



ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM MODELOS DE
HIDROCRAQUEAMENTO DE CINÉTICA CONTÍNUA USANDO O MÉTODO
DE CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Cleber Leonardo Ronqui

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Paulo Laranjeira da Cunha
Lage

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM MODELOS DE
HIDROCRAQUEAMENTO DE CINÉTICA CONTÍNUA USANDO O MÉTODO
DE CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Cleber Leonardo Ronqui

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón, D.Sc.

Dr. Carlos Alberto de Araujo Monteiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

Ronqui, Cleber Leonardo

Estimação de parâmetros em modelos de hidrocraqueamento de cinética contínua usando o método de caracterização adaptativa/Cleber Leonardo Ronqui. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XX, 158 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 137 – 143.

1. hidrocraqueamento. 2. cinética contínua. 3. caracterização adaptativa. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

À minha mãe, Cecília.

Agradecimentos

Agradeço à minha família, em especial a minha mãe Cecília, quem sempre incentivou meus estudos.

A Denise Barcelos, quem me iniciou nos mistérios do HCC, traumatizou com a gloriosa de Donizete e as planilhas de balanço de Jorge Duncan, a quem agradeço todos estes anos aprendizado e convívio na Petrobras.

Agradeço demais a Daniele Rocha, por sua generosidade em partilhar parte de seu desenvolvimento no doutorado, boa vontade e total amparo na programação em linguagem mista.

Ao professor Argimiro, por algumas das melhores cadeiras do PEQ e orientação precisa: na modelagem, métodos de otimização e integração numérica.

Ao professor Paulo, pela boa vontade, paciência e cuidado com cada etapa da solução por quadraturas adaptativas.

Agradeço ainda a todos os membros da banca, por sua disponibilidade e prontidão em atender ao convite.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM MODELOS DE
HIDROCRAQUEAMENTO DE CINÉTICA CONTÍNUA USANDO O MÉTODO
DE CARACTERIZAÇÃO ADAPTATIVA

Cleber Leonardo Ronqui

Fevereiro/2019

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Programa: Engenharia Química

Há mais de vinte anos a cinética contínua foi introduzida na modelagem do processo de hidrocraqueamento. A solução do modelo estabelecida na literatura discretiza as cargas/produtos usando muitos pseudocomponentes, com alto custo computacional, o que dificulta a solução acurada do modelo e a estimação de seus parâmetros. Recentemente, a modelagem da mistura por caracterização adaptativa foi aplicada ao modelo cinético contínuo de hidrocraqueamento e melhorou drasticamente a velocidade da solução. Este trabalho explora o emprego dessa metodologia para a estimação dos parâmetros cinéticos de modelos de hidrocraqueamento. Essa metodologia permitiu determinar o efeito da temperatura sobre os rendimentos do processo, resultando em um modelo linear com 6 parâmetros, capaz de descrever as curvas PEV de produtos nas temperaturas de 390, 410 e 430°C e tempos espaciais 0,4, 0,5, 0,66, 1 e 2 h, com erro máximo inferior a 5% nos rendimentos. Os resultados das estimações mostram convergência dos parâmetros com o aumento do número de pontos de quadratura utilizados na solução e as análises de sensibilidade em torno do ótimo indicam boas chances de se ter encontrado um ótimo global.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PARAMETER ESTIMATION IN HYDROCRACKING CONTINUOUS KINETIC
MODELS USING THE ADAPTIVE CHARACTERIZATION METHOD

Cleber Leonardo Ronqui

February/2019

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Department: Chemical Engineering

Continuous kinetics was introduced in hydrocracking process modelling more than 20 years ago. Model's solution established in literature discretizes feeds/products using lots of pseudocomponents, with high computational costs, which hinders the accurate solution of the model and the estimation of its parameters. Recently, mixture modelling using the adaptive characterization method was applied to hydrocracking continuous kinetic model and drastically improved solution's speed. This work explores the application of this methodology in the kinetics parameter's estimation of hydrocracking models. This methodology allowed the determination of temperature's effect over process yields, resulting in a 6 parameters linear model, able to describe products' TBP curves at temperatures of 390, 410 and 430°C and space times of 0.4, 0.5, 0.66, 1 and 2 h, with maximum yield error lower than 5%. As the number of quadrature points used in solution increase, estimation results show parameter convergence and sensitivity analysis near the solution shows that there is a good chance that the global optimum has been found.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Escopo e objetivos	2
1.3 Organização do texto	3
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Organização da revisão	5
2.2 Caracterização de frações de petróleo	5
2.2.1 A expansão dos conceitos de mistura	7
2.2.2 Pseudocomponentes	8
2.2.3 Caracterização adaptativa	9
2.3 Cinética contínua	11
2.3.1 Reações em misturas contínuas	12
2.4 Hidrocraqueamento	19
2.4.1 A analogia ao processo de fragmentação	21
2.4.2 Modelos cinéticos do hidrocraqueamento	23
2.5 Hidrocraqueamento por agrupamentos contínuos	31
2.5.1 Modelos contínuos com variável conservativa	31
2.5.2 Modelos contínuos com variável não conservativa	35
2.6 Solução do modelo de hidrocraqueamento por discretização uniforme	47
2.6.1 Inicialização do método pelo procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39]	47
2.6.2 Discretização uniforme do modelo	50
2.7 Estimação de parâmetros por regressão não linear	52

3	Metodologia	54
3.1	Modelo cinético para a mistura contínua	54
3.1.1	Modelo 5P	55
3.1.2	Modelo 6P	55
3.2	Métodos dos momentos fechados por quadratura	56
3.3	Solução do modelo cinético contínuo pelo DQMOGeM	58
3.4	Integração da função de distribuição de rendimentos	60
3.4.1	Aplicação a momentos convencionais	61
3.4.2	Aplicação a momentos generalizados	62
3.5	Métodos auxiliares empregados na solução DQMoGeM	63
3.6	Estimação de parâmetros	69
3.6.1	Obtenção do intervalo de confiança dos parâmetros	70
4	Procedimento Numérico	73
4.1	Dados experimentais	73
4.2	Tratamento dos dados experimentais	78
4.3	Definição do intervalo de busca dos parâmetros	79
4.4	Estimações a T fixa - Modelo 5P	79
4.5	Estimações a T variável - Modelo 6P	81
4.6	Análise dos resíduos da estimação	82
5	Resultados	84
5.1	Tratamento dos dados experimentais	84
5.1.1	Suavização das curvas PEV experimentais	84
5.1.2	Curvas de produto de elevada conversão	86
5.1.3	Cálculo dos momentos iniciais das cargas	90
5.2	Definição do intervalo de busca dos parâmetros	92
5.3	Estimações a T fixa - Modelo 5P	93
5.3.1	Resultados das estimacões isotérmicas	93
5.3.2	Identificação dos parâmetros dependentes da temperatura	97
5.4	Estimações a T variável - Modelo 6P	103
5.4.1	Avaliação do impacto do tratamento dos dados experimentais	103
5.4.2	Estimações com resíduos PEV	104
5.4.3	Estimações com resíduos mistos	117
5.4.4	Comparação dos rendimentos em faixas de produto	128
5.4.5	Comparação entre resultados das estimacões	131
5.4.6	Avaliação da capacidade de extrapolação	132

6	Conclusões e sugestões	135
6.1	Conslusões	135
6.2	Sugestões de trabalhos futuros	136
	Referências Bibliográficas	137
A	Integração numérica utilizando quadraturas de Gauss-Christofel	144
A.1	Quadraturas	144
A.2	Quadraturas de Gauss-Christoffel	146
A.3	A geração das regras de quadratura de Gauss-Christoffel	147
A.3.1	Obtenção dos pesos e abscissas da de Gauss-Christoffel	148
B	Algoritmo de Chebyshev modificado	149
C	Determinação das splines cúbicas suavizantes	152
D	Algoritmo de Levenberg-Marquardt	157

Lista de Figuras

2.1	Núcleo estequiométrico proposto por MCCOY e WANG [52] (m_β) e sua aproximação Gaussiana (m_G)	33
2.2	Efeito do parâmetro α	40
2.3	Efeito do parâmetro a_0	40
2.4	Efeito do parâmetro a_1	41
2.5	Efeito do parâmetro δ	41
2.6	Função de distribuição beta (Equação 2.5.40) para diferentes valores de α e β	45
2.7	Função de distribuição do tipo Gaussiana deslocada (Equação 2.5.41) para diferentes α_0	46
5.1	Efeito do parâmetro de suavização S sobre a interpolação por splines da PEV produto $\tau=2h$ $T=450^\circ C$	85
5.2	Distribuição mássica de componentes ($f_w(\theta)$) obtida a partir das PEVs de carga suavizadas com $S = 10$	86
5.3	Efeito do parâmetro de suavização S sobre a distribuição mássica de componentes $f_w(\theta)$ para o produto $\tau = 2h$ e $T = 450^\circ C$	87
5.4	Reconstrução por séries de Fourier generalizadas da PEV produto $\tau = 2h$ e $T = 450^\circ C$ suavizada com $S = 200$	89
5.5	Verificação da estabilidade da reconstrução das PEVS de carga a partir dos momentos calculados com $S=10$	90
5.6	Efeito da temperatura na estimação de k_{max} no modelo isotérmico	98
5.7	Efeito da temperatura na estimação de α no modelo isotérmico	99
5.8	Efeito da temperatura na estimação de a_0 no modelo isotérmico	100
5.9	Efeito da temperatura na estimação de a_1 no modelo isotérmico	101
5.10	Efeito da temperatura na estimação de δ no modelo isotérmico	102
5.11	Análise de sensibilidade para as estimações com resíduos PEV $S=10$	107
5.12	Análise resíduos PEV para as estimações $S_{splines} = 10$	109
5.13	Análise resíduos PEV para as estimações com dados experimentais tratados com $S = 10$	110
5.14	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 2h$	112

5.15	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 1h$	113
5.16	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 0,66h$	114
5.17	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 0,5h$	115
5.18	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 0,4h$	116
5.19	Análise de sensibilidade para as estimações com resíduos mistos e $N = 6$	119
5.20	Análise de sensibilidade para as estimações com resíduos mistos e solução $N=6$	121
5.21	Histograma dos resíduos mistos para a solução $N=6$	122
5.22	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos mistos: resultados $\tau =$ $2h$	124
5.23	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos mistos: resultados $\tau =$ $1h$	125
5.24	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos mistos: resultados $\tau =$ $0,66h$	126
5.25	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos mistos: $\tau = 0,5h$. . .	127
5.26	Resultados estimação Modelo 6P com resíduos mistos: $\tau = 0,4h$. . .	128
5.27	Extrapolações do Modelo 6P para a $T = 450^{\circ}C$	133

Lista de Tabelas

2.1	Relação de modelos de hidrocraqueamento na literatura	24
4.1	Caracterização da carga empregada por EL-KARDY [29]	74
4.2	Rendimentos em hidrocarbonetos gasosos de EL-KARDY [29]	74
4.3	Rendimentos do hidrocraqueamento de fração de gasóleo de vácuo de EL-KARDY [29]	75
4.4	PEV mássica correspondente ao produto $T = 390^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]	76
4.5	PEV mássica correspondente ao produto $T = 430^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]	77
4.6	PEV mássica correspondente ao produto $T = 430^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]	77
4.7	PEV mássica correspondente ao produto $T = 450^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]	78
5.1	Momentos, pesos e abscissas para o produto $t=2h$ e $T=450^{\circ}C$ em função de S	88
5.2	Momentos regulares obtidos dos dados experimentais da carga ($\tau = 0,33 h$) $T = 390^{\circ}C$ e $410^{\circ}C$, usando splines cúbicas suavizadas com $S = 10$	91
5.3	Momentos regulares obtidos dos dados experimentais da carga ($\tau = 0,33 h$) $T = 430^{\circ}C$ e $450^{\circ}C$, usando splines cúbicas suavizadas com $S = 10$	91
5.4	Definição dos limites superiores para as estimações	93
5.5	Resultados estimação modelo isotérmico, para resíduos PEV	95
5.6	Resultados estimação modelo isotérmico, para resíduos mistos	96
5.7	Resultados estimação Modelo6P para F_{obj}^T (resíduos PEV), Dados: $T = 390, 410$ e $430^{\circ}C$, $\tau = 0,4; 0,5; 0,66; 1$ e 2 horas	105
5.8	Resultados estimação Modelo6P para F_{obj}^M (resíduos MISTOS) Dados: $T = 390, 410$ e $430^{\circ}C$, $\tau = 0,4; 0,5; 0,66; 1$ e 2 horas	118
5.9	Rendimentos de produtos das estimações, para $\tau = 2h$ e $1h$	129

5.10 Rendimentos de produtos das estimações, para $\tau = 0,5h$ e $0,4h$	130
5.11 Comparação estimações do Modelo 6P ao de BOOSARI <i>et al.</i> [21] . .	132

Nomenclatura

a	Limite inferior da variável de distribuição da mistura contínua
a_0	Parâmetro a_0 do modelo de hidrocraqueamento contínuo
a_1	Parâmetro a_1 do modelo de hidrocraqueamento contínuo
a_i, b_i, c_i, d_i	Coefficientes das bases splines cúbicas, acompanham os monômios de ordem 0 a 3, respectivamente
b	Limite superior da variável de distribuição da da mistura contínua
C	Concentração molar do <i>lump</i> reacional equivalente à mistura contínua
C_r	Concentração molar do componente r
$c_w(x)$	Concentração mássica do componente de propriedade x
D	Domínio das variáveis de distribuição de carga e produto (w, w')
$D(x)$	Função de distribuição de componentes na variável de distribuição x
$f(t)$	Função genérica na variável t
f_i	Coefficientes de Fourier da expansão em bases funcionais $\{\Phi_i\}_0^1$
F_x	Distribuição acumulada de frações mássicas ($x = w$) ou de concentração molar ($x = c$)
f_x	Distribuição de frações mássicas ($x = w$) ou de concentração molar ($x = c$)
F_{m_i}	Resultado i do modelo
F_{obj}	Função objetivo, somatório dos desvios quadráticos dos resíduos
f_{p_i}	Spline cúbica que interpola os dados experimentais no intervalo i a $i + 1$
F_{w_i}	Fração mássica do <i>Lump</i> i

g_0	Termo de normalização da distribuição de rendimentos da Equação 2.5.41
$g_{i,j}$	Resultado experimental ou numérico i da observação experimental j
h_i	Distância entre as abscissas experimentais $i + 1$ e i
I	Variável de distribuição genérica
$I(f(t))$	Integral da função $f(t)$
I_i	Abscissa i da quadratura
J	Jacobiano da função objetivo, F_{obj}
J_N	Matriz de Jacobi para N pontos de quadratura
$k(x)$	Constante da taxa de craqueamento do componente de propriedade x
K_w	Fator de caracterização de Watson
k_{max}	Constante da taxa de hidrocraqueamento para $\theta = 1$
$l(t)$	Expressão de uma reta genérica
l_i	Polinômio de Lagrange
M	Ordem da aproximação polinomial na reconstrução da distribuição por séries de Fourier generalizadas
m	Ordem da derivada minimizada na aproximação por splines suavizantes
M_r	Massa molar do componente r
N	Número de pontos de quadratura ou de pseudocomponentes
n	Número de pontos empregados na estimação
n_c	Número de componentes na mistura
n_e	Número de experimentos
n_g	Número de resultados experimentais por experimento
n_p	Número de pontos na interpolação por splines
p	Número de parâmetros do modelo
$\mathbf{p}(x_j)$	Autovetor da matriz de Jacobi correspondente ao autovalor x_j

$p(x, X)$	Função de distribuição de rendimentos, fração mássica de x gerada do hidrocraqueamento de X
p_k	Polinômios ortogonais de ordem k
$\mathbf{q}(x_j)$	Autovetor normalizado da matriz de Jacobi correspondente ao autovalor x_j
Q_N	Soma da quadratura de N pontos
$R(\beta)$	Vetor de resíduos da estimação para o conjunto de parâmetros β
r_k	Resíduo k da estimação
R_N	Resto da quadratura de N pontos
r_N	Resto da aproximação polinomial de ordem $n - 1$
s	Função spline ou base spline, no caso de ser acompanhada pelo subscrito i
T	Temperatura de operação
t	Variável genérica
T_r	Temperatura de referência, 390°C
T_s	Temperatura adimensionalizada da Equação cinética de STANGELAND [71]
t_{cpu}	Tempo da primeira etapa de estimação (mais lenta)
$t_{n-p, 1-\alpha/2}$	Valor da distribuição t de Student com $n - p$ graus de liberdade e probabilidade $1 - \alpha/2$
V	Matriz de covariância dos estimadores
$v(x')$	Número médio de partículas geradas pela quebra de uma única partícula (x')
$v(x', x)$	Fração de parafina $A(x)$ que craqueia gerando $A(x')$
V_m	Volume da mistura
V_{jj}	Variância do parâmetro j
w	Variável de distribuição indicando reagente
w'	Variável de distribuição indicando produto
$W(t)$	Função peso da quadratura de Gauss-Christoffel
$w(x', x)$	Fração de olefina $B(x)$ que craqueia gerando $B(x')$

w_i	Peso i da quadratura de Gauss-Christoffel
x	Variável de distribuição da mistura contínua
X_i	Parâmetro genérico i do modelo
x_i	Abcissas da quadratura

