with unimodal and bimodal catalysts. **Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, New Frontiers in Catalysis**, Elsevier, 1993, p. 2387-2390.

TERNAN, M.; RAHIMI, P.; CLUGSTON, D. M.; DETTMAN, H. D. The 525+ °C residue before and after hydrocracking with bimodal catalysts of varying macropore volume. **Energy & Fuels**, 8, 1994, p. 518-530.

THAKUR, D. S.; THOMAS, M. G. Catalyst deactivation in heavy hydrocarbon and synthetic crude processing: a review. **Applied Catalysis**, v. 15, 1985, p. 197-225.

TJOA, Iauw-Bhieng; BIEGLER, Lorenz T. Simultaneous solution and optimization strategies for parameter estimation of differential-algebraic equation systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 376-385, 1991.

TOULHOAT, H.; SZYMANSKI, R.; PLUMAIL, J. C. Interrelations between initial pore structure, morphology and distribution of accumulated deposits, and lifetimes of hydrodemetallisation catalysts. **Catalysis Today**, vol. 7, 1990, p. 531-568.

TRASOBARES, S.; CALLEJAS, M. A.; BENITO, A. M.; MARTÍNEZ, M. T.; SEVERIN, D.; BROUWER, L. Kinetics of Conradson carbon residue conversion in the catalytic hydroprocessing of Maya residue. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 37, p. 11-17, 1998.

TRASOBARES, S.; CALLEJAS, M. A.; BENITO, A. M.; MARTÍNEZ, M. T.; SEVERIN, D.; BROUWER, L. Upgrading of a petroleum residue. Kinetics of Conradson carbon residue conversion. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 38, p. 938-943, 1999.

TRIMM, D. L. Catalytic deactivation. In **Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries 1995**, M. Absi-Halabi et al. (Ed.), Elsevier, 1996, p. 65-75.

TSAMATSOULIS, D.; KOUTOULAS, E.; PAPAYANNAKOS, N. Improvement of Characteristic reactions and properties of a heavy residue by catalytic hydrotreatment. **Fuel**, vol 70, Jun. 1991, p. 741-746.

VARANELLI, James M.; COHOON, James P. A fast method for generalized starting temperature determination in homogeneous two-stage simulated annealing systems. **Computers & Operations Research**, v. 26, p. 481-503, 1999.

WANG, Bi-chong; LUUS, Rein. Reliability of optimization procedures for obtaining global minimum. **AIChE Journal**, v. 24, n. 4., p. 619-626, 1978.

- WANG, Shaoning; HOFMANN, Hanns. Strategies and methods for the investigation of chemical reaction kinetics. **Chemical Engng Science**, v. 54, p. 1639-1647, 1999.
- WEI, J. Lumping revisited: global environmental changes. In **Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures**, Astarita et Sandler (Ed.), Elsevier, p. 1-22, 1991.
- WEI, J.; PRATER, C. D. The structure and analysis of complex reaction systems. In **Advances in Catalysis**, vol. 13, Academic Press, 1962.
- WIEHE, I. A. A phase separation kinetic model for coke formation. ACS Preprints Symposium on Resid Upgrading, Div. of Petrol. Chem. 205th National Meeting, 1993, p. 428-433.
- WIEHE, I. A. A solvent-resid phase diagram for tracking resid conversion. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 31, 1992, p. 530-536.
- WIEHE, I. A. Polygon mapping with two-dimensional solubility parameters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 34, 1995, p. 661-673.
- WIEHE, I. A. The pendant core building-block model of petroleum residue. **Energy & Fuels**, v. 8, n. 3, 1994, p. 536-544.
- WIEHE, I. A. Two-dimensional solubility parameter mapping of heavy oils. **Fuel Science and Technology Int'l**, vol 14(1&2), 1996, p. 289-312.
- WIEHE, I. A.; LIANG, K. S. Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 117, 1996, p. 201-210.
- WISDOM, L.; PEER, E.; BONNIFAY, P. Upgrading bottoms – 1. Cleaner fuels shift refineries to increased resid hydroprocessing. **Oil & Gas Journal**, Feb. 9, 1998, p. 58-61.
- WISDOM, L.; PEER, E.; BONNIFAY, P. Upgrading bottoms – 2. Resid hydrocracking better than delayed coking in case studies. **Oil & Gas Journal**, Feb. 16, 1998, p. 53-60.
- WU, J.; PRAUSNITZ, J.; FIROOZABADI, A. Molecular thermodynamics of asphaltene precipitation in reservoir fluids. **AIChE Journal**, vol. 46, n. 1, p. 197-209, 2000.
- YIOKARI, C. G.; VAYENAS, C. G. Hydrodesulfurization of a vacuum gas oil in a slurry bed and in a trickle-bed reactor: a comparative study. **ACS Div. of Fuel Chem. Preprints**, v. 43, n. 3, 1998, p. 663-667.
- YUI, S. M.; SANFORD, E. C. Mild Hydrocracking of a Bitumen -Derived Coker and Hydrocracker Heavy Gas Oils: Kinetics, Product Yields and Product Properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol 28, 1989, p. 1278-1284.
- ZEUTHEN, P.; COOPER, B. H.; CLARK, F. T.; ARTERS, D. Characterization and deactivation studies of spent resid catalyst from ebulating bed service. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 34, p. 755-762, 1995.
- ZIEGEL, Eric R.; GORMAN, John W. Kinetic modelling with multiresponse data. **Technometrics**, vol. 22, n. 2, p. 139-151, 1980.

9 Anexo

9.1 Tabelas dos resultados dos ajustes dos modelos de hidroconversão

9.1.1 Esquema A – 3 reações em sequência, 6 parâmetros

Tabela 9-1 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, critério dos mínimos quadrados, modelo A

Corrida	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	8,138E-3	9,998E-3	1,045E-1	1,172E-1	1,806E-1	2,066E-1	7,068E-1	6,662E-1
2	1,368E-2	1,609E-2	1,271E-1	1,475E-1	2,274E-1	2,217E-1	6,318E-1	6,148E-1
3	2,155E-2	3,117E-2	1,578E-1	1,719E-1	2,645E-1	2,427E-1	5,561E-1	5,542E-1
4	4,238E-2	6,556E-2	2,254E-1	2,501E-1	3,003E-1	2,951E-1	4,320E-1	3,893E-1
5	4,248E-2	5,125E-2	2,257E-1	2,519E-1	3,004E-1	2,757E-1	4,314E-1	4,212E-1
6	7,964E-2	6,173E-2	3,539E-1	3,532E-1	2,971E-1	3,290E-1	2,693E-1	2,561E-1
7	1,114E-1	6,890E-2	3,521E-1	2,871E-1	2,834E-1	2,906E-1	2,531E-1	3,534E-1
8	4,253E-2	3,803E-2	2,254E-1	2,166E-1	3,002E-1	2,835E-1	4,319E-1	4,619E-1
9	2,660E-2	3,417E-2	1,556E-1	1,520E-1	2,619E-1	2,610E-1	5,560E-1	5,528E-1
10	1,528E-2	1,153E-2	1,244E-1	1,298E-1	2,233E-1	2,592E-1	6,370E-1	5,995E-1
11	3,465E-2	5,338E-2	2,297E-1	2,679E-1	3,052E-1	2,816E-1	4,304E-1	3,972E-1
14	6,310E-2	7,750E-2	3,608E-1	3,654E-1	3,050E-1	3,094E-1	2,711E-1	2,477E-1

Calc = valor calculado; Exp = valor experimental.

Tabela 9-2 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando mínimos quadrados e o modelo A.

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás, erro %	Diesel, erro %	Gasóleo, erro %	Resíduo, erro %
1	T	0	10	-18,61	-10,85	-12,59	6,09
2	T	0,5	10	-14,97	-13,82	2,61	2,77
3	T	1	10	-30,84	-8,19	8,96	0,35
4	T	2	10	-35,36	-9,88	1,76	10,97
5	T	2	5	-17,12	-10,40	8,97	2,44
6	T+15	2	10	29,02	0,20	-9,68	5,17
7	T	4	10	61,66	22,64	-2,47	-28,38
8	T	2	20	11,83	4,05	5,91	-6,50
9	T-15	2	10	-22,16	2,36	0,32	0,57
10	T-15	1	10	32,47	-4,14	-13,85	6,26
11	T+15	1	10	-35,09	-14,24	8,38	8,38
14	T+30	1	10	-18,58	-1,27	-1,42	9,46
-	Média dos erros absolutos			27,31	8,50	6,41	7,28
-	Somatório dos erros			-57,73	-43,54	-3,11	17,57

Calc = valor calculado; Exp = valor experimental.

Tabela 9-3 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, critério de Box e Draper, modelo A

	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo	
Corrida	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,152E-2	9,998E-3	1,079E-1	1,172E-1	1,862E-1	2,066E-1	6,943E-1	6,662E-1
2	1,651E-2	1,609E-2	1,313E-1	1,475E-1	2,289E-1	2,217E-1	6,233E-1	6,148E-1
3	2,387E-2	3,117E-2	1,622E-1	1,719E-1	2,627E-1	2,427E-1	5,512E-1	5,542E-1
4	4,277E-2	6,556E-2	2,298E-1	2,501E-1	2,952E-1	2,951E-1	4,322E-1	3,893E-1
5	4,276E-2	5,125E-2	2,302E-1	2,519E-1	2,953E-1	2,757E-1	4,317E-1	4,212E-1
6	6,388E-2	6,173E-2	3,349E-1	3,532E-1	3,034E-1	3,290E-1	2,978E-1	2,561E-1
7	1,069E-1	6,890E-2	3,574E-1	2,871E-1	2,778E-1	2,906E-1	2,579E-1	3,534E-1
8	4,301E-2	3,803E-2	2,299E-1	2,166E-1	2,951E-1	2,835E-1	4,320E-1	4,619E-1
9	3,289E-2	3,417E-2	1,677E-1	1,520E-1	2,627E-1	2,610E-1	5,368E-1	5,528E-1
10	1,959E-2	1,153E-2	1,319E-1	1,298E-1	2,278E-1	2,592E-1	6,207E-1	5,995E-1
11	3,141E-2	5,338E-2	2,196E-1	2,679E-1	3,001E-1	2,816E-1	4,489E-1	3,972E-1
14	4,425E-2	7,750E-2	3,172E-1	3,654E-1	3,184E-1	3,094E-1	3,201E-1	2,477E-1

Calc = valor calculado; Exp = valor experimental.

Tabela 9-4 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando o critério de Box e Draper e o cinética A.

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás, erro %	Diesel, erro %	Gasóleo, erro %	Resíduo, erro %
1	T	0	10	15,24	-7,93	-9,87	4,22
2	T	0,5	10	2,58	-10,99	3,25	1,40
3	T	1	10	-23,40	-5,62	8,22	-0,54
4	T	2	10	-34,76	-8,11	0,04	11,03
5	T	2	5	-16,56	-8,63	7,13	2,51
6	T+15	2	10	3,49	-5,20	-7,77	16,31
7	T	4	10	55,16	24,49	-4,38	-27,05
8	T	2	20	13,11	6,13	4,11	-6,48
9	T-15	2	10	-3,77	10,32	0,64	-2,91
10	T-15	1	10	69,87	1,61	-12,09	3,53
11	T+15	1	10	-41,16	-18,02	6,57	13,02
14	T+30	1	10	-42,90	-13,18	2,90	29,25
-	Média dos erros absolutos			26,83	10,02	5,58	9,85
-	Somatório dos erros			-3,11	-35,11	-1,26	44,32

9.1.2 Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros

Tabela 9-5 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, critério dos mínimos quadrados, cinética B

Corrida	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	7,657E-03	9,998E-03	1,120E-01	1,172E-01	1,994E-01	2,066E-01	6,809E-01	6,662E-01
2	1,787E-02	1,609E-02	1,432E-01	1,475E-01	2,225E-01	2,217E-01	6,164E-01	6,148E-01
3	2,820E-02	3,117E-02	1,748E-01	1,719E-01	2,487E-01	2,427E-01	5,483E-01	5,542E-01
4	4,559E-02	6,556E-02	2,280E-01	2,501E-01	2,897E-01	2,951E-01	4,367E-01	3,893E-01
5	4,571E-02	5,125E-02	2,284E-01	2,519E-01	2,893E-01	2,757E-01	4,366E-01	4,212E-01
6	8,005E-02	6,173E-02	3,486E-01	3,532E-01	2,931E-01	3,290E-01	2,783E-01	2,561E-01
7	7,141E-02	6,890E-02	3,069E-01	2,871E-01	3,537E-01	2,906E-01	2,680E-01	3,534E-01
8	4,556E-02	3,803E-02	2,279E-01	2,166E-01	2,903E-01	2,835E-01	4,363E-01	4,619E-01
9	2,432E-02	3,417E-02	1,592E-01	1,520E-01	2,814E-01	2,610E-01	5,350E-01	5,528E-01
10	1,523E-02	1,153E-02	1,333E-01	1,298E-01	2,378E-01	2,592E-01	6,137E-01	5,995E-01
11	5,254E-02	5,338E-02	2,583E-01	2,679E-01	2,584E-01	2,816E-01	4,308E-01	3,972E-01
14	8,861E-02	7,750E-02	3,919E-01	3,654E-01	2,612E-01	3,094E-01	2,583E-01	2,477E-01

Calc = valor calculado; Exp = valor experimental.

Tabela 9-6 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando mínimos quadrados e a cinética B.

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás, erro %	Diesel, erro %	Gasóleo, erro %	Resíduo, erro %
1	T	0	10	-23,42	-4,43	-3,47	2,21
2	T	0,5	10	11,04	-2,92	0,40	0,27
3	T	1	10	-9,52	1,70	2,44	-1,06
4	T	2	10	-30,47	-8,83	-1,83	12,19
5	T	2	5	-10,80	-9,35	4,97	3,66
6	T+15	2	10	29,69	-1,32	-10,90	8,68
7	T	4	10	3,64	6,88	21,73	-24,16
8	T	2	20	19,81	5,20	2,40	-5,54
9	T-15	2	10	-28,82	4,74	7,83	-3,22
10	T-15	1	10	32,06	2,71	-8,25	2,36
11	T+15	1	10	-1,58	-3,58	-8,24	8,47
14	T+30	1	10	14,33	7,25	-15,60	4,31
-	Média dos erros absolutos			17,93	4,91	7,34	6,34
-	Somatório dos erros			5,97	-1,95	-8,53	8,16

Tabela 9-7 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, critério de Box e Draper, modelo B

	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo	
Corrida	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,122E-02	9,998E-03	1,202E-01	1,172E-01	2,193E-01	2,066E-01	6,493E-01	6,662E-01
2	2,104E-02	1,609E-02	1,513E-01	1,475E-01	2,360E-01	2,217E-01	5,917E-01	6,148E-01
3	3,104E-02	3,117E-02	1,828E-01	1,719E-01	2,571E-01	2,427E-01	5,291E-01	5,542E-01
4	4,800E-02	6,556E-02	2,364E-01	2,501E-01	2,894E-01	2,951E-01	4,262E-01	3,893E-01
5	4,820E-02	5,125E-02	2,370E-01	2,519E-01	2,878E-01	2,757E-01	4,270E-01	4,212E-01
6	7,156E-02	6,173E-02	3,306E-01	3,532E-01	2,878E-01	3,290E-01	3,101E-01	2,561E-01
7	7,382E-02	6,890E-02	3,178E-01	2,871E-01	3,421E-01	2,906E-01	2,663E-01	3,534E-01
8	4,804E-02	3,803E-02	2,365E-01	2,166E-01	2,897E-01	2,835E-01	4,259E-01	4,619E-01
9	3,142E-02	3,417E-02	1,771E-01	1,520E-01	2,916E-01	2,610E-01	4,999E-01	5,528E-01
10	2,059E-02	1,153E-02	1,464E-01	1,298E-01	2,525E-01	2,592E-01	5,805E-01	5,995E-01
11	4,776E-02	5,338E-02	2,471E-01	2,679E-01	2,599E-01	2,816E-01	4,451E-01	3,972E-01
14	7,044E-02	7,750E-02	3,447E-01	3,654E-01	2,592E-01	3,094E-01	3,256E-01	2,477E-01

Calc = valor calculado; Exp = valor experimental.

Tabela 9-8 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando o critério de Box e Draper e o modelo B.

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás, erro %	Diesel, erro %	Gasóleo, erro %	Resíduo, erro %
1	T	0	10	12,24	2,59	6,14	-2,54
2	T	0,5	10	30,74	2,55	6,46	-3,74
3	T	1	10	-0,39	6,36	5,90	-4,54
4	T	2	10	-26,79	-5,47	-1,92	9,48
5	T	2	5	-5,95	-5,91	4,41	1,38
6	T+15	2	10	15,94	-6,42	-12,52	21,10
7	T	4	10	7,14	10,68	17,73	-24,64
8	T	2	20	26,32	9,17	2,17	-7,80
9	T-15	2	10	-8,06	16,52	11,72	-9,58
10	T-15	1	10	78,53	12,80	-2,57	-3,17
11	T+15	1	10	-10,52	-7,74	-7,68	12,08
14	T+30	1	10	-9,11	-5,66	-16,24	31,48
-	Média dos erros absolutos			19,31	7,65	7,96	10,96
-	Somatório dos erros			110,09	29,46	13,60	19,51

9.1.3 Esquema C – 6 reações paralelas, 12 parâmetros

Tabela 9-9 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, critério dos mínimos quadrados, cinética C

Corrida	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,501E-02	9,998E-03	1,232E-01	1,172E-01	1,847E-01	2,066E-01	6,771E-01	6,662E-01
2	2,296E-02	1,609E-02	1,508E-01	1,475E-01	2,110E-01	2,217E-01	6,152E-01	6,148E-01
3	3,146E-02	3,117E-02	1,796E-01	1,719E-01	2,389E-01	2,427E-01	5,500E-01	5,542E-01
4	4,573E-02	6,556E-02	2,281E-01	2,501E-01	2,855E-01	2,951E-01	4,406E-01	3,893E-01
5	5,781E-02	5,125E-02	2,412E-01	2,519E-01	3,023E-01	2,757E-01	3,987E-01	4,212E-01
6	7,440E-02	6,173E-02	3,406E-01	3,532E-01	3,100E-01	3,290E-01	2,750E-01	2,561E-01
7	6,732E-02	6,890E-02	3,011E-01	2,871E-01	3,567E-01	2,906E-01	2,749E-01	3,534E-01
8	3,885E-02	3,803E-02	2,207E-01	2,166E-01	2,761E-01	2,835E-01	4,644E-01	4,619E-01
9	3,074E-02	3,417E-02	1,685E-01	1,520E-01	2,588E-01	2,610E-01	5,420E-01	5,528E-01
10	2,187E-02	1,153E-02	1,431E-01	1,298E-01	2,186E-01	2,592E-01	6,164E-01	5,995E-01
11	5,147E-02	5,338E-02	2,571E-01	2,679E-01	2,629E-01	2,816E-01	4,285E-01	3,972E-01
14	8,489E-02	7,750E-02	3,870E-01	3,654E-01	2,814E-01	3,094E-01	2,467E-01	2,477E-01

Calc = valor calculado; Exp = valor experimental.

Tabela 9-10 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando o critério de mínimos quadrados e o modelo C

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás, erro %	Diesel, erro %	Gasóleo, erro %	Resíduo, erro %
1	T	0	10	50,09	5,10	-10,61	1,64
2	T	0,5	10	42,71	2,26	-4,79	0,07
3	T	1	10	0,94	4,48	-1,57	-0,76
4	T	2	10	-30,25	-8,78	-3,23	13,19
5	T	2	5	12,80	-4,27	9,66	-5,33
6	T+15	2	10	20,53	-3,57	-5,77	7,40
7	T	4	10	-2,30	4,86	22,76	-22,21
8	T	2	20	2,17	1,88	-2,62	0,55
9	T-15	2	10	-10,05	10,88	-0,85	-1,97
10	T-15	1	10	89,69	10,25	-15,65	2,82
11	T+15	1	10	-3,58	-4,02	-6,62	7,89
14	T+30	1	10	9,54	5,91	-9,06	-0,38
-	Média dos erros absolutos			22,89	5,52	7,77	5,35
-	Somatório dos erros			182,28	24,98	-28,35	2,90

9.1.4 Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros

Tabela 9-11 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética D

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ñ RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	8,206E-3	9,998E-3	1,119E-1	1,172E-1	1,887E-1	2,066E-1	5,189E-1	4,992E-1	1,723E-1	1,670E-1
2	1,888E-2	1,609E-2	1,447E-1	1,475E-1	2,164E-1	2,217E-1	4,564E-1	4,609E-1	1,636E-1	1,538E-1
3	2,941E-2	3,117E-2	1,771E-1	1,719E-1	2,453E-1	2,427E-1	3,944E-1	4,072E-1	1,538E-1	1,470E-1
4	4,637E-2	6,556E-2	2,292E-1	2,501E-1	2,902E-1	2,951E-1	2,977E-1	2,574E-1	1,366E-1	1,319E-1
5	4,872E-2	5,125E-2	2,363E-1	2,519E-1	2,967E-1	2,757E-1	3,211E-1	2,951E-1	9,713E-2	1,261E-1
6	7,551E-2	6,173E-2	3,431E-1	3,532E-1	2,973E-1	3,290E-1	1,598E-1	1,437E-1	1,243E-1	1,123E-1
7	6,994E-2	6,890E-2	3,016E-1	2,871E-1	3,541E-1	2,906E-1	1,690E-1	2,476E-1	1,054E-1	1,059E-1
8	4,501E-2	3,803E-2	2,250E-1	2,166E-1	2,866E-1	2,835E-1	2,815E-1	3,239E-1	1,618E-1	1,380E-1
9	2,572E-2	3,417E-2	1,592E-1	1,520E-1	2,727E-1	2,610E-1	3,969E-1	4,062E-1	1,456E-1	1,466E-1
10	1,624E-2	1,153E-2	1,333E-1	1,298E-1	2,284E-1	2,592E-1	4,620E-1	4,421E-1	1,600E-1	1,574E-1
11	5,221E-2	5,338E-2	2,624E-1	2,679E-1	2,609E-1	2,816E-1	2,789E-1	2,710E-1	1,455E-1	1,262E-1
14	8,052E-2	7,750E-2	3,844E-1	3,654E-1	2,659E-1	3,094E-1	1,336E-1	1,131E-1	1,355E-1	1,346E-1

Tabela 9-12 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando mínimos quadrados e a cinética D

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ñ RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	-17,93	-4,50	-8,67	3,94	3,19
2	T	0,5	10	17,34	-1,91	-2,35	-0,98	6,36
3	T	1	10	-5,63	3,01	1,06	-3,15	4,65
4	T	2	10	-29,28	-8,35	-1,65	15,66	3,52
5	T	2	5	-4,95	-6,19	7,65	8,81	-22,97
6	T+15	2	10	22,33	-2,88	-9,62	11,16	10,68
7	T	4	10	1,52	5,05	21,86	-31,74	-0,48
8	T	2	20	18,35	3,88	1,11	-13,08	17,26
9	T-15	2	10	-24,74	4,74	4,46	-2,31	-0,70
10	T-15	1	10	40,80	2,74	-11,87	4,49	1,67
11	T+15	1	10	-2,20	-2,04	-7,33	2,92	15,36
14	T+30	1	10	3,90	5,21	-14,06	18,12	0,71
Média dos erros absolutos				15,75	4,21	7,64	9,70	7,30
Somatório dos erros				19,51	-1,23	-19,41	13,85	39,26

Tabela 9-13 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, critério de Box & Draper, cinética D

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ã RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	9,986E-3	9,998E-3	1,188E-1	1,172E-1	2,192E-1	2,066E-1	4,854E-1	4,992E-1	1,667E-1	1,670E-1
2	2,040E-2	1,609E-2	1,514E-1	1,475E-1	2,367E-1	2,217E-1	4,327E-1	4,609E-1	1,589E-1	1,538E-1
3	3,070E-2	3,117E-2	1,837E-1	1,719E-1	2,581E-1	2,427E-1	3,778E-1	4,072E-1	1,497E-1	1,470E-1
4	4,764E-2	6,556E-2	2,368E-1	2,501E-1	2,898E-1	2,951E-1	2,920E-1	2,574E-1	1,338E-1	1,319E-1
5	5,035E-2	5,125E-2	2,452E-1	2,519E-1	2,947E-1	2,757E-1	3,164E-1	2,951E-1	9,337E-2	1,261E-1
6	7,345E-2	6,173E-2	3,311E-1	3,532E-1	2,842E-1	3,290E-1	1,851E-1	1,437E-1	1,262E-1	1,123E-1
7	7,203E-2	6,890E-2	3,131E-1	2,871E-1	3,386E-1	2,906E-1	1,720E-1	2,476E-1	1,042E-1	1,059E-1
8	4,614E-2	3,803E-2	2,321E-1	2,166E-1	2,864E-1	2,835E-1	2,753E-1	3,239E-1	1,601E-1	1,380E-1
9	2,919E-2	3,417E-2	1,745E-1	1,520E-1	2,934E-1	2,610E-1	3,641E-1	4,062E-1	1,389E-1	1,466E-1
10	1,891E-2	1,153E-2	1,445E-1	1,298E-1	2,538E-1	2,592E-1	4,289E-1	4,421E-1	1,539E-1	1,574E-1
11	5,006E-2	5,338E-2	2,525E-1	2,679E-1	2,599E-1	2,816E-1	2,932E-1	2,710E-1	1,444E-1	1,262E-1
14	7,532E-2	7,750E-2	3,497E-1	3,654E-1	2,566E-1	3,094E-1	1,798E-1	1,131E-1	1,386E-1	1,346E-1

Tabela 9-14 – Erros percentuais dos rendimentos, 100 (Calc-Exp)/Exp, critério de Box & Draper, cinética D

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ã RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	-0,12	1,35	6,10	-2,77	-0,20
2	T	0,5	10	26,75	2,63	6,77	-6,13	3,29
3	T	1	10	-1,48	6,86	6,35	-7,22	1,82
4	T	2	10	-27,33	-5,31	-1,79	13,45	1,42
5	T	2	5	-1,76	-2,69	6,91	7,23	-25,95
6	T+15	2	10	19,00	-6,27	-13,60	28,74	12,33
7	T	4	10	4,55	9,06	16,55	-30,50	-1,64
8	T	2	20	21,32	7,14	1,02	-15,00	16,03
9	T-15	2	10	-14,59	14,84	12,39	-10,38	-5,28
10	T-15	1	10	64,01	11,38	-2,09	-2,99	-2,22
11	T+15	1	10	-6,21	-5,74	-7,70	8,17	14,44
14	T+30	1	10	-2,81	-4,30	-17,07	58,95	2,98
Média dos erros absolutos				15,83	6,46	8,19	15,96	7,30
Somatório dos erros				81,31	28,95	13,84	41,55	17,02

9.1.5 Esquema E1 – 7 reações, 14 parâmetros

Tabela 9-15 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética E1

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ã RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,351E-2	9,998E-3	1,100E-1	1,172E-1	2,139E-1	2,066E-1	4,922E-1	4,992E-1	1,704E-1	1,670E-1
2	2,160E-2	1,609E-2	1,420E-1	1,475E-1	2,297E-1	2,217E-1	4,443E-1	4,609E-1	1,624E-1	1,538E-1
3	3,013E-2	3,117E-2	1,743E-1	1,719E-1	2,489E-1	2,427E-1	3,932E-1	4,072E-1	1,534E-1	1,470E-1
4	4,462E-2	6,556E-2	2,278E-1	2,501E-1	2,813E-1	2,951E-1	3,095E-1	2,574E-1	1,368E-1	1,319E-1
5	4,436E-2	5,125E-2	2,308E-1	2,519E-1	2,785E-1	2,757E-1	3,179E-1	2,951E-1	1,285E-1	1,261E-1
6	7,836E-2	6,173E-2	3,506E-1	3,532E-1	3,005E-1	3,290E-1	1,643E-1	1,437E-1	1,062E-1	1,123E-1
7	6,689E-2	6,890E-2	3,065E-1	2,871E-1	3,337E-1	2,906E-1	1,858E-1	2,476E-1	1,071E-1	1,059E-1
8	4,447E-2	3,803E-2	2,270E-1	2,166E-1	2,803E-1	2,835E-1	3,063E-1	3,239E-1	1,419E-1	1,380E-1
9	2,775E-2	3,417E-2	1,549E-1	1,520E-1	2,740E-1	2,610E-1	3,923E-1	4,062E-1	1,511E-1	1,466E-1
10	1,953E-2	1,153E-2	1,301E-1	1,298E-1	2,398E-1	2,592E-1	4,482E-1	4,421E-1	1,623E-1	1,574E-1
11	5,430E-2	5,338E-2	2,645E-1	2,679E-1	2,640E-1	2,816E-1	2,827E-1	2,710E-1	1,345E-1	1,262E-1
14	9,362E-2	7,750E-2	3,913E-1	3,654E-1	2,915E-1	3,094E-1	1,244E-1	1,131E-1	9,911E-2	1,346E-1

Tabela 9-16 – Erros percentuais dos rendimentos, 100 (Calc-Exp)/Exp, empregando mínimos quadrados e a cinética E1

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ã RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	35,14	-6,12	3,53	-1,41	2,03
2	T	0,5	10	34,23	-3,74	3,62	-3,61	5,60
3	T	1	10	-3,31	1,39	2,54	-3,43	4,37
4	T	2	10	-31,94	-8,92	-4,67	20,26	3,71
5	T	2	5	-13,46	-8,41	1,05	7,73	1,90
6	T+15	2	10	26,95	-0,73	-8,65	14,31	-5,46
7	T	4	10	-2,92	6,77	14,86	-24,94	1,10
8	T	2	20	16,95	4,80	-1,12	-5,42	2,82
9	T-15	2	10	-18,81	1,93	4,97	-3,44	3,06
10	T-15	1	10	69,32	0,25	-7,46	1,38	3,14
11	T+15	1	10	1,72	-1,25	-6,25	4,30	6,64
14	T+30	1	10	20,80	7,10	-5,78	9,97	-26,34
Média dos erros absolutos				22,96	4,28	5,38	8,35	5,51
Somatório dos erros				134,67	-6,93	-3,38	15,71	2,56

9.1.6 Esquema E2 – 7 reações, 10 parâmetros

Tabela 9-17 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética E2

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ã RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	9,020E-3	9,998E-3	1,199E-1	1,172E-1	1,834E-1	2,066E-1	5,395E-1	4,992E-1	1,483E-1	1,670E-1
2	2,013E-2	1,609E-2	1,551E-1	1,475E-1	2,081E-1	2,217E-1	4,728E-1	4,609E-1	1,438E-1	1,538E-1
3	3,111E-2	3,117E-2	1,899E-1	1,719E-1	2,341E-1	2,427E-1	4,070E-1	4,072E-1	1,378E-1	1,470E-1
4	4,857E-2	6,556E-2	2,453E-1	2,501E-1	2,775E-1	2,951E-1	3,023E-1	2,574E-1	1,263E-1	1,319E-1
5	4,867E-2	5,125E-2	2,457E-1	2,519E-1	2,760E-1	2,757E-1	3,020E-1	2,951E-1	1,277E-1	1,261E-1
6	7,464E-2	6,173E-2	3,280E-1	3,532E-1	3,266E-1	3,290E-1	1,470E-1	1,437E-1	1,236E-1	1,123E-1
7	7,205E-2	6,890E-2	3,198E-1	2,871E-1	3,426E-1	2,906E-1	1,616E-1	2,476E-1	1,039E-1	1,059E-1
8	4,856E-2	3,803E-2	2,453E-1	2,166E-1	2,767E-1	2,835E-1	3,022E-1	3,239E-1	1,271E-1	1,380E-1
9	2,826E-2	3,417E-2	1,809E-1	1,520E-1	2,412E-1	2,610E-1	4,240E-1	4,062E-1	1,256E-1	1,466E-1
10	1,782E-2	1,153E-2	1,478E-1	1,298E-1	2,086E-1	2,592E-1	4,867E-1	4,421E-1	1,392E-1	1,574E-1
11	5,284E-2	5,338E-2	2,589E-1	2,679E-1	2,742E-1	2,816E-1	2,772E-1	2,710E-1	1,369E-1	1,262E-1
14	7,840E-2	7,750E-2	3,400E-1	3,654E-1	3,208E-1	3,094E-1	1,266E-1	1,131E-1	1,342E-1	1,346E-1

Tabela 9-18 – Erros percentuais dos rendimentos, 100 (Calc-Exp)/Exp, empregando mínimos quadrados e a cinética E2

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV, ã RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	-9,78	2,27	-11,25	8,07	-11,20
2	T	0,5	10	25,12	5,16	-6,10	2,58	-6,51
3	T	1	10	-0,17	10,51	-3,56	-0,05	-6,23
4	T	2	10	-25,92	-1,89	-5,97	17,47	-4,27
5	T	2	5	-5,03	-2,49	0,11	2,36	1,27
6	T+15	2	10	20,93	-7,13	-0,71	2,28	10,09
7	T	4	10	4,58	11,40	17,91	-34,71	-1,90
8	T	2	20	27,70	13,26	-2,38	-6,67	-7,88
9	T-15	2	10	-17,29	19,04	-7,58	4,37	-14,33
10	T-15	1	10	54,51	13,86	-19,52	10,08	-11,60
11	T+15	1	10	-1,01	-3,36	-2,62	2,29	8,50
14	T+30	1	10	1,17	-6,96	3,66	11,94	-0,24
Média dos erros absolutos				16,10	8,11	6,78	8,57	7,00
Somatório dos erros				74,81	53,66	-38,01	20,00	-44,28

9.1.7 Esquema F – 9 reações, 18 parâmetros

Tabela 9-19 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética F

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ã RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,366E-2	9,998E-3	1,111E-1	1,172E-1	2,120E-1	2,066E-1	4,925E-1	4,992E-1	1,708E-1	1,670E-1
2	2,143E-2	1,609E-2	1,425E-1	1,475E-1	2,289E-1	2,217E-1	4,446E-1	4,609E-1	1,626E-1	1,538E-1
3	2,973E-2	3,117E-2	1,745E-1	1,719E-1	2,492E-1	2,427E-1	3,932E-1	4,072E-1	1,534E-1	1,470E-1
4	4,441E-2	6,556E-2	2,275E-1	2,501E-1	2,820E-1	2,951E-1	3,097E-1	2,574E-1	1,364E-1	1,319E-1
5	4,423E-2	5,125E-2	2,302E-1	2,519E-1	2,799E-1	2,757E-1	3,183E-1	2,951E-1	1,274E-1	1,261E-1
6	7,663E-2	6,173E-2	3,519E-1	3,532E-1	3,003E-1	3,290E-1	1,651E-1	1,437E-1	1,061E-1	1,123E-1
7	6,904E-2	6,890E-2	3,062E-1	2,871E-1	3,327E-1	2,906E-1	1,858E-1	2,476E-1	1,062E-1	1,059E-1
8	4,424E-2	3,803E-2	2,265E-1	2,166E-1	2,814E-1	2,835E-1	3,059E-1	3,239E-1	1,419E-1	1,380E-1
9	2,957E-2	3,417E-2	1,550E-1	1,520E-1	2,738E-1	2,610E-1	3,905E-1	4,062E-1	1,511E-1	1,466E-1
10	2,057E-2	1,153E-2	1,303E-1	1,298E-1	2,395E-1	2,592E-1	4,471E-1	4,421E-1	1,625E-1	1,574E-1
11	4,924E-2	5,338E-2	2,684E-1	2,679E-1	2,646E-1	2,816E-1	2,832E-1	2,710E-1	1,346E-1	1,262E-1
14	9,688E-2	7,750E-2	3,887E-1	3,654E-1	2,906E-1	3,094E-1	1,235E-1	1,131E-1	1,002E-1	1,346E-1

Tabela 9-20 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando mínimos quadrados e a cinética F

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ã RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	36,67	-5,22	2,61	-1,35	2,26
2	T	0,5	10	33,16	-3,39	3,25	-3,54	5,71
3	T	1	10	-4,60	1,50	2,66	-3,43	4,34
4	T	2	10	-32,26	-9,03	-4,44	20,33	3,41
5	T	2	5	-13,71	-8,65	1,55	7,86	1,06
6	T+15	2	10	24,15	-0,39	-8,71	14,87	-5,55
7	T	4	10	0,20	6,67	14,52	-24,95	0,29
8	T	2	20	16,34	4,59	-0,73	-5,53	2,78
9	T-15	2	10	-13,46	1,97	4,91	-3,87	3,06
10	T-15	1	10	78,34	0,39	-7,59	1,13	3,25
11	T+15	1	10	-7,76	0,20	-6,02	4,49	6,66
14	T+30	1	10	25,00	6,39	-6,08	9,22	-25,52
Média dos erros absolutos				23,80	4,03	5,26	8,38	5,32
Somatório dos erros				142,05	-4,97	-4,06	15,23	1,74

9.1.8 Esquema G – 6 reações, 12 parâmetros

Tabela 9-21 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética G

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ñ RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,224E-2	9,998E-3	1,140E-1	1,172E-1	1,844E-1	2,066E-1	5,167E-1	4,992E-1	1,728E-1	1,670E-1
2	1,819E-2	1,609E-2	1,428E-1	1,475E-1	2,194E-1	2,217E-1	4,558E-1	4,609E-1	1,638E-1	1,538E-1
3	2,629E-2	3,117E-2	1,732E-1	1,719E-1	2,514E-1	2,427E-1	3,952E-1	4,072E-1	1,539E-1	1,470E-1
4	4,363E-2	6,556E-2	2,259E-1	2,501E-1	2,941E-1	2,951E-1	3,001E-1	2,574E-1	1,363E-1	1,319E-1
5	4,438E-2	5,125E-2	2,318E-1	2,519E-1	3,033E-1	2,757E-1	3,238E-1	2,951E-1	9,672E-2	1,261E-1
6	6,683E-2	6,173E-2	3,423E-1	3,532E-1	3,051E-1	3,290E-1	1,626E-1	1,437E-1	1,232E-1	1,123E-1
7	8,635E-2	6,890E-2	3,149E-1	2,871E-1	3,217E-1	2,906E-1	1,723E-1	2,476E-1	1,047E-1	1,059E-1
8	4,338E-2	3,803E-2	2,227E-1	2,166E-1	2,886E-1	2,835E-1	2,837E-1	3,239E-1	1,617E-1	1,380E-1
9	3,503E-2	3,417E-2	1,632E-1	1,520E-1	2,627E-1	2,610E-1	3,931E-1	4,062E-1	1,459E-1	1,466E-1
10	2,110E-2	1,153E-2	1,349E-1	1,298E-1	2,248E-1	2,592E-1	4,587E-1	4,421E-1	1,605E-1	1,574E-1
11	4,047E-2	5,338E-2	2,559E-1	2,679E-1	2,775E-1	2,816E-1	2,811E-1	2,710E-1	1,450E-1	1,262E-1
14	8,325E-2	7,750E-2	3,797E-1	3,654E-1	2,819E-1	3,094E-1	1,209E-1	1,131E-1	1,342E-1	1,346E-1

Tabela 9-22 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando mínimos quadrados e a cinética G

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ñ RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	22,41	-2,77	-10,76	3,50	3,46
2	T	0,5	10	13,06	-3,20	-1,00	-1,12	6,50
3	T	1	10	-15,64	0,78	3,58	-2,96	4,68
4	T	2	10	-33,45	-9,66	-0,35	16,61	3,31
5	T	2	5	-13,42	-8,01	10,04	9,75	-23,29
6	T+15	2	10	8,28	-3,11	-7,25	13,11	9,68
7	T	4	10	25,33	9,69	10,73	-30,40	-1,12
8	T	2	20	14,07	2,80	1,79	-12,40	17,14
9	T-15	2	10	2,51	7,40	0,65	-3,23	-0,44
10	T-15	1	10	82,94	3,95	-13,26	3,76	1,93
11	T+15	1	10	-24,18	-4,49	-1,45	3,75	14,96
14	T+30	1	10	7,42	3,92	-8,89	6,87	-0,26
Média dos erros absolutos				21,89	4,98	5,81	8,95	7,23
Somatório dos erros				89,33	-2,70	-16,17	7,23	36,56

9.1.9 Esquema H – 8 reações, 16 parâmetros

Tabela 9-23 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética H

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ã RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,301E-2	9,998E-3	1,111E-1	1,172E-1	2,154E-1	2,066E-1	4,952E-1	4,992E-1	1,652E-1	1,670E-1
2	2,033E-2	1,609E-2	1,435E-1	1,475E-1	2,311E-1	2,217E-1	4,473E-1	4,609E-1	1,578E-1	1,538E-1
3	2,903E-2	3,117E-2	1,762E-1	1,719E-1	2,497E-1	2,427E-1	3,964E-1	4,072E-1	1,487E-1	1,470E-1
4	4,509E-2	6,556E-2	2,306E-1	2,501E-1	2,771E-1	2,951E-1	3,140E-1	2,574E-1	1,331E-1	1,319E-1
5	4,530E-2	5,125E-2	2,296E-1	2,519E-1	2,948E-1	2,757E-1	3,037E-1	2,951E-1	1,267E-1	1,261E-1
6	7,238E-2	6,173E-2	3,422E-1	3,532E-1	3,056E-1	3,290E-1	1,590E-1	1,437E-1	1,208E-1	1,123E-1
7	7,821E-2	6,890E-2	3,119E-1	2,871E-1	3,114E-1	2,906E-1	1,946E-1	2,476E-1	1,039E-1	1,059E-1
8	4,477E-2	3,803E-2	2,319E-1	2,166E-1	2,665E-1	2,835E-1	3,204E-1	3,239E-1	1,364E-1	1,380E-1
9	3,246E-2	3,417E-2	1,583E-1	1,520E-1	2,708E-1	2,610E-1	3,993E-1	4,062E-1	1,391E-1	1,466E-1
10	2,084E-2	1,153E-2	1,322E-1	1,298E-1	2,403E-1	2,592E-1	4,532E-1	4,421E-1	1,534E-1	1,574E-1
11	4,758E-2	5,338E-2	2,610E-1	2,679E-1	2,757E-1	2,816E-1	2,749E-1	2,710E-1	1,409E-1	1,262E-1
14	7,610E-2	7,750E-2	3,749E-1	3,654E-1	3,191E-1	3,094E-1	1,020E-1	1,131E-1	1,280E-1	1,346E-1

Tabela 9-24 – Erros percentuais dos rendimentos, 100 (Calc-Exp)/Exp, empregando mínimos quadrados e a cinética H

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ã RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	30,15	-5,18	4,26	-0,80	-1,05
2	T	0,5	10	26,31	-2,72	4,27	-2,96	2,56
3	T	1	10	-6,87	2,52	2,86	-2,66	1,15
4	T	2	10	-31,23	-7,76	-6,09	22,01	0,92
5	T	2	5	-11,61	-8,88	6,93	2,94	0,45
6	T+15	2	10	17,26	-3,12	-7,11	10,59	7,59
7	T	4	10	13,51	8,65	7,17	-21,40	-1,89
8	T	2	20	17,74	7,08	-5,99	-1,08	-1,15
9	T-15	2	10	-5,02	4,16	3,76	-1,70	-5,11
10	T-15	1	10	80,69	1,88	-7,28	2,51	-2,53
11	T+15	1	10	-10,87	-2,57	-2,10	1,43	11,67
14	T+30	1	10	-1,80	2,59	3,11	-9,85	-4,87
Média dos erros absolutos				21,09	4,76	5,08	6,66	3,41
Somatório dos erros				118,26	-3,34	3,79	-0,97	7,74