Letras Gregas

α	Parâmetro α do modelo de hidrocraqueamento contínuo
α'	Parâmetro da função de distribuição de rendimentos 2.5.40
α_0	Parâmetro da distribuição de rendimentos da Equação 2.5.41
α_k, β_k	Primeiro e segundo coeficientes de recursão da base ortogonal mônica de ordem k
α_s	Parâmetro de ponderação das splines suavizantes, Equação 3.5.1
$\alpha_{r,n}$	Coefficiente estequiométrico da espécie n na reação r
β	Parâmetro da Equação 2.5.35, expoente da relação entre os parâmetros do modelo cinético e a temperatura
β'	Parâmetro da função de distribuição de rendimentos 2.5.40
δ	Parâmetro δ do modelo de hidrocraqueamento contínuo
Δa_i	Diferença entre os coeficientes a_{i+1} e a_i da aproximação por splines
ΔX_i	Representa uma perturbação no parâmetro X_i
δy_i	Desvio padrão assumido para a variável y_i na aproximação por splines suavizantes, Equação 3.5.1
ϵ	Incremento nos autovalores que permite a inversão da hessiana, no algoritmo de Levenberg-Marquardt
η	Número de avaliações da função objetivo na primeira etapa da estimação (mais lenta)
η_0	Parâmetro da equação da taxa proposta na Equação 2.5.38
Γ	Função gama
γ	Ordem das splines, número de monômios nos polinômios definidos por partes

$\kappa(x, t)$	Frequência de fragmentação
$\Lambda(t)$	Medida de Stieltjes, função não decrescente e contínua pela direita
μ_k	Momentos regulares de ordem k
μ_k^ϕ	Momentos generalizados de ordem k
ν	Número de graus de liberdade da estimação, $n - p$
Ω	Matriz diagonal com os pesos dos resíduos da estimação
$\Omega(w, w')$	Núcleo estequiométrico (kernel) da reação em mistura contínua
π_k	Polinômios mônicos ortogonais de ordem k
ψ_N	Polinômio nodal de ordem N
ψ'_N	Derivada primeira do polinômio nodal de ordem N
ρ	Massa específica da mistura
$\rho(x)$	Distribuição de concentração em massa
$\sigma_{k,l}$	Momentos mistos de ordem k e l , Equação B.1.4
τ	Tempo espacial
Θ	θ/θ_i
θ	Temperatura adimensional
θ_i	Abscissa i da quadratura de Gauss-Christoffel
$\xi(w, w')$	Função de distribuição de graus de avanço

Subscritos

c	Indica propriedade em base molar
i	Indica ponto de quadratura ou índice de pseudocomponente
i, j	Índices para resultado i na observação experimental j
j	Indica índice dos momentos
k	Índice dos momentos ou ordem dos polinômios mônicos ortogonais
N	Referente ao número de pontos de quadratura empregado

r Índice do componente na mistura
 w Indica propriedade em base mássica

Sobrescritos

$+$ Indica uma derivada pela direita
 Φ Indica momentos generalizados
exp Resultado experimental
 M Indica o emprego de resíduos mistos
num Resultado numérico
 T Indica o emprego de resíduos PEV

Siglas

DQMOGeM *Direct Quadrature Method of Generalized Moments*
DQMOM *Direct Quadrature Method of Moments*
EDO Equação diferencial ordinária
HCC Hidrocraqueamento
HDN Hidodesnitrogenação
HDS Hidrodessulfurização
HDT Hidrotratamento
LHSV *Liquid hourly space velocity*, velocidade espacial
PD Algoritmo produto diferença
PEV Ponto de ebulição verdadeiro, a 1 atm
PNA Distribuição de parafínicos, naftênicos e aromáticos
QAV Querosene de aviação
QMOM *Quadrature Method of Moments*
SQP *Sequential quadratic programming*, programação quadrática sequencial
TBP Ponto de ebulição verdadeiro (PEV) em português, do inglês *true boiling point*

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O cenário global da indústria de refino não tem sido o mais favorável nas últimas décadas, tanto do ponto de vista da produção quanto do mercado. Na produção, associado a legislações mais restritivas em termos do teor de contaminantes nos derivados, há o aumento da oferta de óleos pesados e com maior teor de contaminantes, cujo processamento é mais difícil. Na destilação, o rendimento desses óleos é menor e há grande geração de resíduos que encontram pouca aplicação direta, sendo a principal a formulação de óleo combustível. Por sua vez, o mercado apresenta aumento da demanda por destilados médios (diesel e querosene) e redução da demanda de óleo combustível, especialmente na Europa onde a legislação ambiental já restringe seu uso industrial [30]. Para o atendimento simultâneo dos requisitos de demanda e qualidade, os refinadores precisam investir em processos de conversão ou promover a seleção de petróleos mais nobres, o que reduz suas margens de refino. O relatório do CONCAWE [24] mostra que os refinadores europeus tem optado pela primeira solução, apontando a ocorrência de desinvestimentos em refinarias com esquema de processo ultrapassados e investimentos seletivos nas tecnologias de coqueamento retardado e hidrocraqueamento de resíduos, que permitem justamente a conversão de parte desse resíduo em destilados médios.

Em termos da qualidade dos produtos, a unidade de hidrocraqueamento apresenta vantagens. Os produtos do coqueamento retardado são instáveis e concentram os contaminantes da carga, em especial o coque propriamente dito, que é o resíduo sólido obtido nesta unidade de processo. Parte da nafta e gasóleos do coque podem entrar na formulação de correntes de diesel, mas exigem o hidrotreatamento severo para remoção dos contaminantes. Por sua vez, os produtos do hidrocraqueamento são altamente hidrogenados, o que lhes confere baixíssimo teor de contaminantes e excelente qualidade da nafta (para aplicações petroquímicas)

e dos destilados médios. O investimento nas unidades de hidrocrackeamento é alto comparado ao no coqueamento retardado, no entanto seu retorno é considerável em vista da seletividade a destilados médios de alta qualidade.

As reações de hidrocrackeamento são exotérmicas e se processam a altas temperaturas e pressões e na presença de H_2 , em reatores de leito fixo empacotado [71]. O controle da temperatura é realizado pela injeção de uma corrente de hidrogênio reciclado do processo e é fundamental pois impacta o perfil de rendimentos da unidade [21]. Pelo custo e complexidade, esses processos passam necessariamente por estudos em planta piloto, onde os catalisadores e condições de processo são definidos, assim como os rendimentos esperados da planta industrial para condições em início de campanha. A unidade de hidrocrackeamento pode ser dividida nas seções de reação, fracionamento e sua integração energética, o projeto da planta industrial integra estas seções em simuladores estacionários e empregam os dados de rendimentos da planta piloto, garantindo que os cortes produzidos efetivamente poderão ser disponibilizados como produtos. Como as unidades podem ser flexíveis com relação aos arranjos, cargas, produtos e catalisadores, modelos cinéticos são essenciais ao desenvolvimento de um projeto equilibrando as seções da unidade.

Dentre as alternativas propostas na literatura, a modelagem cinética contínua se mostra a mais adequada para aplicação na etapa de projeto, onde a disponibilidade de informações experimentais é reduzida, mas é desejável a máxima informação das curvas de destilação e rendimentos dos produtos. No entanto, a metodologia de solução estabelecida possui elevado custo computacional, o que prejudica a estimação dos parâmetros cinéticos do modelo. Estes dois aspectos apresentam oportunidades de melhoria significativas as quais são exploradas nessa dissertação.

1.2 Escopo e objetivos

Nesse trabalho procura-se desenvolver uma metodologia rápida e confiável para estimação de parâmetros cinéticos em modelos de hidrocrackeamento descritos por misturas contínuas. Tal metodologia será aplicada no desenvolvimento de um modelo capaz de descrever os efeitos de temperatura e tempo espacial na conversão e, sobretudo, nos rendimentos do processo. A temperatura de operação afeta o perfil de rendimentos e é essencial para futuros desenvolvimentos na otimização da produção em unidades industriais. Por empregar a descrição por mistura contínua, um objetivo secundário do trabalho é desenvolver um procedimento consistente e reproduzível para a caracterização das cargas e inicialização da solução por quadraturas adaptativas.

A proposta de aplicação do modelo é no projeto e simulação de unidades

industriais. Para isso a metodologia de estimação deve facilitar o tratamento das informações experimentais levantadas em planta piloto e compatibilizá-las com a descrição dos simuladores estacionários de processo. As variáveis de processo escolhidas determinam os rendimentos e o próprio projeto da unidade. Por haver desativação do catalisador, a temperatura de operação influencia no tempo de campanha da unidade, enquanto o tempo espacial determina a relação entre volume dos reatores e sua carga. Essas relações justificam o emprego do modelo desde as etapas conceituais do projeto, quando pode fornecer informações consistentes para as avaliações econômicas.

Como o procedimento de estimação trata os dados experimentais, também pode ser empregado durante seu levantamento, auxiliando na verificação de consistência das corridas e otimização do número de avaliações necessárias para a descrição satisfatória do processo.

1.3 Organização do texto

O trabalho descreve a cinética do hidrocraqueamento para uma mistura contínua e a solução proposta emprega o método de caracterização adaptativa, desenvolvido por LAGE [46] e empregado pela primeira vez em modelos cinéticos (incluindo o modelo cinético linear base usado nesse trabalho) por ROCHA e LAGE [58]. Sobre esta base, a modelagem foi aprimorada através de uma mudança de variável que reduz drasticamente o número de integrações numéricas exigidas na solução direta do problema.

Estimações de parâmetros em condições isotérmicas permitiram avaliar propostas para introdução do efeito da temperatura sobre os rendimentos do processo, levando a um modelo com 6 parâmetros cinéticos. Esta modificação permitiu aumentar consideravelmente o volume de dados tratados a cada estimação, resultando em estimações mais precisas, ou seja, com menor intervalo de confiança nos parâmetros indentificados.

O tratamento sistemático das curvas experimentais para inicializar a solução do modelo usando a caracterização adaptativa da mistura contínua gerou como subproduto um método de discretização em pseudocomponentes analítico-numérico, associando cúbicas suavizantes [20], quadraturas de Gauss Christoffel e séries de Fourier generalizadas [46].

A revisão bibliográfica do Capítulo 2 apresenta os conceitos básicos da cinética contínua, que fundamentam os modelos de hidrocraqueamento descritos por pseudocomponentes ou como misturas contínuas. Estes últimos são descritos em detalhes, incluindo sua solução pela metodologia consolidada na literatura. O Capítulo 3 apresenta a metodologia empregada no presente estudo, iniciando

pela solução do modelo de hidrocraqueamento contínuo usando a caracterização adaptativa [58]. O tratamento das cargas para inicialização do método, a reconstrução das PEVs de produto para a estimação dos parâmetros e a estimação em si são discutidos posteriormente, ainda nesse capítulo, que finaliza com a apresentação de duas propostas cinéticas, para avaliar dados a temperatura fixa (Modelo 5P) ou a diversas temperaturas (Modelo 6P). Os procedimentos numéricos destas etapas é detalhado no capítulo 4, que propõe estimações isotérmicas (com o Modelo 5P) para definir o parâmetro mais influenciado pela temperatura, definindo assim o Modelo 6P. Nas estimações não isotérmicas, são exploradas funções objetivo contendo exclusivamente resíduos na curva PEV ou sua associação a momentos ordinários de ordem inferior. Os resultados destas avaliações são discutidos no Capítulo 5, as conclusões do estudo estabelecidas no Capítulo 6 e as sugestões de trabalhos futuros apresentadas no Capítulo 6.2.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Organização da revisão

A revisão bibliográfica inicia-se com a caracterização experimental das frações de petróleo a partir de ensaios de destilação, discutidos brevemente na Seção 2.2, e as possíveis caracterizações matemáticas das misturas em pseudocomponentes, incluindo a utilização das quadratura de Gauss-Christoffel, o que corresponde à caracterização adaptativa de LAGE [46]. A geração dessas regras de quadratura é apresentado no Apêndice A.

Os conceitos básicos da cinética de misturas contínuas são introduzidos na Seção 2.3 e fornecem as bases para o entendimento das formulações de hidrocraqueamento contínuo, que são introduzidas na Seção 2.4 e detalhadas na Seção 2.5. A discretização uniforme, método popularmente empregado na literatura para resolver o modelo de hidrocraqueamento contínuo é descrita na Seção 2.6.

A solução empregando a caracterização adaptativa surge da aplicação dos momentos à equação de balanço do hidrocraqueamento, seguido de sua discretização empregando as regras de quadratura de Gauss-Christoffel. Esse procedimento é detalhado na Seção 3.3, no capítulo de Metodologia.

2.2 Caracterização de frações de petróleo

As frações pesadas de petróleo podem conter centenas ou milhares de componentes e, de acordo com BECKER *et al.* [15], sua caracterização precisa a nível molecular ainda é um grande desafio analítico. Mesmo para frações leves, em que o número de componentes é menor, como no caso da nafta pesada (com ponto de ebulição entre 80-150°C) são utilizadas técnicas analíticas que fornecem apenas resultados agrupados, com a subdivisão em teores de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos da amostra [75].

Dentre os ensaios de caracterização disponíveis para frações de petróleo, as curvas de destilação muitas vezes representam a informação experimental mais detalhada disponível em uma refinaria sobre uma determinada corrente do processo. Os ensaios são realizados em batelada e há diversos métodos normatizados para sua execução, alguns efetivamente baseados na destilação da amostra, como a ASTM D2892 [11] e ASTM D86 [12], que diferem consideravelmente nos equipamentos, tempo de análise e qualidade dos resultados; outros, como o método ASTM D2887 [10] empregam a cromatografia gasosa e identificam a distribuição de temperaturas de ebulição da amostra.

Dentre esses ensaios, as curvas ASTM D-86 são as mais comumente encontradas nas refinarias pois fazem parte da especificação de produtos da unidade. Sua determinação não requer equipamentos sofisticados ou grandes volumes de amostra; porém a resolução do ensaio é menor, especialmente na descrição dos extremos das curvas de destilação. Os cálculos de engenharia são realizados a partir de dados da curva PEV, produto do ensaio ASTM D-2892 [11], que é um ensaio mais demorado e que requer uma coluna com vários estágios de equilíbrio. Durante sua execução, a temperatura do líquido é mantida abaixo de 310°C para evitar craqueamento da amostra, a obtenção de pontos de ebulição mais elevados ocorre em uma segunda etapa do ensaio, realizada sob pressão reduzida a um nível entre 100 e 2 mmHg. A conversão entre as temperaturas obtidas a baixa pressão e seus pontos de ebulição normais equivalentes (a 1 atm) é realizada através de correlações apresentadas na própria norma ASTM STANDARD D2892 [11]. Também muito empregadas são as correlações para a transformação entre as curvas obtidas por esses ensaios de destilação, apresentadas no capítulo 5 do API Technical Data Book [28].

A incerteza experimental é considerável mesmo na determinação direta da curva PEV através do método ASTM STANDARD D2892 [11]. A norma reporta repetibilidade dos ensaios de 0,6% a 0,9% em massa, já a reprodutibilidade é de 1,3% a 2,0% em massa, respectivamente para as etapas atmosférica e a 10 mmHg de vácuo. Desta forma, além de significativas, as incertezas experimentais são maiores para os pontos de ebulição mais elevados, obtidos na segunda etapa.

Os rendimentos de processos de conversão de derivados de petróleo baseiam-se nesse ensaio: são reportados os rendimentos de produtos definidos por amplas faixas de destilação, obtidos supondo um corte perfeito nas curvas PEV, o que naturalmente não é possível de se obter na prática devido à limitada eficiência de separação das colunas de destilação. Tais cortes perfeitos representam simplesmente uma base de cálculo para as estimativas de rendimento nos cálculos de processamento de petróleo.

Como as curvas PEV registram a distribuição acumulada da temperaturas de ebulição, a diferença entre os percentuais da carga vaporizados entre os limites

de cada faixa de temperatura representam o percentual mássico daquela fração na mistura. Como exemplo, em BOOSARI *et al.* [21] são estipulados os seguintes produtos: gases ($TBP < 39^\circ C$), nafta ($39^\circ C \leq TBP \leq 150^\circ C$), querosene ($150^\circ C \leq TBP \leq 250^\circ C$), diesel ($250^\circ C \leq TBP \leq 380^\circ C$) e gasóleo de vácuo ($TBP > 380^\circ C$).