9.1.10 Esquema N – 13 reações, 26 parâmetros

Tabela 9-25 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética N

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ã RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,097E-2	9,998E-3	1,158E-1	1,172E-1	2,151E-1	2,066E-1	5,018E-1	4,992E-1	1,563E-1	1,670E-1
2	1,951E-2	1,609E-2	1,450E-1	1,475E-1	2,323E-1	2,217E-1	4,473E-1	4,609E-1	1,559E-1	1,538E-1
3	2,878E-2	3,117E-2	1,752E-1	1,719E-1	2,512E-1	2,427E-1	3,936E-1	4,072E-1	1,513E-1	1,470E-1
4	4,515E-2	6,556E-2	2,265E-1	2,501E-1	2,792E-1	2,951E-1	3,124E-1	2,574E-1	1,368E-1	1,319E-1
5	5,119E-2	5,125E-2	2,478E-1	2,519E-1	2,804E-1	2,757E-1	2,882E-1	2,951E-1	1,324E-1	1,261E-1
6	7,348E-2	6,173E-2	3,465E-1	3,532E-1	3,061E-1	3,290E-1	1,666E-1	1,437E-1	1,073E-1	1,123E-1
7	7,518E-2	6,890E-2	3,109E-1	2,871E-1	3,112E-1	2,906E-1	2,055E-1	2,476E-1	9,714E-2	1,059E-1
8	4,180E-2	3,803E-2	2,154E-1	2,166E-1	2,758E-1	2,835E-1	3,270E-1	3,239E-1	1,399E-1	1,380E-1
9	2,880E-2	3,417E-2	1,602E-1	1,520E-1	2,682E-1	2,610E-1	3,998E-1	4,062E-1	1,430E-1	1,466E-1
10	1,842E-2	1,153E-2	1,346E-1	1,298E-1	2,393E-1	2,592E-1	4,527E-1	4,421E-1	1,550E-1	1,574E-1
11	4,961E-2	5,338E-2	2,633E-1	2,679E-1	2,784E-1	2,816E-1	2,668E-1	2,710E-1	1,419E-1	1,262E-1
14	7,390E-2	7,750E-2	3,716E-1	3,654E-1	3,197E-1	3,094E-1	9,837E-2	1,131E-1	1,364E-1	1,346E-1

Tabela 9-26 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando mínimos quadrados e a cinética N

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ã RCM, erro%	RCM, erro%
1	T	0	10	9,70	-1,22	4,13	0,52	-6,37
2	T	0,5	10	21,26	-1,67	4,80	-2,97	1,35
3	T	1	10	-7,66	1,91	3,48	-3,35	2,92
4	T	2	10	-31,13	-9,41	-5,39	21,39	3,66
5	T	2	5	-0,11	-1,64	1,73	-2,34	5,02
6	T+15	2	10	19,05	-1,91	-6,97	15,92	-4,44
7	T	4	10	9,11	8,30	7,11	-16,97	-8,27
8	T	2	20	9,91	-0,53	-2,71	0,98	1,37
9	T-15	2	10	-15,71	5,43	2,75	-1,59	-2,45
10	T-15	1	10	59,70	3,68	-7,67	2,40	-1,53
11	T+15	1	10	-7,07	-1,70	-1,14	-1,54	12,45
14	T+30	1	10	-4,64	1,70	3,32	-13,04	1,39
Média dos erros absolutos				16,25	3,26	4,27	6,92	4,27
Somatório dos erros				62,40	2,93	3,43	-0,59	5,11

9.1.11 Esquema R – 13 reações, 20 parâmetros

Tabela 9-27 – Valores de rendimento dos diversos cortes versus dados experimentais, mínimos quadrados, cinética R

Nº	Nafta+gás		Diesel		Gasóleo		Resíduo ã RCM		RCM	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,229E-2	9,998E-3	1,145E-1	1,172E-1	1,852E-1	2,066E-1	5,154E-1	4,992E-1	1,726E-1	1,670E-1
2	1,846E-2	1,609E-2	1,422E-1	1,475E-1	2,206E-1	2,217E-1	4,565E-1	4,609E-1	1,623E-1	1,538E-1
3	2,671E-2	3,117E-2	1,719E-1	1,719E-1	2,529E-1	2,427E-1	3,974E-1	4,072E-1	1,511E-1	1,470E-1
4	4,411E-2	6,556E-2	2,244E-1	2,501E-1	2,961E-1	2,951E-1	3,043E-1	2,574E-1	1,311E-1	1,319E-1
5	4,744E-2	5,125E-2	2,501E-1	2,519E-1	2,864E-1	2,757E-1	2,895E-1	2,951E-1	1,265E-1	1,261E-1
6	6,915E-2	6,173E-2	3,416E-1	3,532E-1	3,063E-1	3,290E-1	1,654E-1	1,437E-1	1,176E-1	1,123E-1
7	8,626E-2	6,890E-2	3,165E-1	2,871E-1	3,237E-1	2,906E-1	1,772E-1	2,476E-1	9,638E-2	1,059E-1
8	4,257E-2	3,803E-2	2,113E-1	2,166E-1	3,011E-1	2,835E-1	3,116E-1	3,239E-1	1,334E-1	1,380E-1
9	3,475E-2	3,417E-2	1,637E-1	1,520E-1	2,640E-1	2,610E-1	3,943E-1	4,062E-1	1,432E-1	1,466E-1
10	2,101E-2	1,153E-2	1,351E-1	1,298E-1	2,260E-1	2,592E-1	4,588E-1	4,421E-1	1,591E-1	1,574E-1
11	4,232E-2	5,338E-2	2,541E-1	2,679E-1	2,787E-1	2,816E-1	2,826E-1	2,710E-1	1,423E-1	1,262E-1
14	8,296E-2	7,750E-2	3,806E-1	3,654E-1	2,815E-1	3,094E-1	1,200E-1	1,131E-1	1,350E-1	1,346E-1

Tabela 9-28 – Erros percentuais dos rendimentos, $100 (\text{Calc}-\text{Exp})/\text{Exp}$, empregando mínimos quadrados e a cinética R

Corrida	Temp. °C	tempo, h	Óleo/cat p/p	Nafta+gás erro %	Diesel erro %	Gasóleo, erro %	RV. ã RCM, erro %	RCM, erro %
1	T	0	10	22,91	-2,33	-10,35	3,24	3,38
2	T	0,5	10	14,70	-3,63	-0,48	-0,96	5,52
3	T	1	10	-14,28	0,02	4,19	-2,41	2,77
4	T	2	10	-32,72	-10,27	0,34	18,24	-0,60
5	T	2	5	-7,44	-0,71	3,91	-1,88	0,31
6	T+15	2	10	12,04	-3,30	-6,91	15,09	4,67
7	T	4	10	25,20	10,24	11,40	-28,43	-8,98
8	T	2	20	11,94	-2,44	6,22	-3,78	-3,36
9	T-15	2	10	1,70	7,71	1,16	-2,94	-2,29
10	T-15	1	10	82,15	4,08	-12,78	3,78	1,05
11	T+15	1	10	-20,73	-5,14	-1,02	4,27	12,78
14	T+30	1	10	7,04	4,16	-9,02	6,04	0,31
Média dos erros absolutos				21,07	4,50	5,65	7,59	3,83
Somatório dos erros				102,50	-1,62	-13,33	10,25	15,56

9.2 Listagens das rotinas do programa principal

9.2.1 Arquivo de cabeçalho para funcionamento do programa HDR.h

```
// Variaveis Globais:
// numero de cortes da carga/produto
#define NUMCORTES 4
// numero de compostos intermediarios (EDOs a mais)
#define NUMINTERMED 0
// numero de compostos (solucao EDOs - cortes + intermediarios)
#define NUMCOMP (NUMCORTES+NUMINTERMED)
// Numero de respostas efetivas... multiresposta...
#define NRESPOSTAS (NUMCORTES-1)
// numero de resposta fora: - apenas 1 corte fora...
#define NCORTEOFF 1
// numero de reacoes do modelo cinetico (k0 e Eat)
#define N_REACOES 5
// numero de diferentes energias de ativacao...
#define N_EAT 5
// numero de parametros adicionais
#define N_PADIC 0
// dimensao total - numero total de parametros
#define NPAR (N_REACOES+N_PADIC+N_EAT)
// Numero total de EDOs a ser resolvida, levando em conta o numero de
cortes e
// gradientes "analiticos" adicionais + NUMCORTES... (um para cada
parametro...)
#define NGRAD (NUMCOMP+NUMCOMP*NPAR)
// derivadas segundas "analiticas" mais NGRAD...
#define NHESS (NGRAD+NUMCOMP*NPAR*NPAR)
// iteracao por cada etapa de annealing...
#define N_ITER (100*NPAR)
// constante de controle da taxa de resfriamento do simplex...(calcula da
temperatura)
#define SIGMA .1
// Precisaao Simulated Annealing
#define F_TOL 1.e-7
// Numero de etapas de diminuicao de temperatura sem re-substituir pelo
otimo...
#define ITER_SUB 4
// Fracao maxima de valor da temperatura, em termos de yb (melhor valor
funcao)
#ifdef MULTIRESP
#define FRAC_YB 1.
#else
#define FRAC_YB .25
#endif

#define NAPROXRANDSEARCH 1

#define EPS 1.e-10 // precisao do metodo de solucao das EDOs
//***** VARIAVEIS DE
CONTROLE*****//

// Metodo multiresposta Box&Draper ou Chi2
// #define MULTIRESP
// Calcula o gradiente numerico para checar possiveis erros:
// #define GRADNUM
```

```
// calcula aproximacao inicial dos pontos do simplex por random search
#define RANDSRCH
// #define SKIP_RSRCH
// #define APENAS_RANDSRCH
// Nao utiliza o Simplex/SA:
// #define SKIP_SIMPLEXSA
// Temperatura do SA zero:
// #define TEMPSA_ZERO
// Nao utiliza Gauss-Newton:
// #define SKIP_GN
// Definir HDT e o tipo de HDT:
// #define HDT
// #define HDS
// #define HDN
// #define HDM
```

9.2.2 Programa principal main();

```
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include "nrutil.h"
#include "nr.h"
#include <string.h>
#ifdef abs
    #undef abs
#endif
#include "f2c.h"
#include "multiresposta.h"

// Programa para ajuste das constantes cineticas do EDM, HDS, HDN de RV
Marlim
//Funcoes:
int Le_entradaHDT(char arq[], FILE *ler); // dados de entrada
int Le_entradaHCC(char arq[], FILE *ler); // dados de entrada
int Le_Perftemp(int numarq); // le perfil de temperatura
void salva_aprox(void);
void le_aprox(void);
double Salva_perf(int numvar, double parmters[]); // Salva o perfil calculado dos
experimentos;
void par_precis(double *parmters); // calcula matrizes covariancia;

// funcao a ser minimizada:

// Modelo EDOs:
// incluindo as derivadas anal'ticas...
void model_derivs(double tempox, double *ycort, double *dydx); // y, o(s)
valor(es) calculado(s)
void designa_valores_iniciais(double y_ini[]);
void val_inicial_par_sensitividade(double y_ini[]); // os valores iniciais y_ini

// Solucao das EDOs:
double Runge(double (*dfunc)(double, double, double [], int, unsigned long *)
, double Vinicial, double var[], int run);
// Metodo de busca adaptativa rand'mica:
void randsearch(double (*Func)(double []), int numvar, double var[],
int numrand, double eps, int *numeval);
```

```

// Simplex Nelder&Mead com Simulated Annealing
void ambsa(double **p, double y[], int ndim, double pb[], double *yb,
          double ftol, double *rtol, double (*funk)(double []), int *iter,
double temptr);

// Busca tabela...
void hunt(double xx[], unsigned long n, double x, unsigned long *jlo);
// Numericos:
double ranl(long *idum);
void odeint(double *ystart, int nvar, double x1, double x2, double eps, double h1,
          double hmin, int *nok, int *nbad,
          void (*derivs)(double, double [], double []),
          void (*rkqs)(double [], double [], int, double *, double, double,
double [],
          double *, double *, void (*)(double, double [], double [])));
void rkqs(double y[], double dydx[], int n, double *x, double htry, double eps,
          double yscal[], double *hdid, double *hnext,
          void (*derivs)(double, double [], double []));
void rkck(double y[], double dydx[], int n, double x, double h, double yout[],
          double yerr[], void (*derivs)(double, double [], double []));

// Para usar metodo de fatorizacao QR em FORTRAN:
void FatoraQR(int n, int k, double **a, double **Q, double **R);
// Funcoes multiresposta:
double FuncBayes(double pamtrs[]); // Box e Draper
double FuncChisq(double pamtrs[]); // minimos quadrados ponderados

// Calculo do gradiente...
void GradBayesQR(double pamtrs[], double grad[]);
void GradBayes(double pamtrs[], double grad[]);
void HessianBayesQR(double *pamtrs, double **hess);
void Grad_num(double pt[], double grad[]);
void GradChisq(double pamtrs[], double grad[]);
void HessianChisq(double *pamtrs, double **hess);

//Metodo de fatoracao para matriz QR, do Linpack:
extern int qr_(double *a, integer *la, integer *m, integer *n);
extern int rpack_(double *a, integer *la, integer *m, integer *n);

// Alocacao e desalocacao de memoria
void allocamem(int numem);
void desallocamem(int numem);
// Equacoes cineticas para vanadio, enxofre e nitrogenio
double dfV(double conc_, double tim_, double Var_[], int run, unsigned long
*tab);
double dfs(double conc_, double tim_, double *Var_, int run, unsigned long *tab);
double dfN(double conc_, double tim_, double Var_[], int run, unsigned long
*tab);

FILE *leHDT, *leHCC;
FILE *salva;
// Variaveis de Processo:
double VO, SO, NO, NbO;
double *VF, // Vanadio final, ppm
*Sf, // Enxofre final, %m/m
*Nf, // Nitrogenio final, %m/m

```

```

*Nbf, // Nitrogenio básico final, %m/m
*mcatt, // Massa de catalisador, g
*pbar; // Pressão, bar

double **yrend, // fração de cada especie, [corrida][especie]
*yc0; // composicao inicial (carga); 1-N+G; 2-Dies; 3-Gasoleo;
4-RV; 5 - RCM (se considerado)

double *temppat, // temperatura do patamar
*timepat; // tempo do patamar

double **timet, // leituras de tempo e temperatura a cada experimento
**Temp;
int n_exp; // numero de experimentos considerados (no arquivo de
entrada)
int *cod_exp; // vetor do codigo (numero de corrida) de cada experimento
int *nleit; // numero de leituras de tempo e temperatura a cada
experimento

// variaveis para facilitar busca em tabela:
unsigned long tab;
double *ystart; // [NHES+1];

double temperatura; // temperatura em um dado instante...

double tet[NPAR+1]; // parâmetros a serem ajustados,
// tet[1]=kOV, tet[2]=EatV

double par[NPAR+1]; // parametros, idem, para calculo interno... (variavel
global)
int corrida; // corrida considerada (variavel global)
int nvar=NUMCORTES; // se = NUMCORTES, calculo sem gradiente, senao...
// = NGRAD, calculo com gradientes... (analise
sensitividade la ordem)
// = NHES, calculo com analise sensitividade 2a
ordem...
int numcortes=NUMCORTES;
int npar=NPAR;

double vgrad[NPAR+1]; // vetor do gradiente da funcao det(z'z) em relacao
aos parametros
double **nhess;
double **mcov_erro; // matriz covariancia do erro puro...
double **mcov_par; // matriz covariancia dos parâmetros;

double R=8.314; // J/mol.K
const double Tref=XXXXX; // temperatura de reparametrizacao, K

char arquivo_entradaHDT[]="vscat.csv";
#if (NUMCORTES>=5)
char arquivo_entradaHCC[]="rendcorrRCM.csv";
#else
char arquivo_entradaHCC[]="rendcorr.csv";
#endif
char mchar; // A, S ou D, minimo na aproximacao, simplex simulated
annealing ou DFP

double residuo, **p, // conjunto de parametros do simplex
*y, // resultados da funcao quadrado erros p/ cada
conjto parametros

```

```

        *pb, // valores parametros p/ valor minimo otimo atual
        yb, ybant, yant, sump, sumy, sumpant, sumyant;
double ybsalva=1.e5; //valor alto p/ valer a primeira aproximacao...
double *pbdfp, ypbdfp;
double media=0., varianca, desvpadr; // media, varianca e desvio padrao...
double sigma_;
double rtol, rtol_ant=1.e50; // precisao no calculo no simplex (criterio final
de parada, quando<ftol);
double ftol; // precisao especificada para o simplex...
double *ysalva; // vetor com valores das funções custo (objetivo) na
configuração corrente...
int nsalva=0; // numero de calculos da funcao em cada simplex/sa (etapa de
temperatura)

int flag1=0, flagfunc, flagsave=0,
    flagresiduo=0, // se zero, acelera os calculos da funcao -na etapa de
aproximacao inicial
    ilo, ihi;
int flag_yb=0; // um se o yb foi obtido na rodada atual do simulated
annealing
int nfunc=0; // numero de calculos da funcao (incluindo gradiente,
variaveis...
const int ndim=NPARG; // Numero de variaveis
double tempsa=0.; // temperatura do resfriamento simulado
int iter, iterant; // valor iteracao, se negativo significa retorno
premature
long idum=-1; // numero negativo qualquer...
long idum2=-1;
FILE *args;
double dx=.5; // dx para calculo do hamiltoniano e matriz var/covariância
double fator_grad=1.; // fator para aumento da precisao na integracao quando
do calculo do gradiente

// Variaveis para salvar valores intermediarios do Runge-Kutta...
int kmax=200,
    kount;
// tempo maximo: 423 minutos, corrida 7 (Catalitica)..
double *xp, **yp, dxsav=10.; //a cada 5 minutos... tempo maximo 600 minutos,
logo yp 300

// Variaveis do Levenberg-Marquardt
double alambda=-1., precmqdt=1.e-8;
double **covar, **alpha, *betav, *ptry, *dp, **onedata, ylmant;
int imqdt;

// Variaveis Dado Multiresposta...
double **Qt, **Rt, **hm, **zm, **zmTr, **zmTr_zm, **zmTr_zmInv, **zmfull, **zmfTr, ***z;
double ***Wt, *qp, **gpc;
double detzzl;
double *weight_cov; //pesos para minimos quadrados

double det_0=1.; // valor inicial da funcao, para discretizacao...

void main(void){
    int aux,aux1, aux2, aux3, cont=0;
    int nfunc, auxsalva; double lixo;
    // Definir o numero do flag: HDM, HDS ou HDN
    flagfunc=2;

```

```

sigma_ = SIGMA;
ftol = F_TOL;
//
ystart = dvector(1, NHESS);
// Em caso de Programa para HDT ou HCC: aux ou aux2...
if (NUMCORTES < 2) {
    aux = Le_entradaHDT(arquivo_entradaHDT, leHDT);
    printf("\n%i corridas lidas (HDT)\n", aux);
    n_exp = aux; //HDT
}
else {
    aux2 = Le_entradaHCC(arquivo_entradaHCC, leHCC);
    printf("\n%i corridas lidas (HCC)\n", aux2);
    n_exp = aux2; // HCC...
}

p = dmatrix(1, NPAR+1, 1, NPAR); y = dvector(1, NPAR+1); pb = vector(1, NPAR);
ysalva = dvector(1, 2*N_ITER);
pbdfp = vector(1, NPAR);
xp = dvector(1, kmax); yp = dmatrix(1, NHESS, 1, kmax);

args = fopen("3dfunc.dat", "w");
fprintf(args, "numeval, cod, tempa, func");
for (aux = 1; aux <= NPAR; aux++) fprintf(args, ", par%i", aux); fprintf(args, "\n");
idum = 1;
lixo = ranl(&idum);
for (aux = 1; aux <= N_REACOES; aux++)
    tet[aux] = -1.5 - 1.*ranl(&idum) + 1.*ranl(&idum);
for (aux = (1+N_REACOES); aux <= (1+N_REACOES+N_EAT); aux++)
    tet[aux] = 1. - 1.*ranl(&idum) + 1.*ranl(&idum);
if (N_PADIC > 0)
    for (aux = (1+1+N_REACOES+N_EAT); aux <= (NPAR); aux++) tet[aux] = 1. -
.05*ranl(&idum); //+ranl(&idum);

for (aux = 1; aux <= (NPAR+1); aux++)
    for (aux1 = 1; aux1 <= NPAR; aux1++) p[aux][aux1] = tet[aux1] * (1. + 1.*ranl(&idum));

flagsave = 1; flagresidu = 1;
// Iniciar com aproximacao dos pontos para metodos posteriores...
flagsave = 1;
mchar = 'A';

for (aux = 1; aux <= NUMCORTES; aux++) weight_cov[aux] = 1.; // inverso da covariancia
do erro

#ifdef RANDSRCH
#ifdef MULTIRESP
#ifdef SKIP_RSRCH
    // nada...
#else
    randsearch(FuncBayes, NPAR, tet, 2*NPAR, 1.e-2, &nfunk);
#endif
#else
#ifdef SKIP_RSRCH
    // nada...
#else
    randsearch(FuncChisq, NPAR, tet, 2*NPAR, 1.e-2, &nfunk);
#endif
#endif

```

```

#endif
#endif
    // Preparando entradas:
    // salvando valores das aproximacoes:
#ifdef RANDSRCH
    le_aprox();
#endif
    flagsave=1;
    flagresiduo=1; // tirar aceleracao do calculo do valor da funcao...
    residuo=1.e50;
    for(aux=1;aux<=NPAR;aux++){
        for(aux2=1;aux2<=NPAR;aux2++) tet[aux2]=p[aux][aux2];
#ifdef MULTIRESP
        y[aux]=FuncBayes(tet);
#else
        y[aux]=FunChisq(tet);
#endif
        //Aproximacoes:
        printf("\n%i: var[1]=%1.4e, var[2]=%1.4e, y=%1.4e", aux, tet[1],
            tet[1+N_REACOES], y[aux]);
    }

    for(aux=1; aux<=NPAR;aux++) pb[aux]=p[1][aux];

    yb=Salva_perf(NUMCOMP,pb);
    yb=Salva_perf(NGRAD,pb);

    det_0=yb;
    salva_aprox();
#ifdef APENAS_RANDSEARCH
    exit(1);
#endif
/*      Calculando a temperatura inicial...
    passo inicial, esquema de Metropolis, todos os passos aceitos: */
    tempsa=FRAC_YB*y[1]; // permitindo a aceitacao de todos os passos...
    iter=N_ITER;
#ifdef TEMPSA_ZERO
    tempsa=0.;
#endif
    ybant=residuo=1.e50;
    sumpant=sumyant=1.e30;
    // Valores otimos iniciais...
    for(aux=1;aux<=NPAR;aux++) pb[aux]=p[1][aux];
    yb=y[1]; ybsalva=yb;

    iter=N_ITER; // iteracoes
    cont=-2; // dando passo Newton
    for(aux=1;aux<=1000;aux++){
        if(yb==ybant) cont++;
        ybant=yb; nsalva=0;
        // caso o valor da temperatura do SA seja maior do que a variavel
        otima, eh diminuida
        // ateh o valor da variavel otima...
        if(tempsa>FRAC_YB*yb) tempsa=FRAC_YB*yb;
        mchar='S';
        rtol_ant=rtol;
        for(aux2=1; aux2<=2*N_ITER; aux2++) ysalva[aux2]=0.;
#ifdef SKIP_SIMPLEXSA
#endif
#ifdef MULTIRESP
        amebsa(p, y, NPAR, pb, &yb, ftol,&rtol, &FuncBayes, &iter, tempsa);

```

```

#else
    amebsa(p, y, NPAR, pb, &yb, ftol,&rtol, &FunChisq, &iter, tempsa);
#endif
#endif

    iterant=iter; iter=N_ITER;
    // verificando os indices do maior valor (pior) e do menor (melhor)
    ihi=1; ilo=2;
    if (y[ihi]<y[ilo]){
        ihi=2;
        ilo=1;
    }
    for(aux2=3;aux2<=NPAR+1;aux2++){
        if(y[aux2]<y[ilo]) ilo=aux2; else
            if (y[aux2]>y[ihi]) ihi=aux2;
    }
    printf("\n yb=%1.3e,  tempsa=%1.3e",yb, tempsa);
    sumpant=sump; sumyant=sumy; sump=sumy=0.;
    for(aux2=1; aux2<=NPAR+1; aux2++){
        sumy+=y[aux2];
        for(aux3=1; aux3<=NPAR; aux3++) sump+=p[aux2][aux3];
    }

    // Calculando a queda de temperatura...
    // calculo da media:
    media=0.;
    for(aux2=1; aux2<=nsalva; aux2++){
        media+=ysalva[aux2];
    }
    media/=(double)nsalva;
    // variância:
    varianca=0.;
    for(aux2=1; aux2<=nsalva; aux2++){
        desvpadr=(ysalva[aux2] - media);
        varianca+=desvpadr*desvpadr;
    }
    varianca/=(double)(N_ITER-1);
    // desvio padrão:
    desvpadr=pow(varianca, .5);
    // Fator de queda de temperatura:
    tempsa/=(1.+ tempsa*log(1.+sigma_)/(3.*desvpadr));

    if(tempsa<=(1.e-6)*det_0){
        tempsa=0.;
        if (fabs(rtol-rtol_ant)<1.e-6) break;
    }
    // Decide qual vai para o dfp: yb ou y[ilo]...
    if(yb<ybant){
        cont=1;
        ypbdfp=yb;
        for(aux2=1;aux2<=NPAR; aux2++) pbdfp[aux2]=pb[aux2];
    }
    else{
        ypbdfp=y[ilo];
        for(aux2=1; aux2<=NPAR; aux2++) pbdfp[aux2]=p[ilo][aux2];
    }
#ifdef SKIP_CN
    if(yb<ybant){
        yb=Salva_perf(NUMCOMP,pb);
        yb=Salva_perf(NGRAD,pb);
    }
#endif

```

```

#endif
    ybant=yb;
    // tentando acelerar o melhor valor encontrado...

    if (cont<=1){
        printf("A");
        mchar='D';

        ylmant=ybdfp;
        residuo=1.e50;

#ifdef SKIP_GN
#ifdef MULTIRESP
        dsmngmin(pbdfp, NPAR, 1.e-8, &nfunk, &residuo, &FuncBayes, &GradBayesQR);
#else
        dsmngmin(pbdfp, NPAR, 1.e-8, &nfunk, &residuo, &FuncChisq, &GradChisq);
#endif
#endif
    }

    if ((residuo<=yb)&&(residuo!=y[ilo])){ // menor do que o minimo
anterior
        yb=residuo; ybdfp=residuo;
        printf("!");
        for(aux3=1; aux3<=NPAR;aux3++){
            pb[aux3]=pbdfp[aux3];
            p[ilo][aux3]=pb[aux3];
        }
        y[ilo]=ybdfp; //final aceleracao...
        yb=ybdfp;
        if ((aux<=3)&&(tempa>ybdfp)) tempa=ybdfp; // caso haja queda
grande na temperatura e seja corrigido
        cont=0; // tenta novamente, a fim de permitir melhoria na
minimizacao

        yb=Salva_perf(NGRAD, pb); // salva valores
        yb=Salva_perf(NUMCOMP, pb);

    }

    if (rtol<ftol) break; // criterio de saida do Simulated Annealing

    // Sugestao de Teukolsky et al.: resubstituir valor no simulated
annealing
    if ((cont>=ITER_SUB)&&(y[ilo]!=yb)){ //
        auxsalva=ih;
        for(aux3=1; aux3<=NPAR+1; aux3++) if (y[aux3]==yb){
            auxsalva=aux3;
            break;
        }
        for(aux3=1; aux3<=NPAR; aux3++){
            p[auxsalva][aux3]=pb[aux3];
            y[auxsalva]=yb;
        }
        cont=0;
    } // Recolocar, testando para ver se melhora...

}

for(aux=1;aux<=NPAR; aux++) tet[aux]=pb[aux];
// (melhores valores encontrados)

#ifdef MULTIRESP
    residuo=FuncBayes(pb);

```

```

#else
    residuo=FunChisq(pb);
#endif

    residuo=Salva_perf(NUMCOMP, pb);

    fclose(args);

    printf("\n %i iteracoes;", nfunc);
    printf("\n Residuo: %1.4e", residuo);
    for(aux=1; aux<=(N_REACOES); aux++)
        printf("\n%i .1*lnK0=%1.5e, 1.e4*Eat/R=%1.5e", aux, tet[aux], tet[2*aux]);
    for(aux=(N_REACOES+1); aux<=NPAR; aux++) printf("\n%i par[%i]=%1.5e", tet[aux]);

    free_dvector(ystart, 1, NHESS);
    desalocamem(n_exp);
    free_dmatrix(p,1,NPAR+1,1,NPAR); free_dvector(y,1,NPAR+1);
    free_dvector(pbdp,1,NPAR);
    free_dvector(ysalva, 1, 2*N_ITER);
    free_dvector(xp,1, kmax); free_dmatrix(yp,1, NHESS, 1, kmax);
    printf("\nEntre com algum numero + <ENTER> para sair");
    scanf("%*lf");
}

```

9.2.3 Cálculo do modelo – *function model_derivs()*;

```

// FUNCOES NOVAS; MODELO HCC... MODELO B1: sem RCM
// Modelo HCC, 5 reacoes, ordem 1 (10 parametros)
void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperat, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgdy[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj, onde
gi=dyi/dx(t)
    double dgdp[ NUMCORTES+1][NPAR+1]; // i,1 dgi/dpar(1)
    double d2gdy2[ NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; //i, j, 1..NUMCORTES
d2gi/dyjdyk, onde gi=dyi/dt
    double d2gidparjk[ NUMCORTES+1][NPAR+1][NPAR+1];
    double dgdydpar[ NUMCORTES+1][NUMCORTES+1][NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[ NUMCORTES+1][NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...
    double d2ydp[2dt[ NUMCORTES+1][NPAR+1][NPAR+1]; // matriz temporaria derivada
segunda
    double d2ydp[2[ NUMCORTES+1][NPAR+1][NPAR+1];

    int i, j, k, l, n, o, lind;

    hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &tab);

    dTdt=(Temp[corrida][tab+1]-Temp[corrida][tab])/(timet[corrida][tab+1]-
timet[corrida][tab]);
    temperat=Temp[corrida][tab]+(tempox-timet[corrida][tab])*dTdt;
    temperatura=temperat; tempk=temperat+273.15;
    //auxTrep=1./((Tref-tempk)/(tempk*Tref));

```

```

    auxTrep=1.e4*(1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
    escala p/ cerca de 1
    rcat=mcatt[corrida]/400.;
    // Modelo novo:
    k1=par[1]; k2=par[2]; k3=par[3]; k4=par[4]; k5=par[5];
    E1=pow(par[6]*par[6], .5);
    E2=pow(par[7]*par[7], .5);
    E3=pow(par[8]*par[8], .5);
    E4=pow(par[9]*par[9], .5);
    E5=pow(par[10]*par[10], .5);
    r1=exp(k1-E1*auxTrep);
    r2=exp(k2-E2*auxTrep);
    r3=exp(k3-E3*auxTrep);
    r4=exp(k4-E4*auxTrep);
    r5=exp(k5-E5*auxTrep);

    // "F":
    dydx[1]=+r3*yc[4]+r5*yc[2];
    dydx[2]=+r2*yc[4]+r4*yc[3]-r5*yc[2];
    dydx[3]=+r1*yc[4]-r4*yc[3];
    dydx[4]=(-r1-r2-r3)*yc[4];

    if (nvar>NUMCORTES) {

        for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
        for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdp[i][l]=0.;

        dgdy[1][4]=r3;
        dgdy[1][2]=r5;
        dgdy[2][2]=-r5;
        dgdy[2][3]=r4;
        dgdy[2][4]=r2;
        dgdy[3][3]=-r4;
        dgdy[3][4]=r1;
        dgdy[4][4]=-r1-r2-r3;

        dgdp[1][3]=+r3*yc[4];
        dgdp[1][8]=-(par[8]*exp(k3 - E3*auxTrep)*auxTrep/E3)*yc[4];
        dgdp[1][5]=+r5*yc[2];
        dgdp[1][10]=-(par[10]*exp(k5 - E5*auxTrep)*auxTrep/E5)*yc[2];

        dgdp[2][2]=+r2*yc[4];
        dgdp[2][7]=-(par[7]*exp(k2 - E2*auxTrep)*auxTrep/E2)*yc[4];
        dgdp[2][4]=+r4*yc[3];
        dgdp[2][9]=-(par[9]*exp(k4 - E4*auxTrep)*auxTrep/E4)*yc[3];
        dgdp[2][5]=-r5*yc[2];
        dgdp[2][10]=+(par[10]*exp(k5 - E5*auxTrep)*auxTrep/E5)*yc[2];

        dgdp[3][1]=+r1*yc[4];
        dgdp[3][6]=-(par[6]*exp(k1 - E1*auxTrep)*auxTrep/E1)*yc[4];
        dgdp[3][4]=-r4*yc[3];
        dgdp[3][9]=+(par[9]*exp(k4 - E4*auxTrep)*auxTrep/E4)*yc[3];

        dgdp[4][1]=-r1*yc[4];
        dgdp[4][6]=+(par[6]*exp(k1 - E1*auxTrep)*auxTrep/E1)*yc[4];
        dgdp[4][2]=-r2*yc[4];
        dgdp[4][7]=+(par[7]*exp(k2 - E2*auxTrep)*auxTrep/E2)*yc[4];
    }

```

```

dgdpar[4][3]=-r3*yc[4];
dgdpar[4][8]=+(par[8]*exp(k3 - E3*auxTrep)*auxTrep/E3)*yc[4];
l=NUMCORTES;
for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for(j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdpar[i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
        dydx[l]=dydpar[i][j];
    }
}

}
return;
}

```

9.2.4 Função objetivo (mínimos quadrados) $S_{LS}(\theta)$ - function **FunChisq()**

```

double FunChisq(double parmters[])
{
    int i,j,k,iaux;
    double minchisq=0.;
    double x1, x2; // Valores inicial e final do tempo (0 e final)
    double eps=EPS; // precisao do Runge-Kutta
    double hl=1.e-1; // passo inicial
    double hmin=1.e-1; // menor valor de h
    int nok, nbad;

    // Recolocando os valores iniciais...
    designa_valores_iniciais(ystart);

    x1=0.; // sempre: referencia...
    // valor dos parâmetros:
    for(i=1; i<=NPAR; i++) par[i]=parmters[i];
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) weight_cov[i]=1.; // inverso da covariancia do
erro
nvar=NUMCOMP; // apenas numero de cortes, calcula o gradiente em outra
funcao
    for(i=1; i<=n_exp; i++){
        x2=timet[i][nleit[i]];
        tab=1;
        corrida=i;

        designa_valores_iniciais(ystart);
        odeint(ystart, nvar, x1, x2, eps, hl, hmin, &nok, &nbad, &model_derivs, &rkqs);

       iaux=0;
        for(j=1; j<=NUMCORTES; j++){
            hm[i][j]=ystart[j];
            zm[i][j]=yrend[i][j]-hm[i][j];
        }
    }

    // calculo do minimos quadrados:
    minchisq=0.;
    for(i=1; i<=n_exp; i++){
        for(j=1; j<=NUMCORTES; j++){
            minchisq+=(weight_cov[j])*(zm[i][j]*zm[i][j]);
        }
    }
}

```

```

    }
}

detzzl=minchisq; // Variavel global - garantir que o calculo da funcao foi
efetuado!!!

// linhas seguintes, apenas para teste da funcao: saida para arquivo
3dfunc.dat
if (flagsave==1){
    nfunc++;
    if (minchisq<ybsalva){
        fprintf(args,"%i,%c,%1.4e,%1.7e",nfunc,mchar,tempo, minchisq);
        ybsalva=minchisq;
        for(i=1;i<=(NPAR-1);i++) fprintf(args,"%1.8e,", parmters[i]);
        fprintf(args,"%1.8e\n", parmters[NPAR]);
        fflush(args);
    }
}
return (minchisq);
}

```

9.2.5 Função objetivo – critério Box e Draper – *function* FuncBayes()

```

double FuncBayes(double parmters[])
{
    int i,j,k,iaux;
    double minBayes=0.;
    double x1, x2; // Valores inicial e final do tempo (0 e final)
    double eps=EPS; // precisao do Runge-Kutta
    double hl=1.e-1; // passo inicial
    double hmin=1.e-1; // menor valor de h
    int nok, nbad;

    // Recolocando os valores iniciais...
    designa_valores_iniciais(ystart);

    x1=0.; // sempre: referencia...
    // valor dos parâmetros:
    for(i=1;i<=NPAR;i++) par[i]=parmters[i];

    nvar=NUMCOMP; // apenas numero de cortes, calcula o gradiente em outra
funcao
    for(i=1; i<=n_exp; i++){
        x2=timet[i][nleit[i]];
        tab=1;
        corrida=i;
        designa_valores_iniciais(ystart);

        cdeint(ystart,nvar,x1,x2,eps,hl,hmin,&nok, &nbad,&model_derivs,&rkqs);

    // Criterio Multiresposta...
       iaux=0;
        for(j=1; j<=NUMCORTES; j++){
            if(j==NCORTEOFF) continue; // elimina o dado multiresposta desejado
para evitar singularidade...
           iaux+=1;
            hm[i][iaux]=ystart[j];

            zm[i][iaux]=yrend[i][j]-hm[i][iaux];

```

```

    }

}

// Fatoracao QR:
FatoraQR (n_exp, NRESPOSTAS, zm, Qt, Rt);
minBayes=Rt [1][1]*Rt [1][1];
for(i=2;i<=NRESPOSTAS; i++) minBayes*=Rt [i][i]*Rt [i][i];

detzzl=minBayes; // Variavel global - garantir que o calculo da funcao foi
efetuado!!!

// linhas seguintes, apenas para teste da funcao: saida para arquivo
3dfunc.dat
if(flagsave==1){
    nfunc++;
    if (minBayes<ybsalva){
        fprintf (args,"%i,%c,%1.4e,%1.7e,",nfunc,mchar,tempo, minBayes);
        ybsalva=minBayes;
        for (i=1;i<=(NPAR-1);i++) fprintf (args,"%1.8e,", parmters [i]);
        fprintf (args,"%1.8e\n", parmters [NPAR]);
        fflush (args);
    }
}
return (minBayes);
}

```

9.2.6 Cálculo do gradiente e Hessiano (mínimos quadrados) – function **GradChisq()** e function **HessianChisq()**

```

// Calculo do Gradiente via integracao/analitica...
void GradChisq(double parmters[], double grad[])
{
    int i,j,k,l,m,c,iaux;
    double x1, x2; // Valores inicial e final do tempo (0 e final)
    double eps=EPS; // precisao do Runge-Kutta
    double hl=1.e-2; // passo inicial
    double hmin=1.e-3; // menor valor de h
    int nok, nbad;
    double minchisq;
    double aux;

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) weight_cov[i]=1.; // inverso da covariancia do
erro
    // Recolocando os valores iniciais...
    designa_valores_iniciais(ystart);

    for(i=1;i<=NPAR;i++) grad[i]=0.; // Derivadas condicoes iniciais pelos
parametros=zero...
    x1=0.; // sempre: referencia...
    nvar=NGRAD; // numero de cortes+gradientes
    for(i=1;i<=NPAR;i++) par[i]=parmters [i];
    for(i=1; i<=n_exp; i++){
        x2=timet[i][nleit[i]];
        tab=1;
        corrida=i;
        // valores iniciais...

```

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

```

designa_valores_iniciais(ystart);
// valores iniciais dos coeficientes de sensibilidade...
val_inicial_par_sensitividade(ystart);
odeint (ystart,nvar,x1,x2,eps,h1,hmin,&nok, &nbad,&model_derivs,&rkqs);
jaux=0;
#if (NUMINTERMED!=0)
// HDS - modelo E - alterar para cada modelo, em caso de
intermediários...
for(j=1; j<=NPAR; j++) ystart [NUMCORTES+j]=ystart [NUMCORTES+(2-1)*NPAR+j]+
ystart [NUMCORTES+(3-1)*NPAR+j];
#endif
for(j=1; j<=NUMCORTES; j++){
hm[i][j]=ystart [j];
zm[i][j]=yrend[i][j]-hm[i][j];
for(k=1;k<=NPAR; k++) z[k][i][j]=
-ystart [NUMCORTES+(j-1)*NPAR+k];
}
}
// calculo do minimos quadrados:
minchisq=0.;
for(i=1; i<=n_exp; i++){
for(j=1; j<=NUMCORTES; j++){
minchisq+=(weight_cov[j])*(zm[i][j]*zm[i][j]);
}
}
detzzl=minchisq;
nvar=NUMCORTES;
// C'culo dos Gradientes:
for(k=1; k<=NPAR; k++){
grad[k]=0.;
for(i=1; i<=n_exp; i++)
for(j=1; j<=NUMCORTES; j++)
grad[k]+=2.*(weight_cov[j])*zm[i][j]*z[k][i][j];
}

return;
}

void HessianChisq(double *parmters, double **hess)
{
int i, j, k, l;

// Hessiano:
for(k=1; k<=NPAR; k++)
for(l=1; l<=NPAR; l++){
hess[k][l]=0.;
for(i=1; i<=n_exp; i++)
for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) hess[k][l]+=2.*z[k][i][j]*z[l][i][j];
}

return;
}

```

9.2.7 Cálculo do gradiente e Hessiano (Box e Draper) – *function* GradBayesQR() e *function* HessianBayesQR()

```
// Calculo do Gradiente via integracao/analitica...
void GradBayesQR(double parmters[], double grad[])
{
    int i,j,k,l,m,c, jaux;
    double x1, x2; // Valores inicial e final do tempo (0 e final)
    double eps=EPS; // precisao do Runge-Kutta
    double hl=1.e-2; // passo inicial
    double hmin=1.e-3; // menor valor de h
    int nok, nbad;
    double minBayes,**Rk1st, **Rk1stin;
    double **Qt_t, **mult_aux, **mult_aux2, **zp;
    double aux;

    Rk1st=dmatrix(1,NUMCORTES, 1,NUMCORTES); Rk1stin=dmatrix(1,NUMCORTES, 1,NUMCORTES);
    // Recolocando os valores iniciais...
    for(i=1; i<=NUMCORTES;i++) ystart[i]=yc0[i];
    designa_valores_iniciais(ystart);

    for(i=1;i<=NPAR;i++) grad[i]=0.; // Derivadas condicoes iniciais pelos
    parametros=zero...

    x1=0.; // sempre: referencia...
    nvar=NGRAD; // numero de cortes+gradientes
    for(i=1;i<=NPAR;i++) par[i]=parmters[i];
    for(i=1; i<=n_exp; i++){
        x2=timet[i][nleit[i]];
        tab=1;
        corrida=i;
        // valores iniciais...
        designa_valores_iniciais(ystart);
        // valores iniciais dos coeficientes de sensibilidade...
        val_inicial_par_sensitividade(ystart);
        cdeint(ystart,nvar,x1,x2,eps,hl,hmin,&nok, &nbad,&model_derivs,&rkqs);
        jaux=0;
        for(j=1; j<=NUMCORTES; j++){
            if(j==NCORTEBOFF) continue;
            jaux+=1;
            hm[i][jaux]=ystart[j];
            zm[i][jaux]=yrend[i][j]-hm[i][jaux];
            for(k=1;k<=NPAR; k++) z[k][i][jaux]=
                -ystart[ NUMCORTES+(j-1)*NPAR+k];
        }
    }

    // calcula a fatoracao QR sem resposta...:
    FatoraQR(n_exp, NRESPOSTAS, zm, Qt, Rt);
    minBayes=Rt[1][1]*Rt[1][1];
    for(i=2;i<=NRESPOSTAS; i++) minBayes*=Rt[i][i]*Rt[i][i];
    detzzl=minBayes; // Variavel global - garantir que o calculo da funcao foi
    efetuado!!!

    nvar=NUMCORTES;

    // Calculo de  $Wp=Qt'.Zp.R^{-1}$ :
    jaux=0;
    // inicialmente, calcular de  $R^{-1}$ 
```

```

// Rk1st sao as primeiras K linhas (K=NUMCORTES) de Rt:
for(i=1; i<=NRESPOSTAS; i++) for(j=1; j<=NRESPOSTAS; j++) Rk1st[i][j]=Rt[i][j];
// invertendo:
inverte_matriz(NRESPOSTAS, Rk1st, Rk1stinv);
// Calcula Qt' (transposta):
Qt_t=dmatrix(1,n_exp, 1,n_exp);
zp=dmatrix(1,n_exp,1, NRESPOSTAS);
mult_aux=dmatrix(1,n_exp,1, NRESPOSTAS);
mult_aux2=dmatrix(1,n_exp, 1, NRESPOSTAS);
transpoe_matriz(n_exp,n_exp,Qt, Qt_t);
for(i=1; i<=NPAR; i++){
    // zp:
    for(l=1; l<=n_exp; l++) for(c=1; c<=NRESPOSTAS; c++)
        zp[l][c]=z[i][l][c];
    // Multiplica Qt' por Zp:
    multiplica_matriz(n_exp, n_exp, n_exp, NRESPOSTAS, Qt_t, zp, mult_aux);
    // Multiplica o produto por Rk1stinv
    multiplica_matriz(n_exp, NRESPOSTAS, NRESPOSTAS, NRESPOSTAS,
        mult_aux, Rk1stinv, mult_aux2);
    for(l=1; l<=n_exp; l++) for(c=1; c<=NRESPOSTAS; c++)
        Wt[i][l][c]=mult_aux2[l][c];
}

// C'culo dos Gps:
for(i=1; i<=NPAR; i++){
    aux=0.;
    for(j=1; j<=NRESPOSTAS; j++) aux+=Wt[i][j][j];
    gp[i]=aux;
    grad[i]=2.*detzzl*gp[i]; // gradiente...
}

free_dmatrix(Rk1st,1,NUMCORTES, 1,NUMCORTES);
free_dmatrix(Rk1stinv,1,NUMCORTES, 1,NUMCORTES);
free_dmatrix(Qt_t,1,n_exp, 1,n_exp);
free_dmatrix(zp,1,n_exp,1, NRESPOSTAS);
free_dmatrix(mult_aux,1,n_exp,1, NRESPOSTAS);
free_dmatrix(mult_aux2,1,n_exp, 1, NRESPOSTAS);

return;
}

void HessianBayesQR(double *parms, double **hess)
{
    int i, j, k, l;
    double aux1, aux2;
    // Calcula gpq:
    for(i=1; i<=NPAR; i++){
        for(j=1; j<=NPAR; j++){
            aux1=0.;
            aux2=0.;
            for(k=1; k<=NRESPOSTAS; k++)
                for(l=1; l<=NRESPOSTAS; l++)
                    aux1+=Wt[i][k][l]*Wt[j][l][k];
            gpq[i][j]=-aux1;
            for(k=1; k<=NRESPOSTAS; k++)
                for(l=(NRESPOSTAS+1); l<=n_exp; l++)
                    aux2+=Wt[i][l][k]*Wt[j][l][k];