Na separação real por destilação haverá superposição entre o final da faixa de destilação de um componente mais leve e o início da faixa do componente imediatamente mais pesado. Nas unidades industriais, a redução dessa superposição (*overlap*) implica em custo: maior consumo energético com refluxos ou aumento do custo fixo do projeto com mais pratos de equilíbrio ou altura de recheio nas torres.

Para os cálculos de engenharia, a representação de rendimentos como cortes na PEV é muito útil, pois permite um esboço discreto da curva tomando esses rendimentos acumuladamente. A descrição convencional de misturas de petróleo em simuladores comerciais emprega as curvas PEV experimentais e é realizada de maneira discreta, utilizando o conceito de pseudocomponentes. Os simuladores empregam funções de distribuição para a interpolação dos dados experimentais, usualmente discretizando a curva com base no número de pseudocomponentes escolhido pelo usuário para faixas específicas de temperatura de ebulição ou percentual recuperado.

Recentemente, na modelagem de problemas de termodinâmica contínua, LAGE [46] introduziu a caracterização adaptativa das misturas utilizando quadraturas de Gauss-Christoffel. A técnica mostrou-se muito interessante na aplicação à cinética contínua, possibilitando redução expressiva do tempo computacional [58].

2.2.1 A expansão dos conceitos de mistura

Misturas complexas de difícil caracterização experimental podem ser tratadas por uma abordagem contínua pela introdução de uma propriedade índice x , e definição de cortes $A(x)$ representando componentes cuja propriedade esteja no intervalo $(x, x + dx)$ [6].

A mistura contínua pode ser considerada uma extensão dos conceitos da mistura discreta de n_c componentes e possui **propriedades análogas**. Dessa forma, define-se uma distribuição de massa $f_w(x)$, de tal forma que a massa do componente $A(x')$ no intervalo $x < x' < x + dx$ seja $m(x)dx$. Seja V_m o volume de mistura, define-se a distribuição de concentração em massa $\rho(x) = f_w(x)/V_m$. Por fim, seja $M(x)$ a massa molar associada à espécie $A(x)$, define-se a distribuição de concentração molar $f_c(x) = \frac{1}{V_m} \left(\frac{f_w(x)}{M(x)} \right)$ [4, 58].

2.2.2 Pseudocomponentes

Para contornar o problema da caracterização da mistura em frações de petróleo, os simuladores de processo as representam por um número finito de pseudocomponentes, cada um deles caracterizado por um nome arbitrário, temperatura de ebulição média, densidade (usualmente a 60°F) e massa molar [72]. Os pseudocomponentes são obtidos a partir de cortes estreitos na curva PEV, usando intervalos de temperatura ou de percentual vaporizado fixos, de acordo com a escolha do usuário.

Uma propriedade essencial no processo de caracterização das frações de petróleo e de geração dos pseudocomponentes é o fator K de Watson ou K_w da mistura, expresso pela raiz cúbica de seu ponto de ebulição médio dividido por sua densidade a 60°F [73], que pode ser usado como índice para a parafinicidade da fração [73], representando, assim, características composicionais da fração. No procedimento de geração de pseudocomponentes apresentado por TOVAR *et al.* [73], o ponto de ebulição médio de cada corte é associado a uma densidade pela hipótese do K_w do corte ser o mesmo da fração original. Em termos de propriedades, o par temperatura de ebulição média e densidade é a base da definição dos pseudocomponentes e a própria massa molar é estimada por correlações, assim como todas as demais propriedades necessárias aos cálculos termodinâmicos.

Como o corte em pseudocomponentes é, usualmente, arbitrário, não há garantias de se obter uma boa aproximação da curva PEV experimental. Assim, é essencial uma etapa de verificação da reconstrução da curva a partir dos pseudocomponentes discretos.

A metodologia de solução estabelecida na literatura para o hidrocraqueamento contínuo utiliza uma discretização uniforme, ou seja, a divisão da curva PEV em intervalos iguais da temperatura de ebulição [47]. Esta técnica representa a carga e os possíveis produtos do hidrocraqueamento por um grande conjunto de pseudocomponentes. ELIZALDE *et al.* [32] reportam a escolha de um intervalo de discretização de 5°C para garantir que os resultados de seu modelo tivessem desvios máximos de 5% em massa nos rendimentos de cada fração. Devido ao grande número de componentes empregados, a solução por esse método é custosa. Sua vantagem é que a carga e os produtos reacionais são compatíveis com a descrição dos simuladores estacionários de processo, onde a seção de separação da unidade é simulada.

Cabe observar que a descrição por uma única família de pseudocomponentes não permite explorar outras características composicionais da carga, pois todo componente caracterizado por determinado ponto de ebulição médio apresenta as mesmas características. Para sanar o problema, NARASIMHAN *et al.* [56] introduziram a modelagem com 3 famílias de compostos (parafínicos, naftênicos

ou aromáticos) incluindo um segundo índice, de natureza discreta, representando as famílias dos componentes. Os autores empregaram a taxa cinética de reação como índice para a discretização, o que é pouco prático para a aplicação pois envolve parâmetros do modelo. BECKER *et al.* [14] simplificaram esta abordagem ao manter a temperatura de ebulição média como índice identificando os pseudocomponentes em cada família, garantindo a compatibilidade direta dos resultados da modelagem com a descrição dos simuladores estacionários de processo. Nesse caso, são necessários 3 conjuntos de pseudocomponentes distintos pois apesar de apresentarem a mesma temperatura média de ebulição, os componentes das 3 famílias apresentam outras propriedades físicas distintas (densidade e massa molar).

2.2.3 Caracterização adaptativa

A caracterização adaptativa surge como alternativa para a descrição de misturas contínuas, caracterizadas como funções de distribuição de componentes em relação a uma propriedade de natureza indexativa, que determina cada componente da mistura.

LIU e WONG [48] formalizaram a utilização de quadraturas Gaussianas para a caracterização fixa de misturas contínuas. Eles propuseram uma expansão funcional usando polinômios ortonormais para representar a distribuição de frações molares da mistura contínua na solução do problema de equilíbrio de fases. Os autores verificaram a equivalência de seu procedimento à obtenção de pseudocomponentes discretos utilizando quadraturas de Gauss, um método explorado na termodinâmica contínua desde a década de 80. Apesar da sistematização do método, o trabalho de LIU e WONG [48] não determinava exatamente a escolha da função peso ou família de polinômios mais adequada. Em essência, o procedimento seria uma regra específica para a geração dos pseudocomponentes e suas frações.

LAGE [46] mostrou que a função peso ideal para a quadratura Gaussiana usada na discretização dos problemas da termodinâmica contínua seria a própria função de distribuição de frações molares dos componentes. Além disso, também mostrou que nesse caso qualquer família de polinômios ortonormais poderia ser empregada para aproximar a distribuição, não influenciando no resultado da discretização. O autor mostra que tal escolha de função peso gera uma caracterização adaptativa, ou seja, as massas molares dos pseudocomponentes variam conforme a distribuição varia, sendo obtidas, pelas abscissas da quadratura de Gauss-Christoffel, enquanto que os pesos da quadratura fornecem as frações molares destes pseudocomponentes. Essa quadratura com N pontos é determinada a partir do conhecimento dos $2N$ primeiros momentos da distribuição.

A metodologia de discretização de modelos contínuos por quadratura já era

aplicada em modelos de balanço populacional, consistindo na classe de métodos dos momentos fechados por quadratura. A caracterização adaptativa introduzida por LAGE [46] é bastante conveniente para o fechamento dos sistemas de momentos, permitindo acompanhar as modificações que os processos impõem à distribuição e, assim, atualizar os pesos e abscissas ao longo da solução.

No trabalho de LAGE [46], o método foi aplicado aos processos de misturação e cálculo flash em correntes representadas por misturas contínuas, estabelecendo uma linha de pesquisa desenvolvida pelo autor e aprimorada ao longo dos anos tanto do ponto de vista de acurácia quanto de sua aplicabilidade. SANTOS [62] obteve melhora da acurácia da solução por quadratura ao resolver problemas de balanço populacional usando momentos generalizados para calcular a quadratura através do algoritmo modificado de Chebyshev, que é mais robusto que o método PD usado por LAGE [46].

Posteriormente, RODRIGUES [59] e SILVA *et al.* [67] aplicaram a caracterização adaptativa na modelagem da destilação em misturas contínuas, com o cálculo sequencial dos estágios de equilíbrio, trabalho que foi aprimorado por CHIRALLA [25] na implementação da solução das equações MESH, usualmente empregadas em simuladores de processos para colunas de destilação. O trabalho de CHIRALLA [25] também avaliou a robustez dos algoritmos para cômputo da quadratura de Gauss-Christoffel e confirmou a melhor performance dos algoritmos baseados em momentos generalizados, observada no trabalho de SANTOS [62].

Outra aplicação da caracterização adaptativa a processos físicos é o trabalho de JATOBA [41], no qual foi avaliada a transferência de massa no escoamento de misturas semicontínuas, reforçando a aplicabilidade do método para o caso do componente contínuo ser representado por uma função de distribuição discreta.

As aplicações da caracterização adaptativa nos trabalhos de LAGE [46], RODRIGUES [59], JATOBA [41] e CHIRALLA [25] apresentam em comum a massa molar como a variável de distribuição que caracteriza os componentes da mistura contínua. Os resultados experimentais empregados nesses trabalhos são cromatografias, em que o teor de cada componente da mistura é identificado. Tal caracterização experimental é adequada a séries homólogas de hidrocarbonetos, mas não às frações pesadas de petróleo.

ROCHA e LAGE [58] aplicaram a caracterização adaptativa à cinética das misturas contínuas e utilizaram a temperatura de ebulição como variável de distribuição, uma escolha mais apropriada à representação das frações pesadas de petróleo.

Há uma diferença importante de interpretação dos resultados experimentais nos dois casos. As cromatografias apresentam informação direta da distribuição dos componentes de forma detalhada. Já as curvas PEV registram a distribuição

acumulada em cerca de 10 pontos discretos específicos (notáveis). Assim, é essencial dispor de um tratamento numérico da informação experimental que permita a obtenção da distribuição de componentes equivalente à curva PEV, já que é essa a informação empregada na caracterização adaptativa. Tal procedimento deve garantir a obtenção de uma distribuição estritamente positiva, que é a restrição para a obtenção de pesos e abscissas consistentes [60].

Na análise de ROCHA e LAGE [58] do hidrocraqueamento, a mistura reacional contínua foi descrita a partir do acompanhamento no tempo espacial dos pesos e abscissas da quadratura, o que corresponde à aplicação do método direto dos momentos fechado por quadratura, DQMOM. A compatibilização dos resultados do modelo com a informação experimental foi realizada a partir da reconstrução da distribuição por séries de Fourier generalizadas, procedimento descrito por LAGE [46]. Mesmo com a inclusão dessa etapa, ROCHA e LAGE [58] mostraram que a solução do modelo de hidrocraqueamento contínuo por quadraturas adaptativas reduziu em 600 vezes o tempo computacional da solução estabelecida na literatura, empregando pseudocomponentes fixos. Como a velocidade da solução é essencial na etapa da estimação dos parâmetros do modelo cinético, essa é a caracterização/solução adotada no presente trabalho.

2.3 Cinética contínua

A sistematização da descrição contínua de misturas reacionais é atribuída ao trabalho de ARIS e GAVALAS [4], que abordou aspectos da formulação, solução e estimação dos parâmetros cinéticos para um contínuo de reações lineares. A solução definitiva do problema foi desenvolvida em ARIS [5] em 1968.

Verificou-se, posteriormente, que a abordagem utilizada não seria adequada às cinéticas não lineares, cuja descrição só alcançou avanços significativos no final dos anos 80, com os trabalhos de ARIS e ASTARITA [7], ARIS [6], ASTARITA [8], CHOU e HO [26, 27].

Foi apenas na metade da década de 90, com o trabalho de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], que a descrição contínua da mistura reacional foi aplicada satisfatoriamente ao processo de hidrocraqueamento, principal interesse deste trabalho.

A seguir, são apresentados alguns aspectos da teoria cinética de misturas contínuas e sua aplicação no desenvolvimento de modelos de cinética contínua ou por agrupamentos contínuos (*continuous lumping*).

2.3.1 Reações em misturas contínuas

A descrição desenvolvida por ARIS e GAVALAS [4] representa as reações em mistura contínua como variações de uma distribuição de concentração molar ao longo do tempo. A reatividade da mistura contínua pode ser introduzida por analogia à de uma mistura discreta. Seja $\alpha_{r,n}$ o coeficiente estequiométrico da espécie n na reação r , as reações químicas discretas estarão descritas corretamente se satisfizerem o balanço material da Equação 2.3.1 [4].

$$\sum_{n=1}^N \alpha_{r,n} M_n = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, R) \quad (2.3.1)$$

O caso mais simples é o de um único contínuo de reações de mesma natureza ($R = 1$ do caso discreto), onde os componentes diferem entre si pela propriedade índice $x \in [a, b]$.

Para auxiliar na varredura de todas as possibilidades do índice representar reagentes ou produtos no caso contínuo, ARIS e GAVALAS [4] introduziram um par de variáveis mudas (w, w') e seu domínio D . O coeficiente de distribuição estequiométrica $\alpha(w, w', x)$ estabelece a estequiometria das reações, permitindo escrever o balanço de massa da mistura contínua pela Equação 2.3.2 [4]:

$$\int_a^b \alpha(w, w', x) M(x) dx = 0 \quad (w, w') \subset D \quad (2.3.2)$$

Na prática, o coeficiente de distribuição estequiométrica corresponde a uma combinação de funções delta de Dirac multiplicadas por coeficientes estequiométricos, que se combinam com uma função de distribuição de graus de avanço $\xi(w, w')$, também definida no domínio D , que introduz o aspecto da seletividade e permite escrever a variação da concentração molar do componente de índice x através da Equação 2.3.3 [4], que é a base para aplicação da cinética contínua a diversas propostas estequiométricas. Nessas propostas as variável w e w' apresentam interpretações variadas.

$$\Delta f_c(x) = \int \int_D \alpha(w, w', x) \xi(w, w') dw dw' \quad (2.3.3)$$

O caso mais simples apresentado por ARIS e GAVALAS [4] é o de uma reação monomolecular, representada na Equação 2.3.4

$$A(w) - A(w') = 0 \quad (a \leq w < w' \leq b) \quad (2.3.4)$$

Um exemplo típico deste tipo de reação seria a de isomerização. Nesse caso em particular, o índice que define os compostos não pode ser uma propriedade

conservativa (como por exemplo o número de átomos de carbono ou massa molar), pois não haveria distinção entre reagente e produto nesse caso. Um índice não conservativo (como temperatura de ebulição, por exemplo) pode ser utilizado, de forma que o par (w, w') caracterize adequadamente o reagente de temperatura de ebulição w' e o produto, com temperatura de ebulição w . A função de distribuição estequiométrica para o exemplo da Equação 2.3.4, é apresentada na Equação 2.3.5.

$$\alpha(w, w', x) = \delta(x - w) - \delta(x - w') \quad (2.3.5)$$

Aplicando a Equação 2.3.5 na Equação 2.3.3, o balanço material para a reação representada pela Equação 2.3.4 pode ser escrito pela Equação 2.3.6.

$$\Delta f_c(x) = \int_a^b \{\xi(x, w')dw' - \xi(w, x)dw\} \quad (2.3.6)$$

ARIS e GAVALAS [4] também propõe a aplicação desse formalismo ao contínuo de reações de craqueamento, especificamente para a mistura caracterizada por uma propriedade conservativa, na qual a reação pode ser representada pela Equação 2.3.7.

$$A(w) + A(w') - A(w + w') = 0 \quad (a \leq w \leq w' \leq w + w' \leq b) \quad (2.3.7)$$

A função de distribuição estequiométrica equivalente à reação 2.3.7 é apresentada na Equação 2.3.8. Quando essa expressão é aplicada à Equação 2.3.3 e as propriedades de integração da função Delta são utilizadas, obtém-se a variação da distribuição de concentração molar para o craqueamento, apresentada na Equação 2.3.9.

$$\alpha(w, w', x) = \delta(x - w) + \delta(x - w') - \delta(x - w - w') \quad (2.3.8)$$

$$\Delta f_c(x) = \int_a^b \{\xi(x, w')dw' + \xi(w, x)dw - \xi(w, x - w)dw\} \quad (2.3.9)$$

A função de distribuição de graus de avanço $\xi(w, w')$ é composta por um termo de taxa de reação global e uma distribuição $\Omega(w, w')$ que ARIS e GAVALAS [4] chamam de núcleo estequiométrico ou (*kernel*) da reação, que efetivamente fica responsável pela distribuição dos rendimentos nos produtos. Essa decomposição é apresentada na Equação 2.3.10

$$\xi(w, x) = k(x)\Omega(w, x) \quad (2.3.10)$$

Os artigos que empregam a cinética contínua normalmente não detalham a função

de distribuição estequiométrica, apresentando os balanços após a integração da Equação 2.3.3 em uma das variáveis mudas. Nessa descrição passam a empregar apenas um par de variáveis (x, x') , como no exemplo do craqueamento térmico de uma mistura de parafinas $A(x)$ e olefinas $B(x)$, apresentado no próprio trabalho de ARIS e GAVALAS [4], cuja estequiometria é proposta na Equação 2.3.11.

$$\begin{aligned} A(x) &\rightarrow A(x') + B(x - x') \\ B(x) &\rightarrow B(x') + B(x - x') \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Essa proposta cinética parece simples mas inclui uma conversão entre famílias que não é algo tão trivial, pois deve ser considerada na normalização da distribuição de rendimentos, de forma a garantir o balanço de massa do modelo. Mesmo modelos sofisticados de hidrocraqueamento, como o de BECKER *et al.* [14], craqueamento e conversão entre as famílias são tratados de forma separada, de forma que o craqueamento só gere elementos dentro da mesma família de compostos, justamente para facilitar a normalização das funções de distribuição de rendimentos.