```

```

        gpq[i][j]+=aux2;
    }
}
// Hessiano:
for(i=1; i<=NPAR; i++)
    for(j=1; j<=NPAR; j++)
        hess[i][j]=2.*detzz1*(gpq[i][j]+2.*qp[i]*qp[j]);

return;
}

```

9.2.8 Resolução das equações diferenciais ordinárias – *function* odeint()

```

// Alteracao do driver de solucao de EDO para emprego do
//Livermore Solver of Dif.Eq. (Automatic) - LSODA
#include <stdio.h>
#include "nrutil.h"
#include "f2c.h"
#define MAXSTP 10000
#define TINY 1.0e-30
#ifdef abs
    #undef abs
#endif
extern int kmax,kount;
extern double *xp,**yp,dxsav;
extern int numcortes, npar, nvar, corrida;
extern double par[];
void odeint(double *ystart, int nvar, double x1, double x2, double eps, double h1,
            double hmin, int *nok, int *nbad,
            void (*derivs)(double, double *, double *),
            void (*rkqs)(double [], double [], int, double *, double, double,
double [],
            double *, double *, void (*)(double, double [], double []))
{
    // adaptado, para manter compatibilidade com o programa antigo;
    // versao original - numerical recipes

    static doublereal *atol, atolvalue;
    static integer jdum, itol, iopt;
    static doublereal rtol;
    static integer iout;
    static doublereal tout, t, *y;
    extern /* Subroutine */ int lsoda_(S_fp, integer *, doublereal *,
        doublereal *, doublereal *, integer *, doublereal *, doublereal *,
        integer *, integer *, integer *, doublereal *, integer *,
        integer *, integer *, integer *, integer *);
    static integer itask, *iwork;
    static doublereal *rwork;
    static integer jt, istate;
    extern /* Subroutine */ int fex_(integer *, doublereal *, doublereal *,
        doublereal *);
    static integer neq, liw, lrw, i;
    int iaux;

    neq = nvar;
    t = x1; // tempo inicial

```

```

tout = x2; // tempo final
itol = 2; // significa que atol _ vetor
rtol=eps;
atol=(double*) calloc (neq, sizeof(double));

for(i=0; i<numcortes; i++) atol[i]=1.e-16;
iaux=0;
if (neq>(numcortes-1)) {
    for (i=numcortes; i<nvar;i++){
        iaux=iaux+1;
        atolvalue=1.e-16;
        atol[i]=atolvalue;
        if (iaux>=npar) iaux=0;
    }
}

itask = 1; // calcula y no tempo de saida
istate = 1; // variavel i/o, setar 1
iopt = 0; // nenhuma outra entrada opcional
jt = 2; // tipo de calculo do Jacobiano...

lrw=22 + neq * FMAX(16, neq + 9);
liw=20 + neq;

iwork=(integer*) calloc (liw, sizeof(integer));
rwork=(double*) calloc (lrw, sizeof(double));
y=(double*) calloc (neq, sizeof(double));

for(i=1; i<=nvar; i++) y[i-1]=ystart[i];
kount=1; // condicao inicial
xp[kount]=t;
for (i=1;i<=neq;i++) yp[i][kount]=y[i-1];
tout=dxsav;
for (iout = 1; iout <= kmax; ++iout) {

    lsoda_((S_fp)fex_, &neq, y, &t, &tout, &itol, &rtol, atol, &itask, &
        istate, &iopt, rwork, &lrw, iwork, &liw, &jdum, &jt);

    xp[++kount]=tout;
    for (i=1;i<=neq;i++) yp[i][kount]=y[i-1];

    if (istate < 0) break;

    if (tout==x2) break;

    tout += dxsav; if (tout>x2) tout=x2;

}

for(i=1; i<=neq; i++) ystart[i]=y[i-1];

free(y);
free(atol);
free(rwork);
free(iwork);

return;

```

```

}

int fex_(integer *neq, doublereal *t, doublereal *y, doublereal *ydot)
{
    int aux;
    double *yxs, *dydxs;
    extern void model_derivs(double tempox, double *ycort, double *dydx); // y,
o(s) valor(es) calculado(s)

    yxs=dvector(1,*neq); dydxs=dvector(1,*neq);
    /* ajuste de parametros - nao eh necessario */
    //--ydot;
    //--y;

    for(aux=1; aux<=*neq; aux++) yxs[aux]=y[aux-1];
    for(aux=1; aux<=*neq; aux++) dydxs[aux]=0.;

    model_derivs(*t,yxs,dydxs);

    for(aux=1; aux<=*neq; aux++){
        y[aux-1]=yxs[aux];
        ydot[aux-1]=dydxs[aux];
    }

    free_dvector(yxs, 1,*neq); free_dvector(dydxs,1,*neq);

    return 0;

} /* fex_ */

```

9.2.9 Gradiente numérico – *function* Grad_num()

```

// Cálculo do gradiente, sem levar em conta a forma da funcao minimos
quadrados ou Box e Draper:
void Grad_num(double pt[], double grad[])
{
    double auxl_p, auxl_m, yptgrad_plus, yptgrad_minus, xsalva, vdx, vdx_p, vdx_m;
    // double ysalva;
    int i,j=0;
    double dx=1.e-6; // variação, para cálculo do gradiente
    // ysalva=FuncMin(pt);
    // printf("y=%.5le; G\n", ysalva);
    for (i=1; i<=NPAR; i++){
        xsalva=pt[i]; // salva valor original
        vdx=dx; // 1.e-4 do valor do parametro...
        auxl_p=pt[i]+vdx; // dx para gradiente ou vdx
        vdx_p=auxl_p-pt[i]; // conforme recomendacao para calculo de derivada
numérica...
        auxl_m=pt[i]-vdx;
        vdx_m=pt[i]-auxl_m;

        pt[i]=auxl_p;
#ifdef MULTIRESP
        yptgrad_plus=FuncBayes(pt);
#else
        yptgrad_plus=FunChisq(pt);
#endif
    }
}

```

```

        pt[i]=auxl_m;
#ifdef MULTIRESP
        yptgrad_minus=FuncBayes(pt);
#else
        yptgrad_minus=FunChisq(pt);
#endif
        pt[i]=xsalva; // retorna valor original
        grad[i]=(yptgrad_plus-yptgrad_minus)/(vdx_p+vdx_m);
    }
    return;
}

```

9.2.10 Rotina de busca aleatória randsearch()

```

void randsearch(double (*Func)(double []), int numvar, double *var,
                int numrand, double eps, int *numeval)
{
    static int i, j, k, l, m;
    static long idum; // um numero qualquer, para o gerador de numeros
    randomicos
    double lambda, *R, sinal; // mudar R para melhor ajuste...
    double *B, *Bopt, *Boptant;
    double fbopt, fb, fbs, sumvar, fboptant, critstop=0, fator=1.;
    int nopt, ntot, noptant, ntotant, conta, limite=1, contpara=1;

    // inicializando a memoria dos vetores otimo e tentativa.
    idum=-1;                                conta=0;
    B =dvector(1, numvar);
    Bopt=dvector(1, numvar);
    Boptant=dvector(1, numvar);
    R=dvector(1,numvar);
    for(i=1;i<=numvar;i++) R[i]=1.;
    // R1, lnK. R2, Eat/R;
    // Primeira aproximacao, fornecida;
    ntot=noptant=ntotant=0; nopt=1; *numeval=0;
    for(i=1; i<= numvar; i++) Boptant[i]=Bopt[i]=var[i];
    // passo inicial, numrand testes da funcao;
    residuo=1.e50; // valor alto
    nopt=noptant=1; ntot=ntotant=1;
    fbopt=Func(Bopt);
    fboptant=fbopt;
    // Para o resto das funcoes:
    for(i=1;i<=200;i++){ // numero de tentativas (intervalos de
    compressao)
        fbs=fbopt; fboptant=fbopt;
        sumvar=0.; noptant=nopt; ntotant=ntot;
        printf("\n");
        for(j=1;j <= numrand;j++){
            for(k=1;k<=numvar;k++){
                if(k<=N_REACOES) R[k]=fator*.5;
                else if (k<=2*N_REACOES) R[k]=fator*.5;
                else R[k]=fator*.1;
                sinal=ranl(&idum);
                sinal=((sinal<.5)? -1. : 1.);
                lambda=ranl(&idum); //ntotant+1/noptant
                B[k]=Bopt[k]*(1.+R[k]*sinal*lambda);
                sumvar+=fabs(B[k]-Boptant[k]); // residuo
            }
            ntot++;
        }
    }
}

```

```

fb=Func(B);
printf("|"); conta++;
// Aproximacoes para o metodo Downhill Simplex.
if (fb<fbopt){
    nopt++; limite++; conta=0;
    for(m=3; m<=numvar+1; m++) y[m]=y[m-1];
    for(l=1; l<=numvar; l++)
        for(m=numvar+1; m>=2; m--) p[m][l]=p[m-1][l];
    printf("\n Ntot=%i, nOpt=%i, cont=%i ", ntot, nopt, limite);
    printf("\n%i grupos de calculo randomico, difvar=%1.3e",
        i, sumvar); sumvar=0.;
    printf("\nResot=%1.5e,Bot [1]=%1.3e,Bot [2]=%1.3e; eps_=%1.3e",
        fb,Bopt[1],Bopt[2], critstop);
    printf("\n Valores otimos:");
    for(i=1;i<=N_REACOES;i++){
        var[i]=B[i];
        printf("\n var[%i]=%1.4e, var[%i]=%1.4e", i, B[i], i+N_REACOES,
B[i+N_REACOES]);
    }
    fboptant=fbopt;
    fbopt=fb; residuo=fbopt;
    for(k=1;k<=numvar;k++) Boptant[k]=Bopt[k];
    for(k=1;k<=numvar;k++) Bopt[k]=B[k];
    for(l=1; l<=numvar; l++){
        p[1][l]=Bopt[1];
        p[2][l]=Boptant[1];
    }
    y[2]=fbopt; y[1]=fboptant;
    contpara=1;
}
}
if (conta>= 15*numrand){
    fator*=.5; printf("@");
    conta=0;
    contpara++;
}
if (limite>=10*numrand) break;
if (fator<=1.e-5) break;
else if (contpara>=10){
    printf("#");
    if (limite<=numvar)// nao ha num. de estimativas suficientes p/
simplex
        for(k=limite;k<=(numvar+1);k++)
            for(l=1;l<=numvar;l++) p[k][l]=Bopt[1]*(1+.05*ranl(&idum));
            // gerando estimativas
        break;
    }
    if (nopt>=(1*numvar+NAPROXRANDSEARCH)) break; // ajustar aqui
}
printf("\n Valores otimos:");
for(i=1;i<=numvar;i++){
    var[i]=Bopt[i];
    printf("\n var[%i]=%1.4e", i, var[i]);
}
residuo=fbopt;
free_dvector(B,1,numvar); free_dvector(Bopt,1,numvar);
free_dvector(Boptant,1,numvar); free_dvector(R,1,numvar);
return;
}

```

9.2.11 Rotinas para o método do *simplex/simulated annealing* – *function amotsa()* e *amebsa()*

```
#include <math.h>
#include "nrutil.h"
#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include <errno.h>

#define GET_PSUM \
for (n=1;n<=ndim;n++) {\
for (sum=0.0,m=1;m<=mpts;m++) sum += p[m][n];\
psum[n]=sum;}

extern long int idum;
double tt;
extern double *ysalva;
extern int nsalva;
double freal; // valor real da funcao (sem flutuacao termica)...
// Versao modificada, rtol retorna: para calculo do retorno, criterio
posterior de parada...
void amotsa(double **p, double y[], int ndim, double pb[], double *yb,
            double ftol, double *rtol, double (*funk)(double []), int *iter,
            double tempr)
// Fonte original: Numerical Recipes; versao modificada
{
    double amotsa(double **p, double y[], double psum[], int ndim, double pb[],
    double *yb, double (*funk)(double []), int ihi, double *ynhi, double fac);
    double ranl(long *idum);
    int i,ihi,ilo,j,m,n,mpts=ndim+1; double randnum;
    double sum,swap,yhi,ylo,ynhi,ysave,yt,ytry,*psum;
    psum=vector(1,ndim);
    tt = -tempr;
    nsalva=0;
    GET_PSUM
    for (;;) {
        ilo=1;
        ihi=2;
        ynhi=ylo=y[1]+tt*log(ranl(&idum));
        randnum=ranl(&idum);
        yhi=y[2]+tt*log(randnum);
        if (ylo > yhi) {
            ihi=1;
            ilo=2;
            ynhi=yhi;
            yhi=ylo;
            ylo=ynhi;
        }
        for (i=3;i<=mpts;i++) {
            yt=y[i]+tt*log(ranl(&idum));
            if (yt <= ylo) {
                ilo=i;
                ylo=yt;
            }
            if (yt > yhi) {
                ynhi=yhi;
                ihi=i;
                yhi=yt;
            } else if (yt > ynhi) {
                ynhi=yt;
            }
        }
    }
}
```

```

    }
    *rtol=2.0*fabs(yhi-ylo)/(fabs(yhi)+fabs(ylo));
    if ((*rtol < ftol) || (*iter < 0)) {
        swap=y[1];
        y[1]=y[ilo];
        y[ilo]=swap;
        for (n=1;n<=ndim;n++) {
            swap=p[1][n];
            p[1][n]=p[ilo][n];
            p[ilo][n]=swap;
        }
        printf("sai");
        break;
    }
    *iter -= 2;
    ytry=amotsa(p,y,psum,ndim,pb,yb,funk,ihl,&yhi,-1.0);
    if (ytry <= ylo) {
        ytry=amotsa(p,y,psum,ndim,pb,yb,funk,ihl,&yhi,2.0);
    } else if (ytry>=ynhi) {
        ysave=yhi;
        ytry=amotsa(p,y,psum,ndim,pb,yb,funk,ihl,&yhi,0.5);
        if (ytry >= ysave) {
            for (i=1;i<=mpts;i++) {
                if (i != ilo) {
                    for (j=1;j<=ndim;j++) {
                        psum[j]=0.5*(p[i][j]+p[ilo][j]);
                        p[i][j]=psum[j];
                    }
                    y[i]=(*funk)(psum);
                    //printf(".");
                    if (y[i]<100.) {
                        ++nsalva;
                        ysalva[nsalva]=y[i];
                    }
                }
            }
            *iter -= ndim;
            GET_PSUM
        }
    } else ++(*iter);
}
free_vector(psum,1,ndim);
}

double amotsa(double **p, double y[], double psum[], int ndim, double pb[],
double *yb, double (*funk)(double []), int ihl, double *yhi, double fac)
{
    double ran1(long *idum);
    int j;
    double fac1,fac2,yflu,ytry,*ptry;
    ptry=vector(1,ndim);
    fac1=(1.0-fac)/ndim;
    fac2=fac1-fac;
    for (j=1;j<=ndim;j++) {
        ptry[j]=psum[j]*fac1-p[ihl][j]*fac2;
    }
    ytry=(*funk)(ptry); // salva valores para calculo da temperatura do simplex
    pelo criterio Aarts
    if (ytry<1.e6) {
        ++nsalva;

```

```

        ysalva[nsalva]=ytry;
        freal=ytry;
    } else printf("@");
    if (ytry <= *yb) { // o melhor valor ate o momento
        for (j=1;j<=ndim;j++) pb[j]=ptry[j];
        *yb=ytry;
        printf("\ny=%1.5e", ytry);
    }
    yflu=ytry-tt*log(ran1(&idum));
    if (yflu < *yhi) {
        y[ihi]=ytry;
        *yhi=yflu;
        for (j=1;j<=ndim;j++) {
            psum[j] += ptry[j]-p[ihi][j];
            p[ihi][j]=ptry[j];
        }
    }
    free_vector(ptry,1,ndim);
    return yflu;
}

```

9.2.12 Rotina para chamada dos métodos de otimização utilizando gradiente **dsmngmin()**

```

#include "multiresposta.h"
#include "f2c.h"
#include "nr.h"

static integer c__100 = 100; // numero maximo de passos
extern int npar, numcortes;

Extern struct {
    doublereal dstak[501];
} cstak_;

void dsmngmin(double prm[], int n, double gtol, int *iter, double *fret,
    double (*func)(double []), void (*dfunc)(double [], double []))
{
    /* System generated locals */
    int i;
    integer m;
    /* Local variables */
    extern int dmng_(integer *n, doublereal *d__, doublereal *x, S_fp
        calcf, S_fp calog, integer *iv, integer *liv, integer *lv, doublereal
        *v, integer *uiparm, doublereal *urparm, U_fp ufparm);
    extern int dmnf_(integer *n, doublereal *d__, doublereal *x, S_fp
        calcf, integer *iv, integer *liv, integer *lv, doublereal
        *v, integer *uiparm, doublereal *urparm, U_fp ufparm);
    extern int divset_(integer *alg, integer *iv, integer *liv, integer
        *lv, doublereal *v);

    extern int calcf(integer *n, double *x, integer *nf, double *f,
        integer *ui, double *ur, int uf());
    extern int calog(integer *n, double *x, integer *nf, double *g,
        integer *ui, double *ur, int uf());

```

```

extern int calogh(integer *n, double *x, integer *nf, double *g, double *h,
                 integer *ui, double *ur, int uf());

extern double FuncBayes(double parmters[]); // fator multiresposta...
extern double FunChisq(double parmters[]); // fator multiresposta...

static integer i__;
static double *x;
integer      *iv, // vetor de controle inteiro
            liv, lv; // comprimento dos vetores de controle;
double      *v,   // vetor de controle ponto flutuante
            *d; // vetor de escala
integer ui;
double ur;
extern int dummy();
integer c_2=2;

x=(double*) calloc(n+1, sizeof(double));
/*Inicialização de X */
for(i=1; i<=n; i++) x[i-1]=prm[i];
// comprimentos dos arrays de controle:
liv=60; // deve ser pelo menos 59

// mng:
//   lv=71+n*(n+15)/2   +1;
// mnf:
//   lv=77+n*(n+17)/2   +1;
// mnh:
lv=78+n*(n+12)+1;
iv=(integer*) calloc(liv, sizeof(integer));
v=(double*) calloc(lv, sizeof(double));
// Parametros padrao de controle:
divset_(&c_2, iv, &liv, &lv, v);
// escala:
d=(double*) calloc(n+1, sizeof(double));
for(i=0; i<=n; i++) d[i]=1.;
/*Solução do problema */
nm=n;
// alterando parametros de controle:
v[33]=1.e-10;
v[31]=1.e-8;
v[36]=1.e-8;
// Minimização com gradiente e Hessiano:
dmnh_(&nm, d, x, (S_fp)calcf, (S_fp)calogh, iv, &liv,&lv, v, &ui, &ur, (S_fp)dummy);
// Minimização apenas com gradiente (cálculo do Hessiano por Broyden)
//   dmng_(&nm, d, x, (S_fp)calcf, (S_fp)calcg, iv, &liv,&lv, v, &ui,
//   &ur, (S_fp)dummy);
// Minimização sem gradiente (cálculo do gradiente numérico, e Hessiano
// por Broyden)
//   dmnf_(&nm, d, x, (S_fp)calcf, iv, &liv,&lv, v, &ui, &ur,
//   (S_fp)dummy);

for(i=1; i<=n; i++) prm[i]=x[i-1];
#ifdef MULTIRESP
*fret=FuncBayes(prm);
#else
*fret=FunChisq(prm);
#endif
#endif
free(x);
free(iv);

```

```

free(v);
free(d);

return;
}

/* Subroutine */ int calcf(integer *n, double *x, integer *nf, double *f,
integer *ui, double *ur, int uf())
{
double *par;
int i,j, nl;
double func;
extern double FuncBayes(double parmters[]); // fator Box&Draper
extern double FunChisq(double parmters[]); // fator minimos quadrados...

nl=*n;
par=(double*) calloc((nl+1), sizeof(double));
for(i=1; i<=nl; i++) par[i]=x[i-1];
#ifdef MULTIRESP
func=FuncBayes(par);
#else
func=FunChisq(par);
#endif
*f=func;
free(par);
return 0;
} /* rosn_ */

/* Subroutine */ int calcg(integer *n, double *x, integer *nf, double *g,
integer *ui, double *ur, int uf())
{
double *parm, *grad;
int i, nc, nl;
extern void GradBayesQR(double parmters[], double grad[]); // grad
multiresposta...
extern void GradChisq(double parmters[], double grad[]); // grad
multiresposta...

nl=*n;
parm=(double*) calloc(nl+1, sizeof(double));
grad=(double*) calloc(nl+1, sizeof(double));
for(i=1; i<=nl; i++) parm[i]=x[i-1];
#ifdef MULTIRESP
GradBayesQR(parm, grad);
#else
GradChisq(parm, grad);
#endif
for(i=1; i<=(nl); i++) g[i-1]=grad[i];
free(parm);
free(grad);
return 0;
} /* rosg_ */

/* Subroutine */ int calcgh(integer *n, double *x, integer *nf, double *g, double
*h,
integer *ui, double *ur, int uf())

```

```

{
    double *parm, *grad, **hessn;
    int i,j,k, nr, nl;
    extern void GradBayesQR(double pamtrs[], double grad[]); // grad
multiresposta...
    extern void HessianBayesQR(double *pamtrs, double **hess);
    extern void GradChisq(double pamtrs[], double grad[]); // grad
multiresposta...
    extern void HessianChisq(double *pamtrs, double **hess);
    extern double **dmatrix(long nrl, long nrh, long ncl, long nch);

    nl=*n;
    parm=(double*) calloc(nl+1, sizeof(double));
    grad=(double*) calloc(nl+1, sizeof(double));
    hessn=dmatrix(1, nl, 1, nl);
    for(i=1; i<=nl; i++) parm[i]=x[i-1];
#ifdef MULTIRESP
    GradBayesQR(parm, grad);
#else
    GradChisq(parm, grad);
#endif
    for(i=1; i<=(nl); i++) g[i-1]=grad[i];
#ifdef MULTIRESP
    HessianBayesQR(parm, hessn);
#else
    HessianChisq(parm, hessn);
#endif
    k=0;
    for(i=1; i<=nl; i++) for(j=1; j<=i; j++){
        h[k]=hessn[i][j]; // matriz triangular inferior...
        k+=1;
    }
    free(parm);
    free(grad);
    free_dmatrix(hessn, 1, nl, 1, nl);
    return 0;
} /* rosh_ */

int dummy() {
    return;
}

```

9.2.13 Rotinas acessórias de alocação de memória e entrada/saída de arquivos

```

int Le_entradaHDT(char arq[], FILE *ler)
{
    int itest, numer, i, j, lixo, numexp=0;
    if((ler=fopen(arq,"r"))==NULL){
        printf("O arquivo nao abre...\n");
        exit(1);
    }
    // verifica quantos experimentos
    fscanf(ler,"0;%s\n");
    // pula a linha inicial, da carga
    for(;;){
        itest=fscanf(ler, "%i;%s\n",&numer);

```

```

        if ((itest==EOF) || (itest==0)) break;
        numexp++;
    }
    itest=fseek(ler, 0L, SEEK_SET);
    if (itest!=0) printf("\nNao voltou ao inicio do arquivo");
    // Alocando memoria, lembrar de desalocar
    alocamem(numexp);
    // valores iniciais das propriedades
    fscanf(ler, "0;0;0;%lf;%lf;%lf;%lf;%s\n", &V0, &S0, &N0, &Nb0);
    // Alocando memoria, lembrar de desalocar
    // Le os valores das propriedades
    alocamem(numexp);
    // na ordem tempo; temperatura; catoil
    for (j=1; j<=numexp; j++) {
        fscanf(ler, "%i;%lf;%lf;%lf;%lf;%lf;%lf;%s\n", &cod_exp[j], &mcat[j], &pbar[j],
            &VE[j], &SF[j], &NE[j], &Nbf[j]);
        printf("%lf;%lf;%lf;%lf;%lf;%lf;%lf\n", mcat[j], pbar[j], VE[j], SF[j], NE[j], Nbf[j]);
#ifdef HDS
        yrend[j][1]=SF[j];
#endif
#ifdef HDN
        yrend[j][1]=NE[j];
#endif
#ifdef HDM
        yrend[j][1]=VE[j];
#endif
        i=Le_Perftemp(j);
        printf("Corrida:%i, %i leituras de temperatura\n", j, i);
    }
    fclose(ler);
    // definindo:
#ifdef HDS
    yc0[1]=S0;
#endif
#ifdef HDN
    yc0[1]=N0;
#endif
#ifdef HDM
    yc0[1]=V0;
#endif
    return numexp;
}

int Le_entradaHCC(char arq[], FILE *ler)
{
    int itest, numer, i, j, lixo, numexp=0;
    if ((ler=fopen(arq, "r"))==NULL) {
        printf("O arquivo nao abre...\n");
        exit(1);
    }
    // verifica quantos experimentos
    fscanf(ler, "0;0;0;0;0;0;%s\n");
    // pula a linha inicial, da carga
    for (;) {
        itest=fscanf(ler, "%i;%s\n", &numer);
        if ((itest==EOF) || (itest==0)) break;
        numexp++;
    }
    itest=fseek(ler, 0L, SEEK_SET);

```

```

    if(itest!=0) printf("\nNao voltou ao inicio do arquivo");
    // Alocando memoria, lembrar de desalocar
    allocmem(numexp);
    // valores iniciais das propriedades
    fscanf(ler,"0;0;0;0;0;%lf", &yc0[1]);
    for(i=2; i<=NUMCORTES; i++)
        fscanf(ler,"%lf", &yc0[i]);
    fscanf(ler,"%s\n");
    // Le os valores das propriedades
    // na ordem tempo; temperatura; catoil
    for(j=1;j<=numexp;j++){
        fscanf(ler,"%i;%lf;%lf;%lf;%lf",&cod_exp[j],&mcat[j],&pbar[j], &temppat[j],
        &timepat[j]);
        for(i=1;i<=NUMCORTES;i++) fscanf(ler,"%lf",&yrend[j][i]);
        fscanf(ler,"%s\n");
        i=Le_Perftemp(j);
        printf("Corrida:%i, %i leituras de temperatura\n", j, i);
    }
    fclose(ler);
    return numexp;
}

```

```

int Le_Perftemp(int numexp)
{
    // le os arquivos de entrada de dados
    int itest, nleituras=0, j;
    double test;
    FILE *perfarq;
    char localmac[50]; //="c:\\mydocu~1\\parr\\perfis-1\\cinet";
    char localpc[50];
    // char num_arq[2];
    //DOS:
    // strcat(local, itoa(numarq, num_arq, 10));
    // strcat(local, ".dat");
    //MAC:
    for(j=0;j<50;j++){
        // localmac[j]=NULL;
        // localpc[j]=NULL;
    }
    sprintf(localmac, "MenegaHD:Desktop Folder:MacPC:Perfis:cinet%i.dat",
    cod_exp[numexp]);
    // sprintf(localpc, "c:\\mydocu~1\\parr\\perfis-1\\cinet%i.dat",
    cod_exp[numexp]);
    sprintf(localpc, "c:\\Progtese\\perfisT\\cinet%i.dat", cod_exp[numexp]);
    if((perfarq=fopen(localmac,"r"))==NULL){
        printf("O arquivo nao abre... tentando PC!!!");
        if((perfarq=fopen(localpc,"r"))==NULL){
            printf("Nao consegui achar!!!");
            exit(1);
        }
    }
    for(;;){
        // verifica quantas leituras de temperatura
        itest=fscanf(perfarq,"%lf;%lf\n",&test,&test);
        if((itest==EOF)|| (itest==0)) break;
        nleituras++;
    }
    itest=fseek(perfarq,0L, SEEK_SET);
}

```

```

        if(itest!=0) printf("\nNao voltou ao inicio do arquivo");
// Leitura do perfil
// na ordem tempo, temperatura, temperatura externa (minutos, °C)
for(j=1;j<=nleituras;j++)
    fscanf(perfarq,"%lf,%lf\n",&timet[numexp][j],&Temp[numexp][j]);
fclose(perfarq);
nleit[numexp]=nleituras;
return nleituras;
}

void salva_aprox(void){
    FILE *salvaprox;
    int aux, aux2;
//PC:
//    char local[100]="c:\\temp\\salvapro_C.txt";
//MAC:
//    char local[100]="MenegaHD:Desktop    Folder:MacPC:salvapro.txt";
    char local[100]="salvapro.txt";

    if((salvaprox=fopen(local,"w"))==NULL){
        printf("O arquivo nao abre...");
        exit(1);
    }
    for(aux=1; aux<=(NPAR+1); aux++){
        fprintf(salvaprox, "%1.8e,", y[aux]);
        for(aux2=1; aux2<=(NPAR-1); aux2++)
            fprintf(salvaprox,"%1.6e",p[aux][aux2]);
        fprintf(salvaprox,"%1.6e\n",p[aux][NPAR]);
    }
    fclose(salvaprox);
    return;
}

void le_aprox(void){
    FILE *leaprox;
    int aux, aux2, itest;
//PC:
//    char local[100]="c:\\temp\\salvapro_C.txt";
//MAC:
//    char local[100]="MenegaHD:Desktop    Folder:MacPC:salvapro.txt";
    char local[100]="salvapro.txt";

    if((leaprox=fopen(local,"r"))==NULL){
        printf("O arquivo nao abre...");
        exit(1);
    }
    for(aux=1; aux<=(NPAR+1); aux++){
        itest=fscanf(leaprox, "%lf,", &y[aux]);
        for(aux2=1; aux2<=(NPAR-1); aux2++)
            itest=fscanf(leaprox,"%lf", &p[aux][aux2]);
        itest=fscanf(leaprox,"%lf\n", &p[aux][NPAR]);
    }
    fclose(leaprox);
    return;
}

double Salva_perf(int numvar, double parmters[]) // Salva o perfil calculado dos
experimentos;
{

```

```

int iarg;
char arquivomac[50];
char arquivopc[50];
char arquiv_valcalc[50];
char matr_zm[50];
static int i,j,is,js,ks, k,iauxs;
double minBayes=0., aux;
double x1, x2; // Valores inicial e final do tempo (0 e final)
double eps=EPS; // precisao do Runge-Kutta
double h1=1.e-1; // passo inicial
double hmin=1.e-1; // menor valor de h
double dTdt, tempC;
int nok, nbad;
FILE *arqvcalc, *perf;
double minchisq=0.;

nvar=NUMCORTES; // apenas numero de cortes, calcula o gradiente em outra
funcao
nvar=NGRAD; // calcula os cortes + gradientes (parametros de
sensitividade);

nvar=runnvar;

x1=0.; // sempre: referencia...
// valor dos parametros:
for(i=1; i<=NPAR; i++) par[i]=parmters[i];
// arquivo de valores finais e experimentais calculados
arqvcalc=fopen("parmters.csv","w");
for(i=1; i<=NPAR; i++) fprintf(arqvcalc,"%8e\n", parmters[i]);
fclose(arqvcalc);
sprintf(arquiv_valcalc, "valcalc%i.dat", nvar);
if((arqvcalc=fopen(arquiv_valcalc,"w"))==NULL){ printf("Valcalc.csv nao abriu!!!");
exit(1);}
fprintf(arqvcalc,"Run, Out, Calc, Exp\n");

for(is=1; is<=n_exp; is++){
// arquivo=sprintf("perfcalc:perfis%i.dat",
sprintf(arquivomac, "MenegaHD:Desktop Folder:MacPC:PROGS:PerfCalc:p%ierf%i.dat",
nvar, cod_exp[is]);
sprintf(arquivopc, "c:\\ProgTese\\PerfCalc\\p%ierf%i.dat", nvar, cod_exp[is]);
if((perf=fopen(arquivomac,"w"))==NULL){
// printf("O arquivo nao abre... tentando PC!!!");
if((perf=fopen(arquivopc,"w"))==NULL){
printf("Nao consegui achar!!!");
exit(1);
}
}

// codigo para salvar o perfil:
// Recolocando os valores iniciais...
x2=timet[is][nleit[is]];
tab=1; corrida=is;

designa_valores_iniciais(ystart);
val_inicial_par_sensitividade(ystart);

odeint(ystart, nvar, x1, x2, eps, h1, hmin, &nok, &nbad, &model_derivs, &rkqs);
fprintf(perf, "Exper%iTempo, Temperatura", corrida);
for(j=1; j<=NUMCOMP; j++) fprintf(perf, ",y%i", j);
for(j=1; j<=NUMCOMP; j++) for(k=1; k<=NPAR; k++) fprintf(perf, ",dy%idp%i", j,k);

```

```

    for(j=1; j<=kount; j++){
        hunt(timet[is], nleit[is], xp[j], &tab);
        dTdt=(Temp[is][tab+1]-Temp[is][tab])/(timet[is][tab+1]-timet[is][tab]);
        tempC=Temp[is][tab]+(xp[j]-timet[is][tab])*dTdt;
        fprintf(perf, "\n%.3lf, %.2lf", xp[j], tempC);
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) fprintf(perf, ", %.5lf", yp[k][j]);
        for(k=NUMCORTES+1; k<=NGRAD; k++) fprintf(perf, ", %.14e", yp[k][j]);
    }

    // Criterio Multiresposta...
    jauxs=0;
    for(js=1; js<=NUMCORTES; js++){
        // saida de dados; (todos)
        fprintf(arqvcalc, "%i, %i, %.19e, %.14e\n", cod_exp[is], js, ystart[js],
yrend[is][js]);
        zmfull[is][js]=yrend[is][js]-ystart[js]; // matriz inteira, com todas
as respostas
        if(js==NCORTEOFF) continue; // elimina o dado multiresposta
desejado para evitar singularidade...
        jauxs+=1;
        hm[is][jauxs]=ystart[js];
        zm[is][jauxs]=yrend[is][js]-hm[is][jauxs];
    }
    fclose(perf);
}

#ifdef HDT
    // salvando a matriz zm inteira:
    sprintf(matr_zm, "matr%i_zm.dat", nvar);
    perf=fopen(matr_zm, "w");
    for(is=1; is<=n_exp; is++){
        for(js=1; js<=NUMCORTES; js++){
            fprintf(perf, "%.6e, ", zmfull[is][js]);
        }
        fprintf(perf, "\n");
    } fclose(perf);

    // Fatoracao QR:
    FatoraQR(n_exp, NRESPOSTAS, zm, Qt, Rt);
    minBayes=Rt[1][1]*Rt[1][1];
    for(i=2; i<=NRESPOSTAS; i++) minBayes*=Rt[i][i]*Rt[i][i];

    detzzl=minBayes; // Variavel global - garantir que o calculo da funcao foi
efetuado!!!
#endif

    // Minimos quadrados ponderados:
    minchisq=0.;
    for(i=1; i<=n_exp; i++){
        for(j=1; j<=NUMCORTES; j++){
            minchisq+=(weight_cov[j])*(zmfull[i][j]*zmfull[i][j]);
        }
    }

    fprintf(arqvcalc, "\nResiduoQR: %.16e", minBayes); fprintf(arqvcalc, "\n");
    fprintf(arqvcalc, "\nResiduoMinSQ: %.16e", minchisq); fprintf(arqvcalc, "\n");

    for(i=1; i<=(N_REACOES); i++) fprintf(arqvcalc,
",, %.16e, %.16e\n", parmters[i], parmters[i+N_REACOES]);
    fprintf(arqvcalc, "par(s) adicional(is):");

```

```

    for(i=1; i<=NPAR; i++) fprintf(argvcalc, "\npar[%i], %1.5e,", i , parmters[i]);
    fclose(argvcalc);
#ifdef HDT
    par_prcis(par);
#endif

#ifdef MULTIRESP
    return minBayes;
#else
    return minchisq;
#endif
}

void allocamem(int numem){
    mcat=dvector(1,numem);
    pbar=dvector(1,numem);
    Vf=dvector(1,numem);
    Sf=dvector(1,numem);
    Nf=dvector(1,numem);
    Nbf=dvector(1,numem);
    nleit=ivector(1,numem);
    ood_exp=ivector(1,numem);
    timet=dmatrix(1, numem, 1, 130);
    Temp=dmatrix(1, numem, 1, 130);
    temppat=dvector(1,numem);
    timepat=dvector(1,numem);
    yrend=dmatrix(1,numem,1,NUMCORTES);
    yc0=dvector(1,NUMCORTES);
    ptry=dvector(1, NPAR);
    betav=dvector(1, NPAR);
    dp=dvector(1, NPAR);
    oneda=matrix(1,NPAR,1,1);
    alpha=matrix(1,NPAR,1,NPAR);
    covar=matrix(1,NPAR,1,NPAR);
    Qt=dmatrix(1, numem, 1, numem);
    Rt=dmatrix(1, numem, 1, NUMCORTES);
    hm=dmatrix(1, numem, 1, NUMCORTES);
    zm=dmatrix(1, numem, 1, NUMCORTES);
    zmTr=dmatrix(1,NUMCORTES, 1, numem);
    zmTr_zm=dmatrix(1, NUMCORTES, 1, NUMCORTES);
    zmTr_zmInv=dmatrix(1, NUMCORTES, 1, NUMCORTES);
    mcoo_erro=dmatrix(1,NUMCORTES,1,NUMCORTES);
    mcoo_par=dmatrix(1, NPAR, 1, NPAR);
    mhess=dmatrix(1, NPAR, 1, NPAR);
    zmfull=dmatrix(1, numem, 1, NUMCORTES);
    zmfTr=dmatrix(1, NUMCORTES, 1, numem);
    z=f3tensor(1, NPAR, 1, numem, 1, NUMCORTES);
    gp=dvector(1, NPAR);
    gpq=dmatrix(1, NPAR,1,NPAR);
    Wt=f3tensor(1, NPAR, 1, numem,1, NUMCORTES);
    weight_cov=dvector(1, NUMCORTES);

    return;
}

void desallocamem(int numem){
    free_dvector(mcat,1,numem);
    free_dvector(pbar,1,numem);
    free_dvector(Vf,1,numem);

```

```

free_dvector(Sf,1,numem);
free_dvector(Nf,1,numem);
free_dvector(Nbf,1,numem);
free_ivector(nleit,1,numem);
free_ivector(cod_exp,1,numem);
free_dmatrix(timet,1, numem, 1, 130);
free_dmatrix(Temp,1, numem, 1, 130);
free_dvector(tempat,1,numem);
free_dvector(timepat,1,numem);
free_dmatrix(yrend, 1, numem, 1, NUMCORTES);
free_dvector(ptry,1,NPAR);
free_dvector(betav,1,NPAR);
free_dvector(dp,1,NPAR);
free_dmatrix(onedat, 1,NPAR,1,1);
free_dmatrix(alpha,1,NPAR,1,NPAR);
free_dmatrix(covar,1,NPAR,1,NPAR);
free_dmatrix(Qt,1, numem, 1, numem);
free_dmatrix(Rt,1, numem, 1, NUMCORTES);
free_dmatrix(hm,1, numem, 1, NUMCORTES);
free_dmatrix(zn,1, numem, 1, NUMCORTES);
free_dmatrix(zmTr,1,NUMCORTES, 1, numem);
free_dmatrix(zmTr_zn,1, NUMCORTES, 1, NUMCORTES);
free_dmatrix(zmTr_zmInv,1, NUMCORTES, 1, NUMCORTES);
free_dmatrix(zmfull,1, numem, 1, NUMCORTES);
free_dmatrix(zmFTr,1, NUMCORTES, 1, numem);
free_dmatrix(mcov_err,1,NUMCORTES,1,NUMCORTES);
free_dmatrix(mcov_par, 1, NPAR, 1, NPAR);
free_dmatrix(mhess, 1, NPAR, 1, NPAR);
free_f3tensor(z,1,NPAR,1, numem, 1, NUMCORTES);
free_dvector(gp,1, NPAR);
free_dmatrix(gpq,1, NPAR, 1,NPAR);
free_f3tensor(Wt,1, NPAR, 1, numem,1, NUMCORTES);
free_dvector(weight_cov,1,NUMCORTES);

return;
}

```

9.3 Rotinas dos diversos modelos cinéticos de HCC considerados

9.3.1 Esquema A – 3 reações em seqüência, 6 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperat, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4,E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8,k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgdy[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj, onde
    gi=dyi/dx(t)
    double dgdpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // i,1 dgi/dpar(1), onde
    double dgdydpar[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1][NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...
}

```

```

int i, j, k, l, n, o, lind;

if (tempox < (timet[corrida][nleit[corrida]])) {
    hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &tab);
    dTdt = (Temp[corrida][tab+1] - Temp[corrida][tab]) / (timet[corrida][tab+1] -
timet[corrida][tab]);
    temperaturat = Temp[corrida][tab] + (tempox - timet[corrida][tab]) * dTdt;
}
else { // tempo maior que o tabelado...
    temperaturat = Temp[corrida][nleit[corrida]];
}
temperatura = temperaturat; tempk = temperaturat + 273.15;
//auxTrep = 1. / ((Tref - tempk) / (tempk * Tref));
auxTrep = 1. e4 * (1. / tempk - 1. / Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
rcat = mcat[corrida] / 400.;
// Modelo novo:
k1 = par[1]; k2 = par[2]; k3 = par[3];
E1 = pow(par[4] * par[4], .5);
E2 = pow(par[5] * par[5], .5);
E3 = pow(par[6] * par[6], .5);
r1 = exp(k1 - E1 * auxTrep);
r2 = exp(k2 - E2 * auxTrep);
r3 = exp(k3 - E3 * auxTrep);
// "F":
dydx[1] = r3 * yc[2];
dydx[2] = -r3 * yc[2] + r2 * yc[3];
dydx[3] = -r2 * yc[3] + r1 * yc[4];
dydx[4] = -r1 * yc[4];
if (nvar > NUMCORTES) {