ARIS e GAVALAS [4] apresentam o balanço de massa para a proposta estequiométrica da Equação 2.3.11 nas Equações 2.3.12 e 2.3.13.

$$\frac{d}{dt}f_c(x, t) = -k(x)f_c(x, t) + \int_x^b k(x')v(x, x')f_c(x', t)dx' \quad (2.3.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}f_q(x, t) &= -\lambda(x)f_q(x, t) + \int_x^b \lambda(x')w(x, x')f_q(x', t)dx' \\ &+ \int_x^b k(x')v(x' - x, x')f_c(x', t)dx' \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Para as parafinas $A(x)$, $f_c(x)$ é a distribuição de concentração, $k(x)$ é a constante da taxa de craqueamento global e $v(x', x)$ é a fração de $A(x)$ que craqueia em $A(x')$. Já para as olefinas $B(x)$, $f_q(x)$ é a distribuição de concentração, $\lambda(x)$ é a constante da taxa de craqueamento global e $w(x', x)$ é a fração de $B(x)$ que craqueia para $B(x')$ [4]. $v(x', x)$ e $w(x', x)$ são dois núcleos estequiométricos que ARIS e GAVALAS [4] introduz com condições de normalização distintas, conforme a Equação 2.3.14.

$$\int_0^x v(x', x)dx' = 1, \quad \int_0^x w(x', x)dx' = 2 \quad (2.3.14)$$

A justificativa dessa diferença é a simetria que existe no caso do craqueamento gerar dois elementos na mesma família, o que nesta proposta estequiométrica ocorre para as olefinas, $B(x)$. A normalização do núcleo é essencialmente a única diferença entre os equacionamentos de ARIS e GAVALAS [4] e o do processo de fragmentação binária apresentado por MCCOY e WANG [52], aplicável tanto à quebra de partículas como de moléculas. Como esse último utiliza funções de distribuição

de rendimentos normalizadas, surge um fator multiplicativo 2 no termo integral de geração. Quando o hidrocraqueamento é representado por uma distribuição molar e o núcleo de MCCOY e WANG [52] é empregado, como nos trabalhos de BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13], BECKER *et al.* [15] e ELIZALDE e ANCHEYTA [31]), o fator 2 aparece explicitamente no termo de geração do equacionamento. Já nos trabalhos de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] e BECKER *et al.* [16], como a mistura é representada por uma distribuição de concentração mássica, é empregada uma distribuição de rendimentos com normalização 1.

O terceiro termo do lado direito da Equação 2.3.13 merece alguma atenção, pois representa um termo de conversão entre as famílias, ou seja, a geração de olefinas $B(x)$ a partir das parafinas. Isto exige a mudança de índices da reação na Equação 2.3.11, pois as olefinas geradas ali são $B(x - x')$. A alteração é apresentada na Equação 2.3.15

$$A(x') \rightarrow A(x' - x) + B(x) \quad (2.3.15)$$

Com a Equação 2.3.15 fica mais claro que a contribuição das parafinas $A(x')$ na geração de olefinas $B(x)$ deve ser escrita como $\int_x^b k(x')v(x' - x, x')f_c(x', t)dx'$, que é exatamente a forma apresentada na Equação 2.3.13.

Outro ponto que merece nota é que os termos de consumo $-k(x)f_c(x)$ e $-\lambda(x)f_q(x)$ são apresentados com a constante da taxa integrada a partir de sua definição formal pela Equação 2.3.3. Um exemplo é apresentado na Equação 2.3.16.

$$-\int_a^b \xi(w, x)dw = -\int_a^b k(w, x)f_c(x)dw = -f_c(x) \int_a^b k(w, x)dw = -f_c(x)k(x) \quad (2.3.16)$$

As formulações de BROWARZIK e KEHLEN [22], BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13] e BECKER *et al.* [15] para o hidrocraqueamento trazem o termo de consumo apresentado explicitamente na forma integral. LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] opta pela separação do *kernel* em constante da taxa global de craqueamento e função de distribuição de rendimentos, conforme a equação 2.3.17, o que facilita a aplicação do modelo.

$$k(w, x) = k(x)\Omega(w, x) \quad (2.3.17)$$

Os exemplos mostram que é possível utilizar o formalismo desenvolvido por ARIS e GAVALAS [4] para esclarecer a origem de equações de balanço dos modelos contínuos, que às vezes são apresentados nos artigos da literatura sem grandes detalhes, especialmente quando tratam de uma cinética já bem estabelecida.

O objetivo dessa seção foi apresentar a formulação das equações do balanço de

massa das misturas contínuas para propostas estequiométricas arbitrárias, usando o formalismo desenvolvido por ARIS e GAVALAS [4]. Em seguida são discutidos detalhes da aplicação da abordagem, desenvolvendo a metodologia de *lumping* contínuo propriamente dita.

Reações lineares

Toda a descrição da cinética de misturas contínuas apresentada por ARIS e GAVALAS [4] trata o comportamento temporal de funções de distribuição de concentração molar dos componentes.

Para misturas complexas, as informações experimentais geralmente têm a forma de uma distribuição cumulativa, como é o caso de uma curva de destilação ou ensaio cromatográfico. A compatibilização do modelo cinético com os dados experimentais pode ser obtida de duas formas: discretizando a informação experimental ou integrando a distribuição no modelo. A abordagem desenvolvida por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] para o modelos de hidrocraqueamento contínuo discretiza a curva experimental em pseudocomponente, enquanto na teoria de reações em misturas contínuas de ARIS e GAVALAS [4], as equações do balanço molar são integradas, dando origem ao conceito de *lump* reacional.

O problema da obtenção de um componente único que represente a mistura reacional partindo de uma cinética intrínseca arbitrária é chamado de **problema direto** na teoria cinética das misturas contínuas [7]. Este componente equivalente é chamado de *alias* [6] ou *lump* [9]. O termo *lump* é mais comum na literatura por também ser usado para se referir à abordagem de utilizar alguns pseudocomponentes para reproduzir certas propriedades específicas de uma mistura [7].

Para reações onde a cinética fundamental não é tão bem estabelecida, define-se o **problema reverso**: a partir de resultados experimentais mensuráveis, obter a cinética fundamental que os justifique [7].

O problema direto foi resolvido por ARIS [5] para o contínuo de reações lineares utilizando como índice da mistura a própria constante da taxa, x . Sua proposta de balanço para a reação $A(x) \rightarrow B(x)$ em um reator batelada é apresentada na Equação 2.3.18. A formulação é equivalente à do reator empistonado, se o tempo t for substituído pelo tempo espacial τ [7].

$$-\frac{df_c(x,t)}{dt} = x f_c(x,t) \quad (2.3.18)$$

A integração direta da função de distribuição de concentração é possível nesse caso e leva à Equação 2.3.19, em que $f_c(x, 0)$ é a distribuição de concentração molar inicial dos componentes na mistura [7].

$$f_c(x, t) = f_c(x, 0)e^{-xt} \quad (2.3.19)$$

A concentração molar do *lump* equivalente à mistura contínua, C , obtido pela integração da distribuição de concentração no intervalo $[0, \infty)$, é definida de acordo com a Equação 2.3.20 [7].

$$C(t) = \int_0^{\infty} f_c(x, 0)e^{-xt} dx \quad (2.3.20)$$

Os trabalhos de ARIS e ASTARITA [7] e ARIS [6] sugerem a utilização da função gamma (com um parâmetro, α) como distribuição inicial, para facilitar a obtenção de alguns resultados analíticos. A substituição permite, por exemplo, obter a equação da taxa de reação da concentração do *lump* através da Equação 2.3.21 [7].

$$\frac{d}{dt}C(t) = -C^{(\alpha+1)/\alpha} \quad (2.3.21)$$

Ficou demonstrado que, para a distribuição inicial gamma, a ordem de reação do *lump* $C(t)$ pode ser superior à da cinética fundamental adotada, originalmente linear.

HO e ARIS [40] expandem o resultado e afirmam que a Equação 2.3.20 poderia representar a reação do *lump* com qualquer ordem de reação entre 1 e 2, dependendo da distribuição inicial $f_c(x, 0)$. Para o caso de haver espécies pouco reativas ou para uma carga com distribuição inicial exponencial, a ordem global seria 2. A ordem global 2 é justamente a que melhor correlaciona dados do craqueamento térmico [6], que é reconhecida como uma reação de cinética intrínseca de primeira ordem, tratando-se de uma observação experimental importante para comprovar a validade dessa abordagem.

O modelo cinético linear discutido apresenta apenas o termo de desaparecimento dos componentes, o que não é suficiente para a descrição adequada do processo de hidrocraqueamento, pois os produtos formados precisam ser quantificados. O modelo cinético de hidrocraqueamento de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] exige a introdução de conceitos da cinética contínua em reações não lineares, introduzidos a seguir.

Reações não lineares

Uma preocupação elementar da teoria das reações em mistura contínua é o atendimento ao chamado **SCI** “single component identity”, uma exigência de que a abordagem contínua se reduza à cinética de um único componente se a mistura for pura [6]. Segundo ARIS e ASTARITA [7], o requisito seria tão fundamental que tornaria inaceitável qualquer análise em que esse não fosse atendido.

HO e ARIS [40] mostraram que o SCI não é atendido na extensão direta da Equação 2.3.18 para reações de ordem superior. O problema fica evidente quando se tenta substituir o componente discreto $f_c(k, t)dk$ em uma reação de ordem arbitrária n , como a apresentada na Equação 2.3.22

$$-\frac{df_c(x, t)dk}{dt} = x (f_c(x, t)dk)^n \quad (2.3.22)$$

A Equação 2.3.22 só tem sentido para $n = 1$, quando os termos dk se cancelam[9].

ASTARITA e OCONE [9] chamaram o problema de **paradoxo SCI** e atribuíram sua causa à imposição de cinéticas independentes para as reações na mistura, o que seria muito restritivo para os casos não lineares. Sem essa restrição os autores afirmam que sempre seria possível satisfazer ao SCI, através de uma técnica de *lumping* apropriada.

Há três propostas para permitir a extensão da cinética contínua para o caso não linear: ASTARITA e OCONE [9] propõem uma cinética cooperativa; ARIS [6] propõe a introdução de dois índices na descrição da mistura e CHOU e HO [26] uma mudança de variável. A **mudança de variável** proposta por CHOU e HO [26] é o método mais simples de garantir o atendimento ao SCI, e efetivamente o único que já foi utilizado na modelagem de reações de hidrocraqueamento.

O objetivo de CHOU e HO [26] era buscar uma forma de transformar um somatório de concentrações discretas C_i em uma integral de uma distribuição de concentração $f_c(k)$ sobre as reatividades k . Para isso introduziram a função de distribuição de componentes $D(k)$, de forma que $f_c(k, t) = c(k, t)D(k)$, e assim a concentração total de componentes pode ser escrita através da Equação 2.3.23

$$C(t) = \int_0^{\infty} c(k, t)D(k)dk \quad (2.3.23)$$

CHOU e HO [26] reportam algumas interpretações para a função $D(k)$. Matematicamente $D(k)$ poderia ser entendida como o Jacobiano da transformação entre o domínio discreto i e o contínuo k . Fisicamente, $D(k)dk$ representa o número de espécies com constante da taxa cinética entre k e $k + dk$, e dessa forma, deve apresentar a condição de normalização da Equação 2.3.24.

$$\int_0^{\infty} D(k)dk = N \quad (2.3.24)$$

em que N é o número de componentes considerado na mistura, que é função da técnica de solução empregada nos modelos.

Se o sistema de reações apresenta apenas uma espécie, $D(k)$ se torna a função delta de Dirac e assim a concentração do *lump* da Equação 2.3.23 se reduz à do componente único, graças à propriedade da função delta, de acordo com a Equação

2.3.25.[26]

$$C(t) = \int_0^{\infty} \delta(k - k^*)c(k, t)dk = c(k^*, t) \quad (2.3.25)$$

A derivada da Equação 2.3.23 no tempo é a base para a demonstração de que o método de CHOU e HO [26] atende ao SCI para qualquer proposta cinética fundamental. A Equação é apresentada na Equação 2.3.26.

$$\frac{dC(t)}{dt} = \int_0^{\infty} D(k) \frac{dc(k, t)}{dt} dk \quad (2.3.26)$$

Basta substituir a cinética fundamental na Equação 2.3.26 e utilizar o resultado da Equação 2.3.25, para verificar que as propostas cinéticas atendem ao SCI. Para a reação de ordem n , isto é demonstrado na Equação 2.3.27.

$$\begin{aligned} \frac{dC(t)}{dt} &= - \int_0^{\infty} \delta(k - k^*)k[c(k, t)]^n dk \\ \frac{dc(k^*, t)}{dt} &= -k^*[c(k^*, t)]^n \end{aligned} \quad (2.3.27)$$

CHOU e HO [27] aplicam seu método às cinéticas controladas pela adsorção e de segunda ordem, com a obtenção de soluções assintóticas para tempos de reação elevados ou gerais para o caso em que $D(k)$ e $c(k, 0)$ seriam distribuições gamma, o que é uma hipótese um tanto forte para aplicações práticas.

LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] aplicaram a mudança de variável proposta por CHOU e HO [26] ao termo de geração do balanço de massa do hidrocraqueamento com base em temperatura, levando à Equação 2.3.28.

$$\frac{dc(k)}{dt} = -k c(k) + \int_x^{\infty} p(k, K) K c(K, t) D(K) dK \quad (2.3.28)$$

Como reagentes e produtos devem ser diferentes no modelo de hidrocraqueamento, a análise do SCI não faz sentido nesse caso.

A interpretação da função de distribuição de componentes $D(k)$ como o jacobiano da mudança de variável de distribuição é o resultado mais importante dessa seção. Este resultado foi utilizado por ROCHA e LAGE [58] para reescrever o modelo cinético de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] usando a variável natural do processo, que é a temperatura de ebulição adimensional θ , a variável contínua usada para descrever os modelos avaliados nesse trabalho.

2.4 Hidrocraqueamento

Frações pesadas de petróleo contém compostos de alta massa molecular, temperatura de ebulição e relação carbono/hidrogênio.

O objetivo dos processos de conversão dessas frações é reduzir a relação carbono hidrogênio dos produtos. Com base nesse objetivo é possível classificar duas grandes rotas tecnológicas que são os processos de rejeição de carbono e de adição de hidrogênio [30]. Exemplos de processo de rejeição de carbono são o craqueamento catalítico e o coqueamento retardado. São processos endotérmicos, nos quais o carbono concentra-se em um subproduto pesado enquanto componentes leves instáveis são retirados na fase vapor. O hidrocraqueamento por sua vez é um processo de incorporação de hidrogênio que envolve a quebra e hidrogenação das moléculas pesadas, gerando produtos mais leves e estáveis.

É um processo mais caro que os baseados na rejeição de carbono, mas que apresenta certas vantagens como o rendimento direcionado a produtos líquidos. Pode gerar destilados médios de excelente qualidade ou nafta petroquímica, dependendo do sistema catalítico empregado.

Altas pressões, temperaturas e atmosfera rica em hidrogênio requerem metalurgia especial e como os catalisadores sofrem desativação, são necessários grandes volumes de reator para promover um tempo de campanha razoável para o processo, que se desenvolve em reatores verticais do tipo *trickle-bed* com carga e hidrogênio em fluxo concorrente.

Como as reações são muito exotérmicas, os reatores são divididos em leitos, com *quenches* intermediários de hidrogênio. O hidrogênio circula em grande excesso em relação ao consumo químico dos reatores, de forma a proteger o catalisador, evitando elevações bruscas de temperatura que podem ser catastróficas para o processo.

As cargas do hidrocraqueamento passam por uma etapa prévia de hidrotreatamento severo, para remoção dos contaminantes (S e N); metais e silício são fixados em partículas de alta porosidade, maiores que as de catalisador e que compõem leitos de guarda no topo dos reatores de HCC.

O reator de hidrocraqueamento fica em série com o do hidrotreatamento e não costuma haver amostragem entre os dois, pois o fluido é perigoso: há elevada concentração de H_2S , alta pressão e temperatura.

A etapa de hidrotreatamento pode ser simulada com os contaminantes concentrados em *lumps* individuais [76], ou distribuídos entre os componentes da carga [15, 31].

ELIZALDE e ANCHEYTA [31] efetuaram a modelagem conjunta das reações de hidrotreatamento e hidrocraqueamento ocorrendo paralelamente, mas não é essa a abordagem majoritária. Mais comum é que as reações de hidrocraqueamento sejam modeladas isoladamente, considerando que a carga já é um produto isento de contaminantes através da alteração da base de cálculo.

Na sequência dessa seção apresenta-se a analogia entre os processos de hidrocraqueamento e fragmentação. É com base nessa analogia que se propõe

a solução do modelo de hidrocraqueamento utilizando métodos tipicamente empregados na solução de equações do balanço populacional.

2.4.1 A analogia ao processo de fragmentação

Quando STANGELAND [71] desenvolveu seu modelo de hidrocraqueamento baseado em pseudocomponentes, verificou que suas equações eram idênticas às do processo de cominuição/moagem de partículas.

Posteriormente, LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] dividiu os modelos de hidrocraqueamento com cinética contínua em dois grupos, com base em sua origem: os modelos baseados na analogia ao processo de cominuição e os oriundos do processo de fragmentação binária. Todos esses processos podem ser descritos matematicamente pelas equações do balanço populacional cuja literatura apresenta diversos métodos de solução pouco explorados nos modelos de hidrocraqueamento.

As equações de balanço populacional descrevem a formação e o desaparecimento das partículas em um sistema [57], de uma forma bastante abrangente, por meio de equações integro-diferenciais. As partículas que compõem a população são caracterizadas por uma propriedade que pode ter natureza discreta ou contínua. RAMKRISHNA [57] afirma que as propriedades contínuas são mais comuns por permitirem tratar de problemas cujo caráter discreto seja variável ou indefinido. As frações de petróleo são um exemplo dessa caracterização contínua, na qual a variável é a temperatura normal de ebulição.

Para misturas mais simples, como a de alcanos lineares, técnicas cromatográficas permitem caracterizar a mistura pelo número de átomos de carbono [22]. Nesse caso a propriedade índice que caracteriza os componentes da mistura tem natureza discreta e que se assume conservativa no processo de craqueamento: o número de átomos de carbono da molécula mãe é igual à soma do número de átomos de carbono das moléculas filhas.

A cinética de fragmentação é descrita por funções de distribuição de frequência $f(\mathbf{x}, t, \mathbf{r})$ [52], que podem ser tratadas como densidades numéricas ou molares, já que a relação entre as mesmas se dá pela constante de Avogadro. O vetor \mathbf{x} representa as coordenadas internas da partícula (sua identidade), enquanto \mathbf{r} representa suas coordenadas externas ou espaciais.

No caso unidimensional, para a região diferencial $[x + dx]$, a concentração numérica das espécies caracterizadas pela propriedade x é $f(x)dx$. Integrando-se esse termo sobre todo o domínio de x , tem-se a concentração total em número ou mol por unidade de volume [52]. Essa mesma definição de componente na mistura contínua é utilizada por ARIS e GAVALAS [4] ao tratar da cinética/termodinâmica contínua.

A aplicação específica do balanço populacional para a fragmentação depende da descrição dos termos de geração e consumo das partículas. O termo de consumo é imediato, se a partícula de propriedade x se fragmenta com taxa específica $\kappa(x, t)$, a fração dessa partícula que se fragmenta por unidade de tempo é $\kappa(x, t)f(x, t)$ [57]. A função $\kappa(x, t)$ é chamada de **frequência de fragmentação**, tem dimensão de tempo^{-1} e traz implícita a natureza instantânea do processo de quebra[57].

A caracterização do **termo fonte** do balanço populacional depende de mais algumas definições, são elas [57]:

- $v(x')$: número médio de partículas geradas pela quebra de uma única partícula caracterizada por (x') ; cujo valor mínimo é 2 [57];
- $P(x|x')$: função de densidade de probabilidade da quebra de uma partícula (x') gerar a partícula (x) , que é distribuída continuamente pelo espaço de estados da partícula [57].

Até o momento não foram impostas restrições sobre a natureza dos estados \mathbf{x} , que descrevem as propriedades das partículas/entidades que se alteram no processo, o que torna a descrição geral para processos de fragmentação de partículas ou craqueamento de moléculas, dependendo da definição específica dos termos $P(x|x')$ e $v(x')$.

Com estas definições, o balanço populacional para a fragmentação é apresentado na Equação 2.4.1[57].

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\kappa(x) f(x, t) + \int_x^{\infty} v(x') \kappa(x') P(x|x') f(x', t) dx' \quad (2.4.1)$$

Apenas com variações na nomenclatura esta equação também é apresentada em MCCOY e WANG [52], BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13] e ELIZALDE e ANCHEYTA [31].

Na literatura quando se refere ao processo de fragmentação binária, é usual a utilização de uma propriedade que seja conservada no processo, normalmente associada ao tamanho da partícula/molécula.

Se a distribuição de concentração é molar e a variável usada para caracterizar a mistura for a massa molar, a massa total da população, por unidade de volume, é dada por μ_1 , que é o momento de ordem 1 de acordo com a Equação 2.4.2 [57].

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} x f(x) dx \quad (2.4.2)$$

RAMKRISHNA [57] mostrou que a aplicação do momento de ordem 1 na Equação 2.4.1 permite verificar que μ_1 é constante, atendendo à restrição do balanço

de massa.

Para o hidrocraqueamento, a descrição em termos da distribuição mássica de componentes é mais interessante e, nesse caso, associado a um índice adimensional, tem-se a conservação do momento de ordem 0 como restrição do balanço material. Há duas propostas viáveis de apresentar esta descrição: BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13] mantiveram a base molar da descrição da cinética contínua e propuseram a conversão a partir da massa molar dos compostos, já BECKER *et al.* [16] e LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] propuseram diretamente funções equivalentes às da cinética contínua para uma base mássica, de forma arbitrária. Nesse sentido, o modelo de hidrocraqueamento de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] é efetivamente uma **analogia ao processo de fragmentação binária**, como reportado pelos autores.

A estratégia de solução das equações da fragmentação de interesse nesse trabalho origina-se da aplicação do operador de momentos às equações do balanço. A transformação origina uma série de métodos que se distinguem pelas condições de fechamento utilizadas para o fechamento do sistema obtido.

Uma dessas opções é o fechamento por quadratura, chamado método dos momentos fechados por quadratura ou QMOM, descrito na Seção 3.2

A seguir são introduzidos os diversos modelos de hidrocraqueamento avaliados na literatura, cobrindo desde os primeiros modelos discretos por *lumps* até os modelos de hidrocraqueamento contínuo com três famílias de compostos.

2.4.2 Modelos cinéticos do hidrocraqueamento

As cargas do hidrocraqueamento passam por um hidrotreatamento (HDT) severo para remoção de metais, enxofre e nitrogênio, que são venenos para os catalisadores do processo [16]. Há catalisadores com funções específicas para a promover as reações de hidrodesmetalização, hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação. No caso de metais e silício, na realidade são utilizados leitos de guarda que fixam estes contaminantes nos poros de partículas retentoras especiais, impedindo que eles entrem em contato com os leitos com o catalisador de hidrocraqueamento propriamente dito.

Para o reator de hidrocraqueamento em si, não restam especificações rígidas a atender com relação a contaminantes, apenas um compromisso entre a segurança do processo e um perfil de rendimentos desejado, que pode ser influenciado por aspectos sazonais do mercado ou limitações dos equipamentos da Seção de fracionamento da unidade.

Os modelos cinéticos para predição desses perfis de rendimento são essenciais para o projeto e otimização de novas unidades. Pelo grande excesso de hidrogênio

na mistura reacional, a reação de hidrocraqueamento é tradicionalmente considerada como pseudo-homogênea e de primeira ordem [55] e esta é a característica comum a todos os modelos apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Relação de modelos de hidrocraqueamento na literatura

Itens	Ref.	Método	Variável*	Parâmetros	Dados	Origem**
1	[2]	5 <i>Lumps</i>	-	14	14	PP
2	[61]	6 <i>Lumps</i>	-	30	10	IND
3	[33]	5 <i>Lumps</i>	-	29	27	PP
4	[71]	Pseudos	θ	4	-	-
5	[55]	23 pseudos	θ	3	1	IND
6	[18]	58 pseudos	θ	12	1	IND
7	[76]	21 pseudos	θ	10	10	IND
8	[13]	Pseudos	nC / θ	1	-	-
9	[22]	<i>C. lumping</i> , 1 família	M	1	-	-
10	[47]	<i>C. lumping</i> , 1 família	k	5		LIT
11	[32]	<i>C. lumping</i> , 1 família	k	5		LIT
12	[44]	<i>C. lumping</i> , 1 família	k	5	3	PP
13	[21]	<i>C. lumping</i> , 1 família	k	6	6	LIT
14	[66]	<i>C. lumping</i> , 1 família	k	10	4	-
15	[43]	<i>C. lumping</i> , 1 família	nC / θ	4	-	-
16	[16]	<i>C. lumping</i> , 1 família	θ	12	52	PP
17	[15]	<i>C. lumping</i> , 3 famílias	θ ,PNA	46	52	PP
18	[14]	<i>C. lumping</i> , 3 famílias	θ ,PNA	28	15	PP

*Variável de distribuição da mistura contínua: θ (TBP adimensional), nC (número de átomos de carbono), PNA (índice representando as famílias de parafínicos, naftênicos e aromáticos)

**Origem dados: PP (planta piloto), IND (industrial), LIT (literatura)

ANCHEYTA *et al.* [3] classificam os modelos de hidrocraqueamento pela forma que descrevem a mistura reacional: modelos baseados na técnica de agrupamento ou *lumping*, modelos baseados em misturas contínuas e os modelos de agrupamento baseados em *lumping* orientados pela estrutura química e cinética de eventos simples.

Na técnica de agrupamento ou *lumping*, a mistura é particionada em classes equivalentes, chamadas *lumps* que são assumidas como entidades independentes [3]. Essa categoria agrega os componentes descritos como faixas de destilação amplas e os baseados em pseudocomponentes. Na Tabela 2.1 eles são tratados genericamente por **modelos discretos**.

A modelagem por “*continuous lumping*” se baseia na cinética de misturas contínuas, onde os componentes são identificados por propriedades como temperatura de ebulição ou massa molar. Todo o equacionamento destes modelos emprega funções contínuas.

Os modelos baseados na cinética de eventos simples e *lumping* orientado pelas

estruturas químicas procuram descrever a mistura reacional a nível molecular, propondo famílias de compostos e grandes malhas reacionais.

Nas aplicações de engenharia, como projeto e otimização, a informação experimental básica para a descrição das correntes de petróleo são as curvas de destilação, provenientes de ensaios normatizados de destilação em batelada em que se registra a fração mássica acumulada de destilado para determinada temperatura de ebulição. Esses resultados são interpolados por funções de distribuição de probabilidade e reportados nos pontos notáveis (a 0, 10, 30, 50, 70, 90 e 100% da massa vaporizada)[70]. As modelagens discretas e por *continuous lumping* tratam diretamente com essa informação.

Complementando a caracterização, é possível dispor de informações cromatográficas para determinadas faixas de destilação de produto, que fornecem a % de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos presentes em determinada faixa de destilação. Estas são usadas em modelos mais sofisticados do tipo *continuous lumping*, que consideram três famílias de compostos (parafínicos, naftênicos e aromáticos), como em BECKER *et al.* [14, 15] e NARASIMHAN *et al.* [56].

Como as condições do processo envolvem altas temperaturas e pressões, além de metalurgia especial por conta da presença de hidrogênio, a obtenção de dados experimentais em planta piloto é onerosa, o que incentiva o desenvolvimento de modelos com poucos parâmetros cinéticos mas que mantêm uma resolução aceitável na descrição dos produtos. Este definitivamente não é o caso dos modelos mais simples de hidrocraqueamento, que empregam *lumps* e malhas reacionais fixas, apresentados nos itens 1 a 3 da Tabela 2.1. Com a introdução dos modelos baseados em pseudocomponentes (itens 4 a 7 da Tabela 2.1) houve redução considerável do número de parâmetros cinéticos e melhora na capacidade de descrever os produtos do processo. A relação entre resolução por número de parâmetros cinéticos atinge seu ápice na aplicação a frações de petróleo para os modelos baseados em *continuous lumping* com 5 parâmetros cinéticos (itens 10 a 12) que, no entanto, não permitem avaliar o impacto de cargas distintas sobre um mesmo sistema catalítico. É esta ampliação de escopo a responsável pelo aumento do número de parâmetros nos modelos de hidrocraqueamento com 3 famílias de compostos, desenvolvidos recentemente por pesquisadores ligados ao Instituto Francês de Petróleo (itens 17 e 18 da Tabela 2.1). Esses modelos permitem, até certo ponto, considerar o aspecto da natureza da carga na modelagem.

Na sequência dessa Seção são apresentadas diversas estratégias de modelagem do hidrocraqueamento em ordem crescente de complexidade da descrição da mistura.

Modelos com componentes discretos

Os modelos cinéticos mais simples de HCC agrupam os compostos em amplas faixas de destilação de produto (gases, nafta, diesel, etc...), considerando-as componentes independentes e propondo malhas reacionais arbitrárias para sua conversão.

Essa abordagem cinética aplicada a frações de petróleo é chamada de modelagem por *lumps* [72]. ANCHEYTA *et al.* [3] classifica esses modelos como **modelos discretos baseados em amplas faixas de ebulição**. São exemplos dessa abordagem os modelos desenvolvidos em ALMEIDA e GUIRARDELLO [2], SADIGHI *et al.* [61] e ESMAEEL *et al.* [33].

A revisão de ANCHEYTA *et al.* [3] traz um levantamento de algumas malhas reacionais de publicações entre os anos 1969 a 2004, mostrando que, em um período de mais de 30 anos, o número de componentes na malha reacional aumentou muito pouco. Isto não está relacionado ao tempo computacional para solução do modelo, mas ao custo da obtenção dos dados experimentais para a identificação de seus parâmetros.

Uma peculiaridade desse tipo de modelagem é a possibilidade de identificar características físico-químicas nos compostos, desde que as mesmas possam ser devidamente aferidas experimentalmente. No trabalho de ALMEIDA e GUIRARDELLO [2], os autores utilizaram o resíduo de carbono Conradson para definir duas classes distintas de carga e, assim, considerar uma espécie mais refratária.

Outra possibilidade é verificar efeitos das condições de processo nas alteração das rotas reacionais viáveis. ESMAEEL *et al.* [33] avaliaram estas rotas em função da pressão de operação do processo.

Esses dois últimos trabalhos, utilizaram 5 componentes nos modelos e aproximadamente 20 parâmetros cinéticos. Cada componente apresenta cerca de 4 parâmetros, que foram estimados a partir de 14 [2] e 27 [33] conjuntos de observações experimentais, contendo rendimentos de cada um dos componentes.

A descrição cinética é muito simples, utilizando sistemas de equações diferenciais lineares, o que confere facilidade para implementação e boa velocidade de solução.

Mas há dois problemas que limitam a aplicação prática da técnica: o número de parâmetros cinéticos aumenta significativamente com o número de compostos na malha e as propriedades dos produtos são fixas, independem da conversão.

A necessidade de muito dados experimentais e baixa qualidade dos resultados tornam esse tipo de modelagem pouco adequada.

Modelos com pseudocomponentes

Um refinamento maior da temperatura de ebulição da mistura foi proposto por STANGELAND [71], que desenvolveu um **modelo baseado em pseudocomponentes**. Os mesmos elementos da cinética de mistura contínua estão presentes nesses modelos, mas a função de distribuição de rendimentos ou núcleo estequiométrico, é definida e normalizada na forma discreta.