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdp[i][l]=0.;

    dgdy[1][2]=r3;;
    dgdy[2][2]=-r3;
    dgdy[2][3]=r2;
    dgdy[3][3]=-r2;
    dgdy[3][4]=r1;
    dgdy[4][4]=-r1;
    dgdp[1][3]=+r3*yc[2];
    dgdp[1][6]=-(par[6]*exp(k3 - E3*auxTrep)*auxTrep/E3)*yc[2];
    dgdp[2][2]=+r2*yc[3];
    dgdp[2][5]=-(par[5]*exp(k2 - E2*auxTrep)*auxTrep/E2)*yc[3];
    dgdp[2][3]=-r3*yc[2];
    dgdp[2][6]=+(par[6]*exp(k3 - E3*auxTrep)*auxTrep/E3)*yc[2];
    dgdp[3][1]=+r1*yc[4];
    dgdp[3][4]=-(par[4]*exp(k1 - E1*auxTrep)*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdp[3][2]=-r2*yc[3];
    dgdp[3][5]=+(par[5]*exp(k2 - E2*auxTrep)*auxTrep/E2)*yc[3];
    dgdp[4][1]=-r1*yc[4];
    dgdp[4][4]=+(par[4]*exp(k1 - E1*auxTrep)*auxTrep/E1)*yc[4];
    l=NUMCORTES;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
        for(j=1; j<=NPAR; j++){
            l+=1; auxl=0.;
            for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdy[i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
            dydp[i][j]=auxl+dgdp[i][j];
            dydx[l]=dydp[i][j];
        }
    }
}

```

```

    }

}

return;
}

```

9.3.2 Esquema B – 3 reações paralelas, 6 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperatur, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgdy[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dy
    double dgdp[ NUMCORTES+1][NPAR+1]; // i,l dgi/dpar(l), onde
    double dgdydpar[ NUMCORTES+1][NUMCORTES+1][NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[ NUMCORTES+1][NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...

    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if (tempox < (timet[corrida][nleit[corrida]])) {
        hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &tab);
        dTdt = (Temp[corrida][tab+1] - Temp[corrida][tab]) / (timet[corrida][tab+1] -
timet[corrida][tab]);
        temperatur = Temp[corrida][tab] + (tempox - timet[corrida][tab]) * dTdt;
    }
    else { // tempo maior que o tabelado...
        temperatur = Temp[corrida][nleit[corrida]];
    }
    temperatura = temperatur; tempk = temperatur + 273.15;
    //auxTrep = 1. / ((Tref - tempk) / (tempk * Tref));
    auxTrep = 1.e4 * (1. / tempk - 1. / Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
    rcat = mcat[corrida] / 400.;
    // Modelo :
    k1 = par[1]; k2 = par[2]; k3 = par[3];
    E1 = pow(par[4] * par[4], .5);
    E2 = pow(par[5] * par[5], .5);
    E3 = pow(par[6] * par[6], .5);
    r1 = exp(k1 - E1 * auxTrep);
    r2 = exp(k2 - E2 * auxTrep);
    r3 = exp(k3 - E3 * auxTrep);

    // "F":
    dydx[1] = +r3 * yc[4];
    dydx[2] = +r2 * yc[4];
    dydx[3] = +r1 * yc[4];
    dydx[4] = (-r1 - r2 - r3) * yc[4];

    if (nvar > NUMCORTES) {
        for (i=1; i <= NUMCORTES; i++) for (j=1; j <= NUMCORTES; j++) dgdy[i][j] = 0.;
        for (i=1; i <= NUMCORTES; i++) for (l=1; l <= NPAR; l++) dgdp[i][l] = 0.;
    }
}

```

```

dgdy[1][4]=r3;
dgdy[2][4]=r2;
dgdy[3][4]=r1;
dgdy[4][4]=-r1-r2-r3;
dgdpar[1][3]=+r3*yc[4];
dgdpar[1][6]=-(par[6]*exp(k3 - E3*auxTrep)*auxTrep/E3)*yc[4];
dgdpar[2][2]=+r2*yc[4];
dgdpar[2][5]=-(par[5]*exp(k2 - E2*auxTrep)*auxTrep/E2)*yc[4];
dgdpar[3][1]=+r1*yc[4];
dgdpar[3][4]=-(par[4]*exp(k1 - E1*auxTrep)*auxTrep/E1)*yc[4];
dgdpar[4][1]=-r1*yc[4];
dgdpar[4][4]=+(par[4]*exp(k1 - E1*auxTrep)*auxTrep/E1)*yc[4];
dgdpar[4][2]=-r2*yc[4];
dgdpar[4][5]=+(par[5]*exp(k2 - E2*auxTrep)*auxTrep/E2)*yc[4];
dgdpar[4][3]=-r3*yc[4];
dgdpar[4][6]=+(par[6]*exp(k3 - E3*auxTrep)*auxTrep/E3)*yc[4];
l=NUMCORTES;
for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for(j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdy[i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
        dydx[l]=dydpar[i][j];
    }
}
return;
}

```

9.3.3 Esquema C – 6 reações paralelas, 12 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperatur, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgdy[ NUMCORTES+1 ][ NUMCORTES+1 ]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // i,l dgi/dpar(l)
    double dgdydpar[ NUMCORTES+1 ][ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // matriz temporaria gradiente...

    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if (tempox < (timet[ corrida ][ nleit[ corrida ] ] )) {
        hunt (timet[ corrida ], nleit[ corrida ], tempox, &stab);
        dTdt = (Temp[ corrida ][ tab+1 ] - Temp[ corrida ][ tab ]) / (timet[ corrida ][ tab+1 ] -
timet[ corrida ][ tab ]);
        temperatur = Temp[ corrida ][ tab ] + (tempox - timet[ corrida ][ tab ]) * dTdt;
    }
    else { // tempo maior que o tabelado...
        temperatur = Temp[ corrida ][ nleit[ corrida ] ];
    }
    temperatura = temperatur; tempk = temperatur + 273.15;
    auxTrep = 1.e4 * (1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
    rcat = mcat[ corrida ] / 400.;

```

```

// Modelo:
k1=par[1]; k2=par[2]; k3=par[3]; // termicas
k4=par[4]; k5=par[5]; k6=par[6]; // cataliticas

E1=pow(par[7]*par[7], .5);
E2=pow(par[8]*par[8], .5);
E3=pow(par[9]*par[9], .5);
E4=pow(par[10]*par[10], .5);
E5=pow(par[11]*par[11], .5);
E6=pow(par[12]*par[12], .5);
r1=exp(k1-E1*auxTrep);
r2=exp(k2-E2*auxTrep);
r3=exp(k3-E3*auxTrep);
r4=rcat*exp(k4-E4*auxTrep);
r5=rcat*exp(k5-E5*auxTrep);
r6=rcat*exp(k6-E6*auxTrep);

//"g":
dydx[1]=+r3*yc[4]+r6*yc[4];
dydx[2]=+r2*yc[4]+r5*yc[4];
dydx[3]=+r1*yc[4]+r4*yc[4];
dydx[4]=(-r1-r2-r3-r4-r5-r6)*yc[4];

if (nvar>NUMCORTES) {

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdp[i][l]=0.;

    dgdy[1][4]=r3+r6;
    dgdy[2][4]=r2+r5;
    dgdy[3][4]=r1+r4;
    dgdy[4][4]=(-r1-r2-r3-r4-r5-r6);

    dgdp[1][3]=+r3*yc[4];
    dgdp[1][9]=- (par[9]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdp[1][6]=+r6*yc[4];
    dgdp[1][12]=- (par[12]*r6*auxTrep/E6)*yc[4];
    dgdp[2][2]=+r2*yc[4];
    dgdp[2][8]=- (par[8]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdp[2][5]=+r5*yc[4];
    dgdp[2][11]=- (par[11]*r5*auxTrep/E5)*yc[4];
    dgdp[3][1]=+r1*yc[4];
    dgdp[3][7]=- (par[7]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdp[3][4]=+r4*yc[4];
    dgdp[3][10]=- (par[10]*r4*auxTrep/E4)*yc[4];
    dgdp[4][1]=-r1*yc[4];
    dgdp[4][7]=+ (par[7]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdp[4][2]=-r2*yc[4];
    dgdp[4][8]=+ (par[8]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdp[4][3]=-r3*yc[4];
    dgdp[4][9]=+ (par[9]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdp[4][4]=-r4*yc[4];
    dgdp[4][10]=+ (par[10]*r4*auxTrep/E4)*yc[4];
    dgdp[4][5]=-r5*yc[4];
    dgdp[4][11]=+ (par[11]*r5*auxTrep/E5)*yc[4];
    dgdp[4][6]=-r6*yc[4];
    dgdp[4][12]=+ (par[12]*r6*auxTrep/E6)*yc[4];

    l=NUMCORTES;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){

```

```

        for(j=1; j<=NPAR; j++){
            l+=1; auxl=0.;
            for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdyl[i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
            dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
            dydx[l]=dydpar[i][j];
        }
    }
}

return;
}

```

9.3.4 Esquema D – 4 reações, 8 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperat, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogyl, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgdyl[ NUMCORTES+1 ][ NUMCORTES+1 ]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // i,l dgi/dpar(l)
    double dgdypar[ NUMCORTES+1 ][ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // matriz temporaria gradiente...

    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if (tempox < (timet[ corrida ][ nleit[ corrida ] ] )) {
        hunt (timet[ corrida ], nleit[ corrida ], tempox, &stab);
        dTdt = (Temp[ corrida ][ tab+1 ] - Temp[ corrida ][ tab ]) / (timet[ corrida ][ tab+1 ] -
timet[ corrida ][ tab ]);
        temperat = Temp[ corrida ][ tab ] + (tempox - timet[ corrida ][ tab ]) * dTdt;
    }
    else { // tempo maior que o tabelado...
        temperat = Temp[ corrida ][ nleit[ corrida ] ];
    }
    temperatura = temperat; tempk = temperat + 273.15;
    auxTrep = 1.e4 * (1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
    rcat = mcat[ corrida ] / 400.;
    // Modelo:
    k1 = par[1]; k2 = par[2]; k3 = par[3]; k4 = par[4];
    E1 = pow(par[5]*par[5], .5);
    E2 = pow(par[6]*par[6], .5);
    E3 = pow(par[7]*par[7], .5);
    E4 = pow(par[8]*par[8], .5);
    r1 = exp(k1 - E1 * auxTrep);
    r2 = exp(k2 - E2 * auxTrep);
    r3 = exp(k3 - E3 * auxTrep);
    r4 = rcat * exp(k4 - E4 * auxTrep);

    // "P":
    dydx[1] += r3 * yc[4];
    dydx[2] += r2 * yc[4];
    dydx[3] += r1 * yc[4];

```

```

dydx[4]=+r4*yc[5]+(-r1-r2-r3)*yc[4];
dydx[5]=-r4*yc[5];

if (nvar>NUMCORTES) {

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdpar[i][l]=0.;

    dgdy[1][4]=r3;
    dgdy[2][4]=r2;
    dgdy[3][4]=r1;
    dgdy[4][4]=-r1-r2-r3;
    dgdy[4][5]=+r4;
    dgdy[5][5]=-r4;

    dgdpar[1][3]=+r3*yc[4];
    dgdpar[1][7]=-(par[7]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdpar[2][2]=+r2*yc[4];
    dgdpar[2][6]=-(par[6]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdpar[3][1]=+r1*yc[4];
    dgdpar[3][5]=-(par[5]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdpar[4][1]=-r1*yc[4];
    dgdpar[4][5]=+(par[5]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdpar[4][2]=-r2*yc[4];
    dgdpar[4][6]=+(par[6]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdpar[4][3]=-r3*yc[4];
    dgdpar[4][7]=+(par[7]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdpar[4][4]=+r4*yc[5];
    dgdpar[4][8]=-(par[8]*r4*auxTrep/E4)*yc[5];
    dgdpar[5][4]=-r4*yc[5];
    dgdpar[5][8]=+(par[8]*r4*auxTrep/E4)*yc[5];
    l=NUMCORTES;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
        for(j=1; j<=NPAR; j++){
            l+=1; auxl=0.;
            for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdy[i][k]*yc[NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
            dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
            dydx[l]=dydpar[i][j];
        }
    }
}
return;
}

```

9.3.5 Esquema E1 – 7 reações, 14 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperat, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgdy[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // i,l dgi/dpar(l)
    double dgdydpar[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1][NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar

```

```

double dydpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...
int i, j, k, l, n, o, lind;

if (tempox < (timet[corrida][nleit[corrida]])) {
    hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &tab);
    dTdt = (Temp[corrida][tab+1] - Temp[corrida][tab]) / (timet[corrida][tab+1] -
timet[corrida][tab]);
    temperaturat = Temp[corrida][tab] + (tempox - timet[corrida][tab]) * dTdt;
}
else { // tempo maior que o tabelado...
    temperaturat = Temp[corrida][nleit[corrida]];
}
temperatura = temperaturat; tempk = temperaturat + 273.15;
auxTrep = 1.e4 * (1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
rcat = mcat[corrida] / 400.;
// Modelo:
k1 = par[1]; k2 = par[2]; k3 = par[3]; k4 = par[4]; k5 = par[5]; k6 = par[6]; k7 = par[7];
E1 = pow(par[8] * par[8], .5);
E2 = pow(par[9] * par[9], .5);
E3 = pow(par[10] * par[10], .5);
E4 = pow(par[11] * par[11], .5);
E5 = pow(par[12] * par[12], .5);
E6 = pow(par[13] * par[13], .5);
E7 = pow(par[14] * par[14], .5);
r1 = exp(k1 - E1 * auxTrep);
r2 = exp(k2 - E2 * auxTrep);
r3 = exp(k3 - E3 * auxTrep);
r4 = exp(k4 - E4 * auxTrep);
r5 = exp(k5 - E5 * auxTrep);
r6 = exp(k6 - E6 * auxTrep);
r7 = rcat * exp(k7 - E7 * auxTrep);

// "F":
dydx[1] = +r3 * yc[4] + r6 * yc[5];
dydx[2] = +r2 * yc[4] + r5 * yc[5];
dydx[3] = +r1 * yc[4] + r4 * yc[5];
dydx[4] = +r7 * yc[5] + (-r1 - r2 - r3) * yc[4];
dydx[5] = -r7 * yc[5] + (-r4 - r5 - r6) * yc[5];

if (nvar > NUMCORTES) {

    for (i=1; i<=NUMCORTES; i++) for (j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for (i=1; i<=NUMCORTES; i++) for (l=1; l<=NPAR; l++) dgdpar[i][l]=0.;

    dgdy[1][4]=r3;
    dgdy[2][4]=r2;
    dgdy[3][4]=r1;
    dgdy[4][4]=-r1-r2-r3;
    dgdy[1][5]=r6;
    dgdy[2][5]=r5;
    dgdy[3][5]=r4;
    dgdy[4][5]=+r7;
    dgdy[5][5]=-r7+(-r4-r5-r6);
    dgdpar[1][3]=+r3 * yc[4];
    dgdpar[1][10]=-(par[10] * r3 * auxTrep / E3) * yc[4];
    dgdpar[1][6]=+r6 * yc[5];
    dgdpar[1][13]=-(par[13] * r6 * auxTrep / E6) * yc[5];
    dgdpar[2][2]=+r2 * yc[4];
    dgdpar[2][9]=-(par[9] * r2 * auxTrep / E2) * yc[4];
}

```

```

dgdpar [2] [5]=+r5*yc [5];
dgdpar [2] [12]=-(par [12]*r5*auxTrep/E5)*yc [5];
dgdpar [3] [1]=+r1*yc [4];
dgdpar [3] [8]=-(par [8]*r1*auxTrep/E1)*yc [4];
dgdpar [3] [4]=+r4*yc [5];
dgdpar [3] [11]=-(par [11]*r4*auxTrep/E4)*yc [5];
dgdpar [4] [1]=+r1*yc [4];
dgdpar [4] [8]=+(par [8]*r1*auxTrep/E1)*yc [4];
dgdpar [4] [2]=+r2*yc [4];
dgdpar [4] [9]=+(par [9]*r2*auxTrep/E2)*yc [4];
dgdpar [4] [3]=+r3*yc [4];
dgdpar [4] [10]=+(par [10]*r3*auxTrep/E3)*yc [4];
dgdpar [4] [7]=+r7*yc [5];
dgdpar [4] [14]=-(par [14]*r7*auxTrep/E7)*yc [5];
dgdpar [5] [4]=+r4*yc [5];
dgdpar [5] [11]=+(par [11]*r4*auxTrep/E4)*yc [5];
dgdpar [5] [5]=+r5*yc [5];
dgdpar [5] [12]=+(par [12]*r5*auxTrep/E5)*yc [5];
dgdpar [5] [6]=+r6*yc [5];
dgdpar [5] [13]=+(par [13]*r6*auxTrep/E6)*yc [5];
dgdpar [5] [7]=+r7*yc [5];
dgdpar [5] [14]=+(par [14]*r7*auxTrep/E7)*yc [5];

l=NUMCORTES;
for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for(j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdpar[i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
        dydx[l]=dydpar[i][j];
    }
}
return;
}

```

9.3.6 Esquema E2 – 7 reações, 10 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperat, tempk;
    double roat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogyl, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double auxl, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgdpar[ NUMCORTES+1][ NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[ NUMCORTES+1][ NPAR+1]; // i,l dgi/dpar(l)
    double dgdypar[ NUMCORTES+1][ NUMCORTES+1][ NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[ NUMCORTES+1][ NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...
    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if (tempox < (timet[ corrida ][ nleit[ corrida ] ] )) {
        hunt(timet[ corrida ], nleit[ corrida ], tempox, &stab);
        dTdt=(Temp[ corrida ][ tab+1]-Temp[ corrida ][ tab ])/(timet[ corrida ][ tab+1]-
timet[ corrida ][ tab ]);
        temperat=Temp[ corrida ][ tab ]+(tempox-timet[ corrida ][ tab ])*dTdt;
    }
}

```

```

else{ // tempo maior que o tabelado...
    temperat=Temp[corrida][nleit[corrida]];
}
temperatura=temperat; tempk=temperat+273.15;
auxTrep=1.e4*(1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
rcat=mcatt[corrida]/400.;
// Modelo:
k1=par[1]; k2=par[2]; k3=par[3]; k4=par[4]; k5=par[5]; k6=par[6]; k7=par[7];
E1=pow(par[8]*par[8], .5);
E2=E1;
E3=E1;
E4=pow(par[9]*par[9], .5);
E5=E4;
E6=E4;
E7=pow(par[10]*par[10], .5);
r1=exp(k1 - E1*auxTrep);
r2=exp(k2 - E2*auxTrep);
r3=exp(k3 - E3*auxTrep);
r4=exp(k4 - E4*auxTrep);
r5=exp(k5 - E5*auxTrep);
r6=exp(k6 - E6*auxTrep);
r7=rcat*exp(k7 - E7*auxTrep);

// "F":
dydx[1]=+r3*yc[4]+r6*yc[5];
dydx[2]=+r2*yc[4]+r5*yc[5];
dydx[3]=+r1*yc[4]+r4*yc[5];
dydx[4]=+r7*yc[5]+(-r1-r2-r3)*yc[4];
dydx[5]=-r7*yc[5]+(-r4-r5-r6)*yc[5];

if (nvar>NUMCORTES) {

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdp[par[i]][l]=0.;

    dgdy[1][4]=r3;
    dgdy[2][4]=r2;
    dgdy[3][4]=r1;
    dgdy[4][4]=-r1-r2-r3;
    dgdy[1][5]=r6;
    dgdy[2][5]=r5;
    dgdy[3][5]=r4;
    dgdy[4][5]=+r7;
    dgdy[5][5]=-r7+(-r4-r5-r6);

    dgdp[1][3]=+r3*yc[4];
    dgdp[1][8]=-(par[8]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdp[1][6]=+r6*yc[5];
    dgdp[1][9]=-(par[9]*r6*auxTrep/E6)*yc[5];
    dgdp[2][2]=+r2*yc[4];
    dgdp[2][8]=-(par[8]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdp[2][5]=+r5*yc[5];
    dgdp[2][9]=-(par[9]*r5*auxTrep/E5)*yc[5];
    dgdp[3][1]=+r1*yc[4];
    dgdp[3][8]=-(par[8]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdp[3][4]=+r4*yc[5];
    dgdp[3][9]=-(par[9]*r4*auxTrep/E4)*yc[5];
    dgdp[4][1]=-r1*yc[4];

```

```

dgdpar [4][8]=+(par[8]*r1*auxTrep/E1)*yc [4];
dgdpar [4][2]=-r2*yc [4];
dgdpar [4][8]+=(par[8]*r2*auxTrep/E2)*yc [4];
dgdpar [4][3]=-r3*yc [4];
dgdpar [4][8]+=(par[8]*r3*auxTrep/E3)*yc [4];
dgdpar [4][7]=+r7*yc [5];
dgdpar [4][10]=- (par[10]*r7*auxTrep/E7)*yc [5];
dgdpar [5][4]=-r4*yc [5];
dgdpar [5][9]=+(par[9]*r4*auxTrep/E4)*yc [5];
dgdpar [5][5]=-r5*yc [5];
dgdpar [5][9]+=(par[9]*r5*auxTrep/E5)*yc [5];
dgdpar [5][6]=-r6*yc [5];
dgdpar [5][9]+=(par[9]*r6*auxTrep/E6)*yc [5];
dgdpar [5][7]=-r7*yc [5];
dgdpar [5][10]=+(par[10]*r7*auxTrep/E7)*yc [5];
l=NUMCORTES;
for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for(j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgd[i][k]*yc [NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar [i][j];
        dydx[l]=dydpar [i][j];
    }
}
return;
}

```

9.3.7 Esquema F – 9 reações, 18 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperatur, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgd[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // i,1 dgi/dpar(1)
    double dgdypar[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1][NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...
    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if(tempox<(timet[corrida][nleit[corrida]])){
        hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &tab);
        dTdt=(Temp[corrida][tab+1]-Temp[corrida][tab])/(timet[corrida][tab+1]-
timet[corrida][tab]);
        temperatur=Temp[corrida][tab]+(tempox-timet[corrida][tab])*dTdt;
    }
    else{ // tempo maior que o tabelado...
        temperatur=Temp[corrida][nleit[corrida]];
    }
    temperatur=Temp[corrida][tab]+(tempox-timet[corrida][tab])*dTdt;
    temperatura=temperatur; tempk=temperatur+273.15;
    auxTrep=1.e4*(1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1

```