A diferença essencial desse modelo com relação aos modelos baseados em ampla faixa de destilação é que a estequiometria possui uma regra fixa, independente do número de pseudocomponentes utilizado. A proposta se vale da analogia ao processo de cominuição, que é modelado por equações do balanço populacional aplicadas ao processo de fragmentação pura/moagem. Com base em informações de craqueamento de compostos modelo, STANGELAND [71], propôs funções semi-empíricas para a constante da taxa e para a distribuição de rendimentos. Essas expressões permitem descrever o modelo de hidrocraqueamento **com um mínimo de 3 parâmetros**, para qualquer que seja o número de pseudocomponentes desejado.

Como no caso da modelagem por componentes discretos, a caracterização é fixa, mas a resolução melhora sensivelmente devido ao aumento do número de pseudocomponentes, que podem ser agrupados, gerando as informações de rendimento para faixas de produtos ou esboços um tanto limitados das curvas de destilação.

O modelo é aplicado por ZHOU *et al.* [76], BHUTANI *et al.* [18] e MOHANTY *et al.* [55], com intervalos de temperatura variando entre 10 a 25°C. A concentração inicial nas cargas nesse modelo é discreta e pode ser obtida diretamente da curva de destilação, através de interpolação.

Modelos de agrupamento contínuo

Um refinamento ainda melhor da descrição da mistura pode ser obtido usando os **modelos de agrupamento contínuo ou *continuous lumping***, principal interesse deste trabalho. Esses utilizam as definições da cinética de misturas contínuas, apresentadas na Seção 2.3.1, para identificar os componentes através de uma variável de distribuição, que é uma propriedade como a temperatura de ebulição, número de átomos de carbono, massa molar ou constante da taxa da reação [47].

São definições básicas desses modelos as funções contínuas para distribuição de rendimentos ou núcleo estequiométrico $\Omega(x, x')$ e para a constante da taxa $k(x)$, que são elementos da cinética de misturas contínuas formalizada por ARIS e GAVALAS [4]. no qual uma mistura é descrita por uma distribuição de concentração molar.

Para a fragmentação binária, seguindo uma cinética linear, o comportamento no tempo da distribuição de concentração molar tem a forma da Equação 2.4.3.

$$\frac{d}{dt}f_c(x, t) = -k(x)f_c(x, t) + 2 \int_x^b k(x')\Omega(x, x')f_c(x', t)dx' \quad (2.4.3)$$

Todos os modelos cinéticos por *continuous lumping* apresentados na Tabela 2.1 compartilham deste equacionamento básico, variando na propriedade usada como variável de distribuição, natureza da distribuição de concentração e tipo de fragmentação considerado (binária ou múltipla).

Os trabalhos clássicos da modelagem reacional de misturas contínuas (como [4] e [7]) utilizavam a constante da taxa como variável de distribuição, o que facilitava a obtenção de soluções analíticas para os modelos em alguns casos muito particulares. Para frações de petróleo não existe o apelo da solução analítica do modelo e o mais natural seria escolher a propriedade de acordo com a caracterização experimental disponível para as correntes do processo.

Isto foi feito por BROWARZIK e KEHLEN [22], que utilizaram a massa molar como variável no hidrocraqueamento de uma mistura de alcanos lineares, caracterizada por cromatografia. Nesse caso, a constante da taxa deve ser conhecida como função da massa molar, mas os autores foram além, propondo uma Equação para o produto da constante da taxa e núcleo estequiométrico, $k(x)\Omega(x', x)$, para a qual dispunham de solução analítica no trabalho de ZIFF [77], e havia observações de trabalhos anteriores que indicavam a aplicabilidade daquela aproximação para o núcleo.

Para as frações pesadas de petróleo, a temperatura de ebulição seria a variável de distribuição natural. Porém, em seu trabalho clássico da modelagem de hidrocraqueamento por **continuous lumping**, LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] propuseram a mudança dessa variável para a constante da taxa da reação de hidrocraqueamento k , alegando que dessa forma o modelo poderia incorporar cinéticas de ordem superior, e por isso os autores incorporaram a função de distribuição de componentes $D(k)$ de CHOU e HO [26] em seu modelo. LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] propuseram uma gaussiana assimétrica para a distribuição de rendimentos e uma lei de potência para a relação entre a constante da taxa de reação e a temperatura de ebulição normalizada, θ , com um total de apenas 5 parâmetros cinéticos a estimar, mas que exige uma solução numérica do problema.

O modelo foi aplicado da forma como concebido em ELIZALDE *et al.* [32], SILDIR *et al.* [66], LABABIDI e ALHUMAIDAN [44] e BOOSARI *et al.* [21]. Como observado na Tabela 2.1, apenas BOOSARI *et al.* [21] apresentam um número considerável de conjuntos experimentais na estimação do modelo. De fato, como a

estimação é não linear e considera a minimização dos desvios entre as previsões de cortes da PEV de produto em gases, nafta, querosene, diesel e resíduo, não há maiores preocupações com o número de ensaios experimentais.

BECKER *et al.* [16] questionaram a mudança da variável natural θ para a constante da taxa da reação, reportando que não haveria vantagem imediata desse tratamento, mas sem dar maiores detalhes de sua análise. Seu modelo cinético mantém o índice temperatura de ebulição normalizada e, por isto, pode ser considerado como uma abordagem alternativa à modelagem de hidrocraqueamento de frações de petróleo por *continuous lumping*.

Dentre os modelos de hidrocraqueamento, a abordagem por *continuous lumping* com uma família de compostos é a que permite obter a máxima resolução do perfil de rendimentos com mínimo número de parâmetros cinéticos, o que a torna a mais interessante para a aplicação proposta nesse trabalho.

Dos 6 trabalhos utilizando a abordagem apresentados na Tabela 2.1, apenas 2 [14, 21] se preocuparam em utilizar um número de conjuntos de dados experimentais igual ou maior ao número de parâmetros do modelo. É através da determinação do intervalo de confiança dos parâmetros que se tem um indicativo da necessidade de ampliar o número de conjuntos experimentais empregados na estimação. Esta determinação dos intervalos de confiança dos parâmetros só é apresentada no trabalho de BOOSARI *et al.* [21].

Na busca de estimativas mais precisas, o aumento do volume de dados experimentais empregado na estimação deve ser balanceado pela otimização da solução, caso contrário o tempo computacional do procedimento se torna inviável. Nesse sentido, é benéfico o emprego da variável de distribuição θ ao invés da constante da taxa, k , proposto por BECKER *et al.* [16]. Dessa forma, a distribuição inicial é obtida uma única vez na estimação, já que independe dos parâmetros do modelo.

Modelos de agrupamento contínuo com divisão PNA

Todas as descrições apresentadas até aqui limitam-se à predição do rendimento e curva de destilação dos produtos para determinada carga e sistema catalítico específicos. Porém, há modificações que permitem ampliar as informações obtidas nos modelos de agrupamentos contínuos, expandindo sua aplicabilidade para cargas distintas.

Como muitas propriedades de frações de petróleo estão associadas à sua composição em termos de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos (PNA), NARASIMHAN *et al.* [56] propuseram a extensão do modelo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] para 3 famílias de compostos.

Na proposta estequiométrica de NARASIMHAN *et al.* [56], os autores

apresentam a possibilidade do craqueamento na família de aromáticos gerar aromáticos, naftênicos e parafínicos, o que traz complicações para a normalização da distribuição de rendimentos, mas que não são tratadas claramente no artigo. Por sua vez, a proposta de BECKER *et al.* [15] prevê a conversão entre as famílias mas o craqueamento só gera compostos dentro da mesma família, introduzindo apenas um termo de conversão por cinética linear.

A idéia utilizada é semelhante para as reações de HDS e HDN, isto é, são consideradas famílias de aromáticos especiais: os sulfurados (AS) e os nitrogenados (AN). A eliminação do nitrogênio em um aromático orgânico normalmente envolve hidrogenação de anéis aromáticos. Os autores propuseram que o produto dessa reação seria um naftênico, caracterizado por uma temperatura de ebulição 100°C menor que a do composto de origem. Para a remoção do enxofre, o composto gerado permanece na família dos aromáticos e apresenta uma redução de 50°C em sua temperatura de ebulição.

Incorporando a divisão em compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos (PNA), as reações de HDS, HDN e seus efeitos de inibição, BECKER *et al.* [15] mostraram que seria possível utilizar o modelo cinético para cargas de origem distinta, o que não é possível no caso convencional com apenas uma família de compostos. A descrição complexa, no entanto, aumenta significativamente o número de parâmetros cinéticos do modelo, o que exige maior quantidade de dados experimentais para uma boa estimativa. A Tabela 2.1 mostra que, nesse caso, 46 parâmetros cinéticos e 52 conjuntos experimentais foram utilizados na estimativa.

Sem considerar o efeito da variabilidade da carga e, na realidade, trabalhando com um gasóleo de vácuo pré-tratado, BECKER *et al.* [14] propuseram um modelo mais enxuto, com 28 parâmetros, usando apenas 15 conjuntos de dados para sua estimativa. Esse modelo é comparado a outro desenvolvido utilizando a cinética de eventos simples e seus resultados foram superiores na predição do rendimento e distribuição PNA dos produtos. Uma das justificativas do desempenho foi que os componentes da função objetivo (os rendimentos das frações em cada família) são calculados diretamente no modelo *continuous lumping*. Já para a cinética de eventos simples, BECKER *et al.* [14] reportam a introdução de incertezas na modelagem tanto no procedimento de reconstrução da carga a partir da informação experimental, quanto no de geração das curvas de destilação dos produtos a partir dos resultados numéricos.

Modelos baseados na cinética dos eventos simples e lumping orientado a estruturas

O *lumping* orientado a estruturas utiliza as técnicas analíticas mais modernas para tentar descrever a mistura a nível molecular, propondo o mecanismo reacional

por um conjunto de etapas elementares, baseadas na química do carbono [3].

A carga analítica e custo computacional desses modelos os tornam apropriados à pesquisa e desenvolvimento de catalisadores [16]. A vantagem do método é que seria independente da carga específica, possibilitando o uso de compostos modelo na estimação dos parâmetros [69].

Sob o ponto de vista de estimação de rendimentos, seu ponto fraco está na transição entre o dado experimental e o modelo, que prejudicam seu desempenho quando comparado ao método de *continuous lumping*, em que as curvas de destilação experimentais são diretamente utilizadas [14]. Aliado a esse problema, seu custo computacional é bastante elevado.

2.5 Hidrocraqueamento por agrupamentos contínuos

A modelagem cinética por *continuous lumping* origina-se na cinética de misturas contínuas desenvolvida por ARIS e GAVALAS [4], em 1966. Sua aplicação prática ao hidrocraqueamento, no entanto, só foi divulgada amplamente 30 anos depois, com o trabalho de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47].

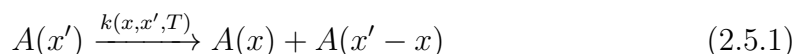
Nesse tipo de abordagem, a complexidade da mistura reacional não justifica sua divisão em componentes individuais, utilizando-se apenas uma propriedade para caracterizar as espécies na mistura [47].

A mistura é expressa como uma função de distribuição de concentração mássica, $f_w(x, t)$, ao longo da variável x , que pode representar qualquer propriedade da mistura como, por exemplo, o ponto de ebulição verdadeiro (PEV), o número de átomos de carbono ou a reatividade da reação de hidrocraqueamento [15]. Há alguma diferença na formulação dos modelos de acordo com a variável considerada, os detalhes são apresentados a seguir.

2.5.1 Modelos contínuos com variável conservativa

São aplicáveis ao hidrocraqueamento de compostos parafínicos, onde a carga pode ser caracterizada por cromatografia como uma distribuição na massa molar ou no número de átomos de carbono.

O interesse em apresentá-los aqui é que permitem desenvolver conceitos do balanço populacional aplicado ao processo de fragmentação binária. Na fragmentação binária da entidade x' gerando x e $(x' - x)$, supõe-se haver conservação da propriedade e seu esquema estequiométrico é apresentado na Equação 2.5.1.[52]



Para o caso de um sistema em fluxo empistonado, a equação do balanço populacional descrevendo a variação da distribuição de concentração $c(t, z, x)$ tem a forma da Equação 2.5.2 [52]. No termo de nascimento, k aparece como função exclusiva de x' , já que implicitamente considera-se que foi integrado sobre x .

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial z} = -k(x) c(t, z, x) + 2 \int_x^{\infty} k(x') \Omega(x, x') c(t, z, x') dx' \quad (2.5.2)$$

Para o estado estacionário, considerando-se a introdução do tempo espacial $\tau = z/v$, tem-se a equação utilizada por BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13].

$$\frac{dc(x, t)}{d\tau} = -k(x) c(x, t) + 2 \int_x^{\infty} k(x') \Omega(x, x') c(x', t) dx' \quad (2.5.3)$$

ARIS e GAVALAS [4] propuseram o termo **núcleo estequiométrico** $\Omega(x, x')$, na teoria de reações em misturas contínuas, representando a fração de x produzida pelo craqueamento de x' . Este termo deve apresentar condições de normalização e simetria, Equações 2.5.4 e 2.5.5, respectivamente[52].

$$\int_0^{x'} \Omega(x, x') = 1.0 \quad (2.5.4)$$

$$\Omega(x, x') = \Omega(x' - x, x') \quad (2.5.5)$$

Essas restrições dependem da proposta estequiométrica e variam dependendo da base do modelo. MCCOY e WANG [52] propuseram uma equação geral para o núcleo de fragmentação binário, através da distribuição beta simétrica apresentada na Equação 2.5.6.

$$\Omega(x, x') = B x^m (x' - x)^m \quad (2.5.6)$$

em que a constante B é definida pela condição de normalização, através da Equação 2.5.7.

$$B = \frac{\Gamma(2m + 2)}{[\Gamma(m + 1)]^2} \quad (2.5.7)$$

Dois casos limites importantes são representados pela Equação 2.5.6, para $m = 0$ temos o que ARIS e GAVALAS [4] chamaram de núcleo completamente aleatório, em que todos os compostos a mesma probabilidade de serem formados pelo craqueamento. Valores elevados de m tendem a aproximar a função a uma Gaussiana que, no limite $m \rightarrow \infty$ apresenta variância nula, originando moléculas filhas de

tamanho fixo, segundo a Equação 2.5.8, que MCCOY e WANG [52] chamaram de fragmentação proporcionada.

$$\Omega(x, y) = \delta(x - by) \quad (2.5.8)$$

A Gaussiana que dá origem a esse caso limite é apresentada na Equação 2.5.9, em que $\theta_g = x/y$.

$$\Omega(\theta_g, y) = (m/\pi)^{0.5} (2/y) \exp[-m(\theta_g - 0,5)^2/0,5^2] \quad (2.5.9)$$

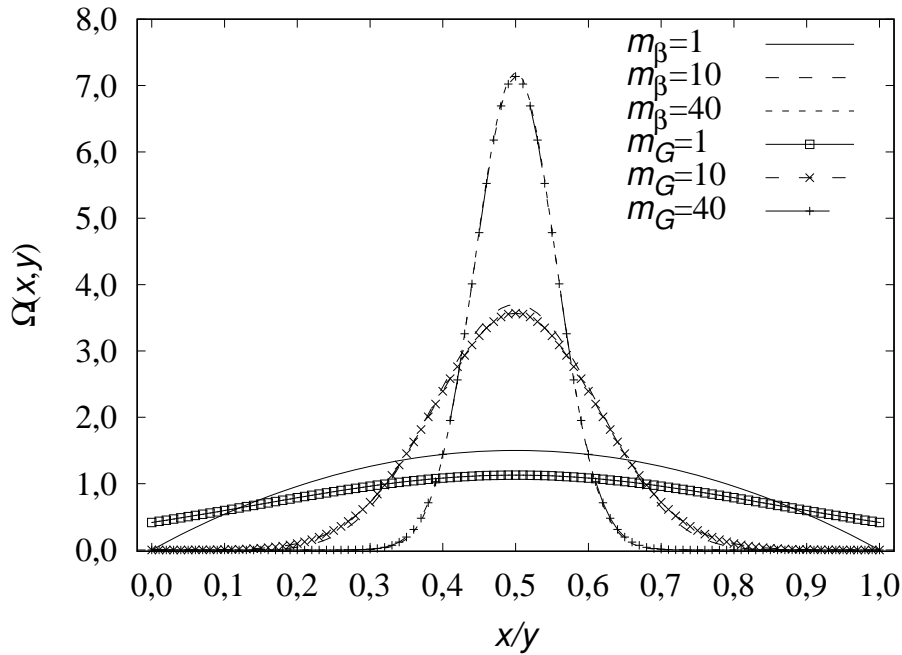


Figura 2.1: Núcleo estequiométrico proposto por MCCOY e WANG [52] (m_β) e sua aproximação Gaussiana (m_G)

A simetria em torno do ponto de máximo localizado em 0,5 é evidente na Figura 2.1, e a normalização é garantida para todos os valores de m .

MCCOY e WANG [52] combinaram esse núcleo estequiométrico com a aproximação da constante da taxa como uma lei de potência, apresentada na Equação 2.5.10, apresentando resultados analíticos obtidos por transformada de Laplace para casos onde $m = 0$ e $p = 0, 1$ ou 2 .

$$k(x) = k_{max} x^p \quad (2.5.10)$$

O núcleo estequiométrico geral da Equação 2.5.6 foi utilizado por BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13] para gerar um modelo discreto de hidrocrackeamento de gásóleo de vácuo com 5 componentes, deduzido a partir de uma aproximação da modelagem por *continuous lumping*. Foram empregadas

como variáveis de distribuição o número de átomos de carbono e a temperatura de ebulição, sendo o primeiro caso de interesse para esta seção. Os autores empregaram dados experimentais de EL-KARDY [29], que reportou os rendimentos mássicos em função da temperatura de ebulição, sendo portanto, incompatíveis com a descrição em termos de número de átomos de carbono proposta. A compatibilização dos dados com o modelo naturalmente exigiu uma conversão entre a temperatura de ebulição e o número de átomos de carbono, incluindo uma incerteza considerável na modelagem, que não foi reportada adequadamente no trabalho, que também não realizou a estimação de todos os parâmetros do modelo, mas apenas analisou os casos do núcleo estequiométrico com $m = 0$ e $m = 1$, o que limita consideravelmente sua capacidade de ajuste.

Uma das vantagens dos modelos contínuos com variáveis conservativas é apresentar soluções analíticas para alguns casos particulares. Uma das mais conhecidas foi proposta por ZIFF [77] para a forma geral da fragmentação contínua descrita pela Equação 2.5.11, onde $k(x)$ representa a taxa de fragmentação das partículas de tamanho x e $b(x|y)$ é o número médio de partículas de tamanho x geradas pela quebra das partículas de tamanho y . A solução da Equação 2.5.14 é aplicável a expressões da taxa na forma da Equação 2.5.12 e do *kernel* de fragmentação seguindo a Equação 2.5.13. Estas expressões particulares introduzem os parâmetros λ , γ e δ , que caracterizam modelos específicos de fragmentação (binária, ternária, etc.), cobrindo boa parte das formulações específicas que haviam sido propostas antes de seu trabalho.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial \tau} = -k(x) c(x, t) + \int_x^{\infty} k(y) b(x|y) c(y, t) dy \quad (2.5.11)$$

$$k(x) = x^\lambda \quad (2.5.12)$$

$$b(r) = \frac{\delta\gamma}{\delta - \lambda} (r^{\lambda-2} - r^{\delta-2}) \quad (2.5.13)$$

$$c(x, t) = \lambda\delta t x^{\delta-2} \int_0^{\infty} y^{\lambda-\delta-1} e^{-ty^\lambda} dy \quad (2.5.14)$$

A solução dada pela Equação 2.5.14 foi empregada por BROWARZIK e KEHLEN [22] na fragmentação binária contínua de n-alcanos caracterizados pela massa molar. Nesse caso, os parâmetros específicos são $\delta = 4$, $\lambda = \gamma = 3$ [77]. BROWARZIK e KEHLEN [22] afirmam ter expandido a solução de ZIFF [77] para o caso de uma população inicial composta por uma mistura de componentes, no entanto, apenas o equacionamento final é reportado, sem grandes detalhes da implementação.

2.5.2 Modelos contínuos com variável não conservativa

Considerar a temperatura de ebulição como índice do hidrocraqueamento contínuo é um método bastante conveniente para frações de petróleo, permitindo trabalhar diretamente com as curvas de destilação dos reagentes/produtos, o que é especialmente interessante para avaliações de rendimento em estudos de otimização da produção.

Como o hidrocraqueamento produz querosene e diesel de excelente qualidade e uma vez que não existe uma barreira rígida entre o final da destilação do primeiro produto e o início do segundo, geralmente estes rendimentos são flexibilizados de acordo com o mercado local e sua sazonalidade. Para levar em conta esses aspectos, o uso de pseudocomponentes não é tão interessante, especialmente quando são definidos por faixas amplas de 25 °C, como sugeridas por STANGELAND [71]. A mesma flexibilidade é desejável para o corte entre diesel e óleo não convertido, mas nesse caso as especificações de ponto final do diesel é que requerem atenção.

BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13] apresentam a discretização das equações do balanço populacional para o caso de variáveis não conservativas, a estequiometria proposta na Equação 2.5.15 mostra o craqueamento de uma carga y em dois componentes x_1 e x , sem a conservação da propriedade índice.

$$c(y) \xrightarrow{k(x,x_1,y,T)} c(x) + c(x_1) \quad (2.5.15)$$

em que $x < y$, $x_1 < y$ e $x + x_1 \neq y$.

KUMAR e BALASUBRAMANIAN [43] apresentaram a mesma formulação, mas seu balanço de massa é apresentado em um arranjo mais interessante, de acordo com a Equação 2.5.16.

$$\frac{dc(x,t)}{dt} = -c(x,t) \int_0^x dy_1 \int_0^x k(y,y_1,x,T) dy + 2 \int_0^y dx_1 \int_x^\infty k(x,x_1,y,T) c(y,t) dy \quad (2.5.16)$$

Nesse caso, uma série de reações paralelas devem ser consideradas para a geração e consumo dos componentes e isto se reflete na forma de tratar o núcleo estequiométrico, que fica agrupado com a constante cinética da taxa, conforme se observa no balanço populacional da Equação 2.5.16 [43].

Como a descrição fica muito complexa, seria interessante propor a integração da Equação 2.5.16 na variável x_1 , o que é feito com a alteração da ordem de integração na Equação 2.5.16, os detalhes desse tipo de manipulação são apresentados em RAMKRISHNA [57].

Para chegar a um modelo semelhante ao de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47],

ainda seria necessário propor a alteração da distribuição de carga da base molar para a base mássica, que exige a introdução de termos relativos à massa molar dos componentes, algo indesejável quando se tratam de frações pesadas de petróleo.

BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13] realizaram a conversão para a base mássica na forma discretizada da Equação 2.5.16, apresentada na Equação 2.5.17.

$$\frac{dc_r}{dt} = -2 \sum_{j=r+1}^n \sum_{i=1}^{j-1} k_{r,i,j} \Omega(r, i, j) c_j - \sum_{i=1}^{r-1} k_{i,j,r} \Omega(i, i, r) c_r \quad (2.5.17)$$

A conversão para base mássica do componente r fica $w_r \rho = M_r C_r$. Considerando que a massa específica é constante e incorporando um termo de correção $\delta(r, i, j)$ nos termos de geração, obtém-se a Equação 2.5.18 [13].

$$\frac{dw_r}{dt} = -2 \sum_{j=r+1}^n \sum_{i=1}^{j-1} \delta(r, i, j) k_{r,i,j} \Omega(r, i, j) w_j - \sum_{i=1}^{r-1} k_{i,j,r} \Omega(i, i, r) w_r \quad (2.5.18)$$

Cabe notar que todo esse desenvolvimento formal das equações para o hidrocraqueamento com índices não conservativos é apresentado em publicações posteriores ao trabalho de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], que parece contar com certa dose de empiricismo em sua proposta.

Modelo contínuo de Laxminahasinhm [47]

LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] realizaram a extensão natural do modelo desenvolvido por STANGELAND [71] para o domínio contínuo, descrito nessa seção. A variável utilizada pelos autores é o ponto de ebulição adimensionalizado e o modelo considera que a curva PEV caracteriza a mistura reacional em qualquer etapa do processo, evoluindo continuamente ao longo do reator, com a transformação progressiva das frações pesadas da carga em frações mais leves. Esse modelo é particularmente distinto da abordagem apresentada por BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13] pois assume diretamente que a distribuição de concentração é mássica e não molar.

Inicialmente propõe-se a utilização de uma variável de distribuição adimensional, usando os pontos de ebulição extremos presentes na mistura reacional, de acordo com a Equação 2.5.19 [47]. Observa-se que esta adimensionalização é uma característica herdada do modelo de STANGELAND [71], e não faz parte, por exemplo, da abordagem formal desenvolvida por BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13], em que índices inteiros identificam os componentes da mistura na equação do núcleo estequiométrico.

$$\theta = \frac{TBP - TBP(l)}{TBP(h) - TBP(l)} \quad (2.5.19)$$

$TBP(h)$ é o ponto de ebulição da fração mais pesada da carga e $TBP(l)$ corresponde ao componente mais leve formado, normalmente considerado o metano.

Como a função de distribuição de concentração mássica é função do tempo e da temperatura normalizada escreve-se $f_{w_\theta}(t)$. Dessa forma, a fração de massa das espécies com temperatura normalizada entre θ e $\theta+d\theta$ pode ser expressa por $f_{w_\theta}(t)d\theta$ [47].

A associação de um índice i do pseudocomponente à temperatura θ leva à Equação 2.5.20, onde a dependência no tempo é suprimida por conveniência.

$$f_{w_i}(i)di = f_{w_\theta}(\theta)d\theta \quad (2.5.20)$$

Uma preocupação dos autores foi formalizar a compatibilidade entre a abordagem contínua e a discreta, e para isto recorreram ao trabalho de CHOU e HO [26], e propuseram a mudança da variável contínua para a constante da taxa de reação, introduzindo a definição da função de distribuição de compostos, $D(k)$; seguindo a Equação 2.5.21[47].

$$f_{w_\theta}d\theta = c_w(k)D(k)dk \quad (2.5.21)$$

Na Equação 2.5.21, $D(k)dk$ representa o número de espécies com reatividade entre k e $k+dk$, e de certa forma assume o aspecto de distribuição de f_{w_θ} , permitindo tratar as expressões cinéticas em termos de componentes identificados pela propriedade k , cuja concentração em massa seria $c_w(k, t)$ [47].

Matematicamente, $D(k)$ pode ser encarado como o Jacobiano da transformação entre a variável i e a variável k , representado na Equação 2.5.22 [47].

$$D(k) = \frac{di}{dk} = \frac{di}{d\theta} \frac{d\theta}{dk} \quad (2.5.22)$$

A relação monotônica entre a constante da taxa k e a temperatura adimensional é assumida por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] como sendo uma lei de potências:

$$\frac{k}{k_{max}} = \theta^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.5.23)$$

Derivando a Equação 2.5.23 em relação ao índice k e rearranjando, obtém-se a Equação 2.5.24.

$$\frac{di}{d\theta} = \frac{\alpha}{k_{max}^{\alpha}} k^{\alpha-1} \quad (2.5.24)$$

A mistura contínua é uma distribuição de concentração ao longo da variável temperatura adimensional, θ . Para o domínio na variável i , LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] propõe que as espécies sejam igualmente espaçadas e, com isso, a seguinte relação é válida:

$$\frac{di}{d\theta} = N \quad (2.5.25)$$

A conversão ente as variáveis é facilitada se a Equação 2.5.25 for associada à 2.5.22, gerando a Equação 2.5.26.

$$Nd\theta = D(k)dk \quad (2.5.26)$$

Esta conversão é a base da obtenção de um modelo cinético em termos de θ a partir do modelo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], como apresentado em ROCHA e LAGE [58].

Substituindo as Equações 2.5.24 e 2.5.25 na Equação 2.5.22, podemos escrever a função de distribuição de espécies pela Equação 2.5.27.

$$D(k) = \frac{N\alpha}{k_{max}^\alpha} k^{\alpha-1} \quad (2.5.27)$$

A função de distribuição de espécies apresentada na Equação 2.5.27, satisfaz ao seguinte critério de normalização:

$$\frac{1}{N} \int_0^{k_{max}} D(k)dk = 1 \quad (2.5.28)$$

Para escrever o balanço de massa, LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] definem uma função de distribuição de rendimento em massa $p(k, K)$ que quantifica a massa que é formada da espécie com reatividade k , a partir da quebra de uma unidade de massa da espécie de reatividade K . Sua função é semelhante à $P_{i,j}$, definida por STANGELAND [71] para o modelo de agrupamento discreto.

Uma série de propriedades é apresentada em LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] para a devida escolha dessas funções $p(k, K)$, que na verdade misturam considerações de reatividade às condições de normalização e simetria definidas para os coeficientes estequiométricos da teoria de fragmentação, apesar dos autores não referenciarem em momento algum a existência dessas entidades.

1. Apenas reações de quebra das cadeias são consideradas, assim $p(k, K) = 0$ para $k \geq K$.
2. O balanço de massa da Equação 2.5.29 deve ser satisfeito:

$$\int_0^K p(k, K)D(k)dk = 1 \quad (2.5.29)$$

3. Para $\theta = 0$, $p(k, K)$ deve assumir um valor diferente de zero, pois experimentalmente, o craqueamento da espécie K gera traços do componente de reatividade nula.

4. $p(k, K) \geq 0$

A função $p(k, K)$ deve refletir o craqueamento primário do componentes K , sendo esperado que, majoritariamente, sejam formados compostos com reatividade apenas ligeiramente menor que K . Através da análise de uma série de dados experimentais do craqueamento de compostos modelo (hexadecano, decano e alquil-benzenos), uma função de distribuição do tipo gaussiana assimétrica foi proposta por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], apresentada nas Equações 2.5.30 a 2.5.32:

$$p(k, K) = \frac{1}{S_0 \sqrt{2\pi}} \left[e^{-\left[\frac{\left\{ \left(\frac{k}{K} \right)^{a_0 - 0,5} \right\}^2}{a_1} \right]} - A + B \right] \quad (2.5.30)$$

$$A = e^{-\left(\frac{0,5}{a_1} \right)^2} \quad (2.5.31)$$

$$B = \delta \left(1 - \frac{k}{K} \right) \quad (2.5.32)$$

O termo A na Equação 2.5.30 define $p(k, K) = 0$ em $k = K$, fazendo valer a condição 1 apresentada acima. Por sua vez, o termo B foi introduzido para garantir a condição 3:

$$p(0, K) = \frac{\delta}{S_0 \sqrt{2\pi}} \quad (2.5.33)$$

Por fim, o parâmetro S_0 é escolhido de forma que a função atenda ao balanço de massa da Equação 2.5.29, resultando na Equação 2.5.34

$$S_0 = \int_0^K \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-\left[\frac{\left\{ \left(\frac{k}{K} \right)^{a_0 - 0,5} \right\}^2}{a_1} \right]} - A + B \right] \right] D(k) dk \quad (2.5.34)$$

Em essência, o produto $D(k)p(k, K)$ representa o núcleo estequiométrico da teoria de fragmentação. Como a normalização da Equação 2.5.34 mistura parâmetros do modelo cinético (α e k_{max}) e da distribuição de rendimentos em si (a_0 , a_1 e δ), ela deve ser recalculada a cada proposta de parâmetros na etapa da estimação. O efeito desses parâmetros na distribuição de rendimentos é apresentado nas Figuras 2.2 a 2.5, onde os valores dos parâmetros não variados foram mantidos 1, exceto para o parâmetro δ , mantido em 0.