```

rcat=mcatt[corrida]/400.;
// Modelo:
k1=par[1]; k2=par[2]; k3=par[3]; k4=par[4]; k5=par[5]; k6=par[6]; k7=par[7];
k8=par[8]; k9=par[9];
E1=pow(par[10]*par[10], .5);
E2=pow(par[11]*par[11], .5);
E3=pow(par[12]*par[12], .5);
E4=pow(par[13]*par[13], .5);
E5=pow(par[14]*par[14], .5);
E6=pow(par[15]*par[15], .5);
E7=pow(par[16]*par[16], .5);
E8=pow(par[17]*par[17], .5);
E9=pow(par[18]*par[18], .5);
r1=exp(k1-E1*auxTrep);
r2=exp(k2-E2*auxTrep);
r3=exp(k3-E3*auxTrep);
r4=exp(k4-E4*auxTrep);
r5=exp(k5-E5*auxTrep);
r6=exp(k6-E6*auxTrep);
r7=exp(k7-E7*auxTrep);
r8=exp(k8-E8*auxTrep);
r9=rcat*exp(k9-E9*auxTrep);

// "F":
dydx[1]=+r3*yc[4]+r6*yc[5] +r8*yc[2];
dydx[2]=+r2*yc[4]+r5*yc[5] -r8*yc[2]+ r7*yc[3];
dydx[3]=+r1*yc[4]+r4*yc[5] -r7*yc[3];
dydx[4]=+r9*yc[5]+(-r1-r2-r3)*yc[4];
dydx[5]=-r9*yc[5]+(-r4-r5-r6)*yc[5];

if (nvar>NUMCORTES) {

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdp[i][l]=0.;

    dgdy[1][2]=r8;
    dgdy[1][4]=r3;
    dgdy[1][5]=r6;
    dgdy[2][2]=-r8;
    dgdy[2][3]=r7;
    dgdy[2][4]=r2;
    dgdy[2][5]=r5;
    dgdy[3][3]=-r7;
    dgdy[3][4]=r1;
    dgdy[3][5]=r4;
    dgdy[4][4]=-r1-r2-r3;
    dgdy[4][5]=+r9;
    dgdy[5][5]=-r9+(-r4-r5-r6);

    dgdp[1][3]=+r3*yc[4];
    dgdp[1][12]=- (par[12]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdp[1][6]=+r6*yc[5];
    dgdp[1][15]=- (par[15]*r6*auxTrep/E6)*yc[5];
    dgdp[1][8]=+r8*yc[2];
    dgdp[1][17]=- (par[17]*r8*auxTrep/E8)*yc[2];
    dgdp[2][2]=+r2*yc[4];
    dgdp[2][11]=- (par[11]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdp[2][5]=+r5*yc[5];
    dgdp[2][14]=- (par[14]*r5*auxTrep/E5)*yc[5];
    dgdp[2][7]=+r7*yc[3];

```

```

dgdpar[2][16]=-(par[16]*r7*auxTrep/E7)*yc[3];
dgdpar[2][8]=-r8*yc[2];
dgdpar[2][17]=(par[17]*r8*auxTrep/E8)*yc[2];
dgdpar[3][1]=+r1*yc[4];
dgdpar[3][10]=-(par[10]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
dgdpar[3][4]=+r4*yc[5];
dgdpar[3][13]=-(par[13]*r4*auxTrep/E4)*yc[5];
dgdpar[3][7]=-r7*yc[3];
dgdpar[3][16]=(par[16]*r7*auxTrep/E7)*yc[3];
dgdpar[4][1]=-r1*yc[4];
dgdpar[4][10]=(par[10]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
dgdpar[4][2]=-r2*yc[4];
dgdpar[4][11]=(par[11]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
dgdpar[4][3]=-r3*yc[4];
dgdpar[4][12]=(par[12]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
dgdpar[4][9]=+r9*yc[5];
dgdpar[4][18]=-(par[18]*r9*auxTrep/E9)*yc[5];
dgdpar[5][4]=-r4*yc[5];
dgdpar[5][13]=(par[13]*r4*auxTrep/E4)*yc[5];
dgdpar[5][5]=-r5*yc[5];
dgdpar[5][14]=(par[14]*r5*auxTrep/E5)*yc[5];
dgdpar[5][6]=-r6*yc[5];
dgdpar[5][15]=(par[15]*r6*auxTrep/E6)*yc[5];
dgdpar[5][9]=-r9*yc[5];
dgdpar[5][18]=(par[18]*r9*auxTrep/E9)*yc[5];

l=NUMCORTES;
for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for(j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgd[i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
        dydx[l]=dydpar[i][j];
    }
}
return;
}

```

9.3.8 Esquema G – 6 reações, 12 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperat, tempk;
    double roat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double auxl, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgd[ NUMCORTES+1 ][ NUMCORTES+1 ]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // i,l dgi/dpar(l)
    double dgdypar[ NUMCORTES+1 ][ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[ NUMCORTES+1 ][ NPAR+1 ]; // matriz temporaria gradiente...
    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if(tempox<(timet[corrida][nleit[corrida]])){
        hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &stab);
    }
}

```

```

    dTdt=(Temp[corrida][tab+1]-Temp[corrida][tab])/(timet[corrida][tab+1]-
timet[corrida][tab]);
    temperatur=Temp[corrida][tab]+(tempox-timet[corrida][tab])*dTdt;
}
else{ // tempo maior que o tabelado...
    temperatur=Temp[corrida][nleit[corrida]];
}
temperatura=temperatur; tempk=temperatur+273.15;
auxTrep=1.e4*(1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
rcat=mcatt[corrida]/400.;
// Modelo:
k1=par[1]; k2=par[2]; k3=par[3]; k4=par[4]; k5=par[5]; k6=par[6];
E1=pow(par[7]*par[7], .5);
E2=pow(par[8]*par[8], .5);
E3=pow(par[9]*par[9], .5);
E4=pow(par[10]*par[10], .5);
E5=pow(par[11]*par[11], .5);
E6=pow(par[12]*par[12], .5);
r1=exp(k1-E1*auxTrep);
r2=exp(k2-E2*auxTrep);
r3=exp(k3-E3*auxTrep);
r4=exp(k4-E4*auxTrep);
r5=exp(k5-E5*auxTrep);
r6=rcat*exp(k6-E6*auxTrep);

// "f":
dydx[1]=+r3*yc[4]+r5*yc[3];
dydx[2]=+r2*yc[4]+r4*yc[3];
dydx[3]=+r1*yc[4]-r4*yc[3]-r5*yc[3];
dydx[4]=+r6*yc[5]+(-r1-r2-r3)*yc[4];
dydx[5]=-r6*yc[5];

if (nvar>NUMCORTES) {

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdp[i][l]=0.;

    dgdy[1][4]=r3;
    dgdy[1][3]=r5;
    dgdy[2][4]=r2;
    dgdy[2][3]=r4;
    dgdy[3][3]=-r4-r5;
    dgdy[3][4]=r1;
    dgdy[4][4]=-r1-r2-r3;
    dgdy[4][5]=+r6;
    dgdy[5][5]=-r6;

    dgdp[1][3]=+r3*yc[4];
    dgdp[1][9]=-(par[9]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdp[1][5]=+r5*yc[3];
    dgdp[1][11]=-(par[11]*r5*auxTrep/E5)*yc[3];
    dgdp[2][2]=+r2*yc[4];
    dgdp[2][8]=-(par[8]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdp[2][4]=+r4*yc[3];
    dgdp[2][10]=-(par[10]*r4*auxTrep/E4)*yc[3];
    dgdp[3][1]=+r1*yc[4];
    dgdp[3][5]=-(par[5]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdp[3][4]=-r4*yc[3];
    dgdp[3][10]=+(par[10]*r4*auxTrep/E4)*yc[3];

```

```

dgdpar [3][5]=-r5*yc [3];
dgdpar [3][11]=+(par[11]*r5*auxTrep/E5)*yc [3];
dgdpar [4][1]=-r1*yc [4];
dgdpar [4][7]=+(par[7]*r1*auxTrep/E1)*yc [4];
dgdpar [4][2]=-r2*yc [4];
dgdpar [4][8]=+(par[8]*r2*auxTrep/E2)*yc [4];
dgdpar [4][3]=-r3*yc [4];
dgdpar [4][9]=+(par[9]*r3*auxTrep/E3)*yc [4];
dgdpar [4][6]=+r6*yc [5];
dgdpar [4][12]=-(par[12]*r6*auxTrep/E6)*yc [5];
dgdpar [5][6]=-r6*yc [5];
dgdpar [5][12]=+(par[12]*r6*auxTrep/E6)*yc [5];
l=NUMCORTES;
for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for(j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdpar[i][k]*yc [NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
        dydx[l]=dydpar[i][j];
    }
}
return;
}

```

9.3.9 Esquema H – 8 reações, 16 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperat, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9,
        auxlogyl, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgy[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // i,1 dgi/dpar(1)
    double dgydpar[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1][NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...
    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if(tempox<(timet[corrida][nleit[corrida]])){
        hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &stab);
        dTdt=(Temp[corrida][tab+1]-Temp[corrida][tab])/(timet[corrida][tab+1]-
timet[corrida][tab]);
        temperat=Temp[corrida][tab]+(tempox-timet[corrida][tab])*dTdt;
    }
    else{ // tempo maior que o tabelado...
        temperat=Temp[corrida][nleit[corrida]];
    }
    temperatura=temperat; tempk=temperat+273.15;
    auxTrep=1.e4*(1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
    rcat=rcat[corrida]/400.;
    // Modelo:
    k1=par[1]; k2=par[2]; k3=par[3]; k4=par[4]; k5=par[5]; k6=par[6]; k7=par[7];
    k8=par[8];
    E1=pow(par[9]*par[9], .5);

```

```

E2=pow(par[10]*par[10], .5);
E3=pow(par[11]*par[11], .5);
E4=pow(par[12]*par[12], .5);
E5=pow(par[13]*par[13], .5);
E6=pow(par[14]*par[14], .5);
E7=pow(par[15]*par[15], .5);
E8=pow(par[16]*par[16], .5);
r1=exp(k1-E1*auxTrep);
r2=exp(k2-E2*auxTrep);
r3=exp(k3-E3*auxTrep);
r4=exp(k4-E4*auxTrep);
r5=exp(k5-E5*auxTrep);
r6=exp(k6-E6*auxTrep);
r7=rcat*exp(k7-E7*auxTrep);
r8=rcat*exp(k8-E8*auxTrep);

//"g"
dydx[1]=+r3*yc[4]+r5*yc[3];
dydx[2]=+r2*yc[4]+r4*yc[3];
dydx[3]=+r1*yc[4]+r8*yc[4]-r4*yc[3]-r5*yc[3];
dydx[4]=+r6*yc[5]+r7*yc[5]+(-r1-r2-r3-r8)*yc[4];
dydx[5]=-r6*yc[5]-r7*yc[5];

if (nvar>NUMCORTES) {
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdpar[i][l]=0.;

    dgdy[1][4]=r3;
    dgdy[1][3]=r5;
    dgdy[2][4]=r2;
    dgdy[2][3]=r4;
    dgdy[3][3]=-r4-r5;
    dgdy[3][4]=r1+r8;
    dgdy[4][4]=-r1-r2-r3-r8;
    dgdy[4][5]=+r6+r7;
    dgdy[5][5]=-r6-r7;

    dgdpar[1][3]=+r3*yc[4];
    dgdpar[1][11]=- (par[11]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdpar[1][5]=+r5*yc[3];
    dgdpar[1][13]=- (par[13]*r5*auxTrep/E5)*yc[3];
    dgdpar[2][2]=+r2*yc[4];
    dgdpar[2][10]=- (par[10]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdpar[2][4]=+r4*yc[3];
    dgdpar[2][12]=- (par[12]*r4*auxTrep/E4)*yc[3];
    dgdpar[3][1]=+r1*yc[4];
    dgdpar[3][9]=- (par[9]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdpar[3][4]=-r4*yc[3];
    dgdpar[3][12]=+ (par[12]*r4*auxTrep/E4)*yc[3];
    dgdpar[3][5]=-r5*yc[3];
    dgdpar[3][13]=+ (par[13]*r5*auxTrep/E5)*yc[3];
    dgdpar[3][8]=+r8*yc[4];
    dgdpar[3][16]=- (par[16]*r8*auxTrep/E8)*yc[4];
    dgdpar[4][1]=-r1*yc[4];
    dgdpar[4][9]=+ (par[9]*r1*auxTrep/E1)*yc[4];
    dgdpar[4][2]=-r2*yc[4];
    dgdpar[4][10]=+ (par[10]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdpar[4][3]=-r3*yc[4];
    dgdpar[4][11]=+ (par[11]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];

```

```

dgdpar[4][6]=+r6*yc[5];
dgdpar[4][14]=-(par[14]*r6*auxTrep/E6)*yc[5];
dgdpar[4][7]=+r7*yc[5];
dgdpar[4][15]=-(par[15]*r7*auxTrep/E7)*yc[5];
dgdpar[4][8]=-r8*yc[4];
dgdpar[4][16]=+(par[16]*r8*auxTrep/E8)*yc[4];
dgdpar[5][6]=-r6*yc[5];
dgdpar[5][14]=+(par[14]*r6*auxTrep/E6)*yc[5];
dgdpar[5][7]=-r7*yc[5];
dgdpar[5][15]=+(par[15]*r7*auxTrep/E7)*yc[5];

l=NUMCORTES;
for(i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for(j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for(k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgd[y][i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
        dydx[l]=dydpar[i][j];
    }
}
return;
}

```

9.3.10 Esquema N – 13 reações, 26 parâmetros

```

void model_derivs(double tempox, double *yc, double *dydx)
{
    double dTdt, temperatur, tempk;
    double rcat;
    double auxTrep, aux, E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9, E10, E11, E12, E13,
        auxlogy1, k1, k2, k3, k4, k5, k6, k7, k8, k9, k10, k11, k12, k13;
    double auxTrep2;
    double r1, r2, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9, r10, r11, r12, r13;
    double aux1, aux2, aux3, aux4, aux5;
    double dgd[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1]; // i,j, 1..NUMCORTES dgi/dyj
    double dgdpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // i,l dgi/dpar(l)
    double dgdypar[NUMCORTES+1][NUMCORTES+1][NPAR+1]; // d(dgi/dyi)/dpar
    double dydpar[NUMCORTES+1][NPAR+1]; // matriz temporaria gradiente...
    int i, j, k, l, n, o, lind;

    if(tempox<(timet[corrida][nleit[corrida]])){
        hunt(timet[corrida], nleit[corrida], tempox, &tab);
        dTdt=(Temp[corrida][tab+1]-Temp[corrida][tab])/(timet[corrida][tab+1]-
timet[corrida][tab]);
        temperatur=Temp[corrida][tab]+(tempox-timet[corrida][tab])*dTdt;
    }
    else{ // tempo maior que o tabelado...
        temperatur=Temp[corrida][nleit[corrida]];
    }
    temperatura=temperatur; tempk=temperatur+273.15;
    auxTrep=1.e4*(1./tempk - 1./Tref); // divide por temperatura de referencia e
escala p/ cerca de 1
    rcat=mcad[corrida]/400.;
    // Modelo:
    k1=par[1]; k2=par[2]; k3=par[3]; k4=par[4]; k5=par[5]; k6=par[6]; k7=par[7];
    k8=par[8]; k9=par[9]; k10=par[10]; k11=par[11]; k12=par[12]; k13=par[13];

```

```

E1=pow(par[14]*par[14], .5);
E2=pow(par[15]*par[15], .5);
E3=pow(par[16]*par[16], .5);
E4=pow(par[17]*par[17], .5);
E5=pow(par[18]*par[18], .5);
E6=pow(par[19]*par[19], .5);
E7=pow(par[20]*par[20], .5);
E8=pow(par[21]*par[21], .5);
E9=pow(par[22]*par[22], .5);
E10=pow(par[23]*par[23], .5);
E11=pow(par[24]*par[24], .5);
E12=pow(par[25]*par[25], .5);
E13=pow(par[26]*par[26], .5);
r1=exp(k1-E1*auxTrep);
r2=exp(k2-E2*auxTrep);
r3=exp(k3-E3*auxTrep);
r4=exp(k4-E4*auxTrep);
r5=exp(k5-E5*auxTrep);
r6=exp(k6-E6*auxTrep);
r7=rcat*exp(k7-E7*auxTrep);
r8=rcat*exp(k8-E8*auxTrep);
r9=exp(k9-E9*auxTrep);
r10=rcat*exp(k10-E10*auxTrep);
r11=rcat*exp(k11-E11*auxTrep);
r12=rcat*exp(k12-E12*auxTrep);
r13=rcat*exp(k13-E13*auxTrep);

//F^n;
dydx[1]=+r3*yc[4]+r5*yc[3]+r11*yc[4];
dydx[2]=(+r2+r10)*yc[4]+(r4+r12)*yc[3];
dydx[3]=(+r1+r8)*yc[4]+(-r4-r5-r12)*yc[3];
dydx[4]=(+r6+r7)*yc[5]+(-r1-r2-r3-r8-r9-r10-r11-r13)*yc[4];
dydx[5]=-r6*yc[5]-r7*yc[5]+(r9+r13)*yc[4];

if (nvar>NUMCORTES) {

    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(j=1; j<=NUMCORTES; j++) dgdy[i][j]=0.;
    for(i=1; i<=NUMCORTES; i++) for(l=1; l<=NPAR; l++) dgdp[par[i]][l]=0.;

    dgdy[1][4]=r3+r11;
    dgdy[1][3]=r5;
    dgdy[2][4]=r2+r10;
    dgdy[2][3]=r4+r12;
    dgdy[3][3]=-r4-r5-r12;
    dgdy[3][4]=r1+r8;
    dgdy[4][4]=-r1-r2-r3-r8-r9-r10-r11-r13;
    dgdy[4][5]=+r6+r7;
    dgdy[5][5]=-r6-r7;
    dgdy[5][4]=+r9+r13;

    dgdp[1][3]=+r3*yc[4];
    dgdp[1][16]=- (par[16]*r3*auxTrep/E3)*yc[4];
    dgdp[1][5]=+r5*yc[3];
    dgdp[1][18]=- (par[18]*r5*auxTrep/E5)*yc[3];
    dgdp[1][11]=+r11*yc[4];
    dgdp[1][24]=- (par[24]*r11*auxTrep/E11)*yc[4];
    dgdp[2][2]=+r2*yc[4];
    dgdp[2][15]=- (par[15]*r2*auxTrep/E2)*yc[4];
    dgdp[2][4]=+r4*yc[3];

```

```

dgdpar [2] [17] = - (par [17] * r4 * auxTrep / E4) * yc [3] ;
dgdpar [2] [10] = + r10 * yc [4] ;
dgdpar [2] [23] = - (par [23] * r10 * auxTrep / E10) * yc [4] ;
dgdpar [2] [12] = + r12 * yc [3] ;
dgdpar [2] [25] = - (par [25] * r12 * auxTrep / E12) * yc [3] ;
dgdpar [3] [1] = + r1 * yc [4] ;
dgdpar [3] [14] = - (par [14] * r1 * auxTrep / E1) * yc [4] ;
dgdpar [3] [4] = - r4 * yc [3] ;
dgdpar [3] [17] = + (par [17] * r4 * auxTrep / E4) * yc [3] ;
dgdpar [3] [5] = - r5 * yc [3] ;
dgdpar [3] [18] = + (par [18] * r5 * auxTrep / E5) * yc [3] ;
dgdpar [3] [8] = + r8 * yc [4] ;
dgdpar [3] [21] = - (par [21] * r8 * auxTrep / E8) * yc [4] ;
dgdpar [3] [12] = - r12 * yc [3] ;
dgdpar [3] [25] = + (par [25] * r12 * auxTrep / E12) * yc [3] ;
dgdpar [4] [1] = - r1 * yc [4] ;
dgdpar [4] [14] = + (par [14] * r1 * auxTrep / E1) * yc [4] ;
dgdpar [4] [2] = - r2 * yc [4] ;
dgdpar [4] [15] = + (par [15] * r2 * auxTrep / E2) * yc [4] ;
dgdpar [4] [3] = - r3 * yc [4] ;
dgdpar [4] [16] = + (par [16] * r3 * auxTrep / E3) * yc [4] ;
dgdpar [4] [6] = + r6 * yc [5] ;
dgdpar [4] [19] = - (par [19] * r6 * auxTrep / E6) * yc [5] ;
dgdpar [4] [7] = + r7 * yc [5] ;
dgdpar [4] [20] = - (par [20] * r7 * auxTrep / E7) * yc [5] ;
dgdpar [4] [8] = - r8 * yc [4] ;
dgdpar [4] [21] = + (par [21] * r8 * auxTrep / E8) * yc [4] ;
dgdpar [4] [9] = - r9 * yc [4] ;
dgdpar [4] [22] = + (par [22] * r9 * auxTrep / E9) * yc [4] ;
dgdpar [4] [10] = - r10 * yc [4] ;
dgdpar [4] [23] = + (par [23] * r10 * auxTrep / E10) * yc [4] ;
dgdpar [4] [11] = - r11 * yc [4] ;
dgdpar [4] [24] = + (par [24] * r11 * auxTrep / E11) * yc [4] ;
dgdpar [4] [13] = - r13 * yc [4] ;
dgdpar [4] [26] = + (par [26] * r13 * auxTrep / E13) * yc [4] ;
dgdpar [5] [6] = - r6 * yc [5] ;
dgdpar [5] [19] = + (par [19] * r6 * auxTrep / E6) * yc [5] ;
dgdpar [5] [7] = - r7 * yc [5] ;
dgdpar [5] [20] = + (par [20] * r7 * auxTrep / E7) * yc [5] ;
dgdpar [5] [9] = + r9 * yc [4] ;
dgdpar [5] [22] = - (par [22] * r9 * auxTrep / E9) * yc [4] ;
dgdpar [5] [13] = + r13 * yc [4] ;
dgdpar [5] [26] = - (par [26] * r13 * auxTrep / E13) * yc [4] ;
l = NUMCORTES;
for (i=1; i<=NUMCORTES; i++){
    for (j=1; j<=NPAR; j++){
        l+=1; auxl=0.;
        for (k=1; k<=NUMCORTES; k++) auxl+=dgdy[i][k]*yc[ NUMCORTES+NPAR*(k-1)+j];
        dydpar[i][j]=auxl+dgdpar[i][j];
        dydx[l]=dydpar[i][j];
    }
}
return;
}

```