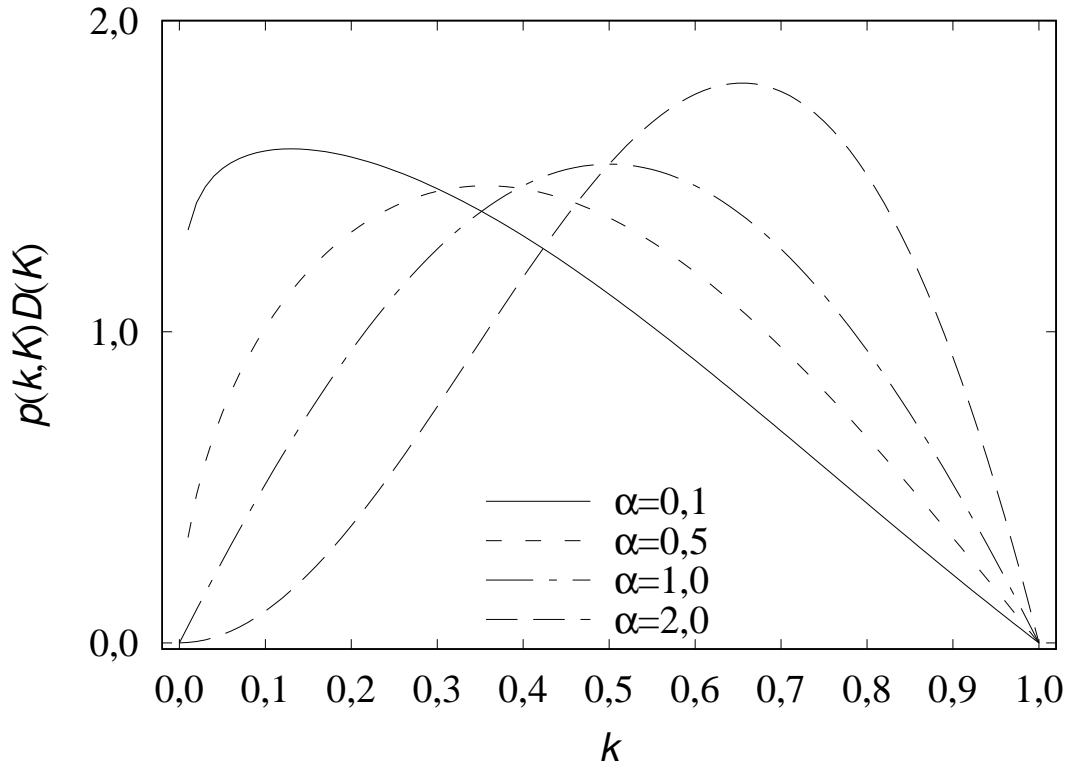


Figura 2.2: Efeito do parâmetro α

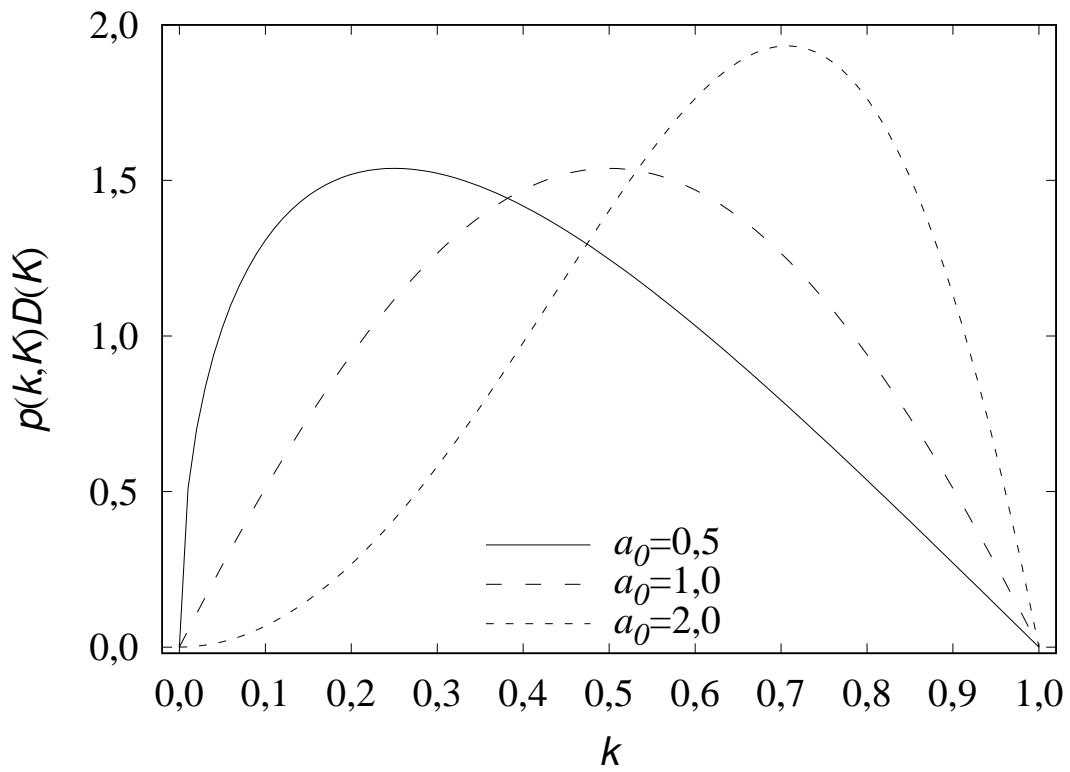


Figura 2.3: Efeito do parâmetro a_0

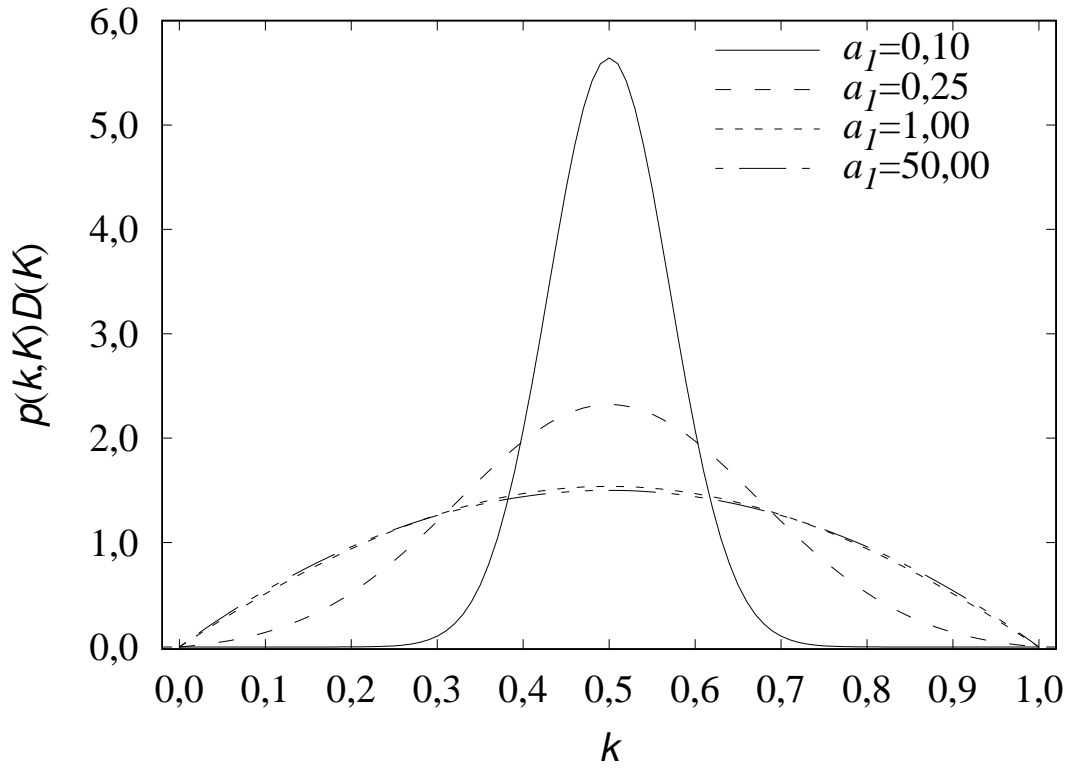


Figura 2.4: Efeito do parâmetro a_1

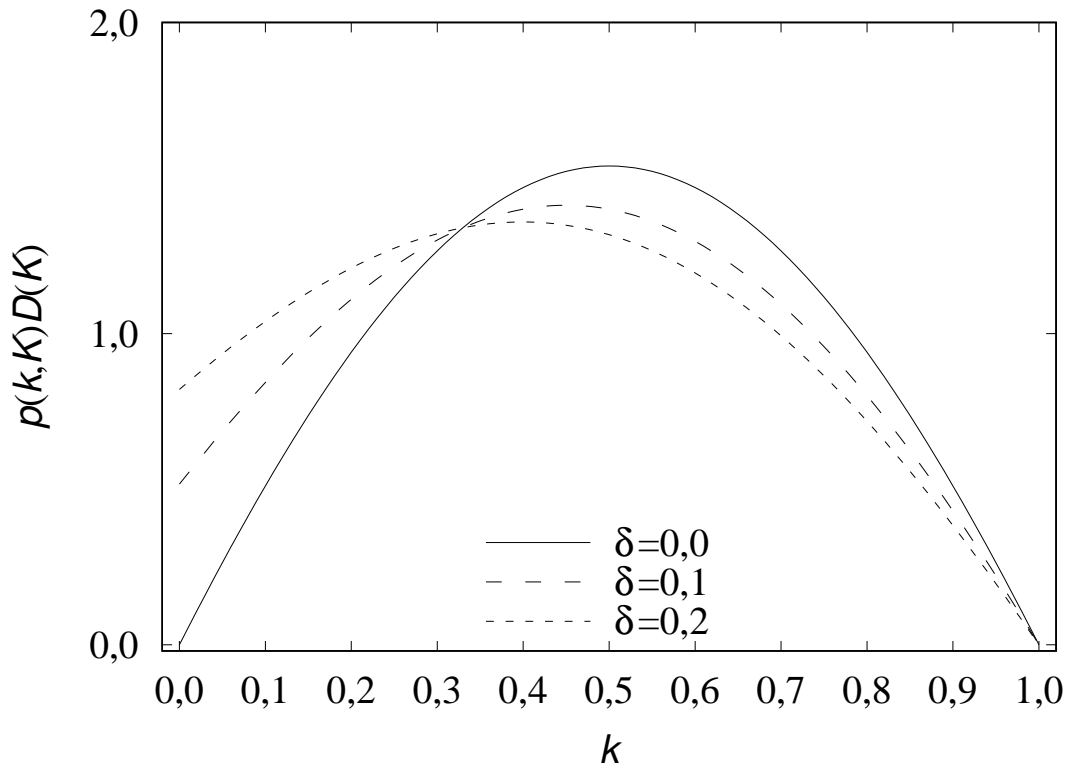


Figura 2.5: Efeito do parâmetro δ

Observa-se na Figura 2.4 que o parâmetro a_1 está associado ao desvio da

distribuição em torno do pico, permitindo a obtenção de núcleos simétricos semelhantes à proposta de MCCOY e WANG [52] para o núcleo geral com base no número de átomos de carbono (apresentado na Figura 2.6), nos casos particulares em que $a_0 = 1$, $\delta = 0$, $\alpha = 1$.

Os parâmetros α e a_0 podem alterar a posição dos picos, de forma semelhante. Em especial, a Figura 2.3 é equivalente à distribuição Gaussiana deslocada proposta por BECKER *et al.* [16].

Por sua vez, δ tem a função de garantir que o componente mais leve seja formado ($p(0, K) \neq 0$), e assim altera a interseção com as abcissas na Figura 2.5.

Como as soluções propostas nesse caso são numéricas, não há grande controle sobre o valor que os parâmetros podem assumir. Estes normalmente são considerados positivos, e escolhidos de forma que os valores da distribuição sejam positivos.

Aplicando a dados publicados na literatura para o hidrocraqueamento de gásóleo de vácuo, LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] obtiveram os seguintes valores:

- **para os dados de BENNETT e BOURNE [17]** - $\alpha = 1,35$, $a_0 = 6,41$, $a_1 = 28,15$, $k_{max} = 1,35h^{-1}$ e $\delta = 2,67 \times 10^{-5}$
- **para os dados de EL-KARDY [29]** - $\alpha = 0,77$, $a_0 = 3,67$, $a_1 = 22,86$, $k_{max} = 0,88h^{-1}$ e $\delta = 0,77 \times 10^{-9}$

Os parâmetros do modelo dependem de características da carga, do sistema catalítico e das condições de processo.

O modelo desenvolvido é isotérmico, mas as reações de hidrocraqueamento são influenciadas pela temperatura, assim como os parâmetros cinéticos. Com o decorrer da campanha, há desativação do catalisador, que é compensada com aumento de temperatura de operação, de forma que seria importante verificar o efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos.

Com esse objetivo, ELIZALDE *et al.* [32] aplicaram o modelo ao hidrocraqueamento moderado de óleo cru Maya, a 3 condições distintas de temperatura. Uma relação linear foi verificada entre os valores dos parâmetros δ , α e a_0 e a temperatura. Por sua vez, o logaritmo de k_{max} ficou linear com o inverso da temperatura, o que é razoável considerando que o termo da constante da taxa normalmente segue uma Equação do tipo Arrhenius com a temperatura.

BOOSARI *et al.* [21] aplicaram expressões do tipo Arrhenius para todos os parâmetros do modelo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], conforme a Equação 2.5.36.

$$\alpha(T) = \alpha(T_r) e^{\beta(T-T_r)} \quad (2.5.35)$$

em que $\alpha(T_r)$ representa o valor do parâmetro na temperatura de referência, e β é o coeficiente que traz a dependência dos parâmetros cinéticos com a temperatura.

Os parâmetros δ e a_1 reduziram com a temperatura e, nesse caso, a_1 foi quem sofreu maior variação, contrariando o observado por ELIZALDE *et al.* [32].

O número reduzido de parâmetros associado à boa resolução na descrição dos produtos é um dos fatores que justificam a popularidade dessa abordagem, cujo balanço material é apresentado na Equação 2.5.35 [47].

$$\frac{df_w(k, t)}{dt} = -k f_w(k, t) + \int_k^{k_{max}} p(k, K) K f_w(K, t) D(K) dK \quad (2.5.36)$$

A Equação 2.5.36 é muito similar à dos modelos contínuos com a temperatura como variável de distribuição, desenvolvidos a partir da teoria da fragmentação e apresentados na Equação 2.5.16. No entanto, nesse caso considera-se uma função de distribuição de concentração e distribuição de componentes em base mássica.

O modelo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] é normalmente referido na literatura como o modelo clássico de hidrocraqueamento por *continuous lumping*.

Modelo contínuo de BECKER *et al.* [15]

BECKER *et al.* [15] atestaram não haver utilidade prática na mudança da variável θ para a variável contínua k realizada por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47]. Seu equacionamento difere daquele da teoria da fragmentação apenas pela introdução do termo I_N , que computa a inibição pela presença de amônia na mistura reacional.[15]

$$\frac{d}{dt} f_w(\theta, t) = -k(\theta, T) I_N(t) f_w(\theta, t) + \int_0^\infty k(\theta, t) I_N(t) f_w(\theta, t) g(\theta, \Theta) d\Theta \quad (2.5.37)$$

Trabalhos publicados por esse mesmo grupo empregam duas opções para a função de reatividade. Em BECKER *et al.* [16] a modelagem considera apenas uma família de compostos e, nesse caso, é proposta a função gamma dada pela Equação 2.5.38, com dois parâmetros cinéticos que, segundo os autores, tem o objetivo de dar mais graus de liberdade à modelagem. É claro que esse número de graus de liberdade só tem sentido se o número de observações experimentais da estimativa for adequado. Isso tanto é verdade que na modelagem com 3 famílias de compostos, BECKER *et al.* [15] compararam a equação anterior à função de reatividade proposta por STANGELAND [71], Equação 2.5.39, obtendo melhores resultados com esta última. A Equação 2.5.39 fornece k como uma função da temperatura de ebulição normalizada $T_s = TBP(^{\circ}F)/1000$, contendo apenas um

parâmetro cinético, A_s , o que permite uma melhor estimacão para um mesmo conjunto de informaes experimentais.

$$k(\theta) = \theta^{\eta_0} e^{-\eta_1 \theta} \quad (2.5.38)$$

$$k(T_s) = [T_s + A_s(T_s^3 - T_s)] \quad (2.5.39)$$

Em relao à funo de distribuo de rendimentos, são apresentadas duas propostas em BECKER *et al.* [15]. A primeira é uma distribuo beta com dois parâmetros, apresentada na Equao 2.5.40; a segunda é uma gaussiana deslocada, apresentada na Equao 2.5.41.

$$g(\theta, \Theta) = \frac{\Gamma(\alpha' + \beta')}{\Gamma(\alpha')\Gamma(\beta')} \left(\frac{\theta}{\Theta}\right)^{\alpha'-1} \left(1 - \frac{\theta}{\Theta}\right)^{\beta'-1} \quad (2.5.40)$$

$$g(\theta, \Theta) = \frac{1}{g_0} \left[\exp \left[- \left[\left(\frac{\theta}{\Theta}\right)^{\alpha_0} - 0,5 \right]^2 \right] - \exp(-0,5)^2 \right] \quad (2.5.41)$$

O núcleo estequiométrico global proposto por MCCOY e WANG [52] pode ser obtido da Equao 2.5.40, para o caso $\alpha' = \beta' = m + 1$ e $\Theta = 1$. A igualdade de α' e β' é a garantia da simetria desejada para utilizao da base número de átomos de carbono. Em sua forma geral, a Equao 2.5.40 pode ser utilizada para variáveis de distribuo não conservativas.

Uma expressão da distribuo de rendimentos similar à Equao 2.5.40, porém sem o termo de normalizao com as funes gamma é apresentada em BECKER *et al.* [16] para o número de átomos de carbono como variável de distribuo. A variável conservativa exige a distribuo simétrica, ou seja $\alpha' = \beta'$, porém, mesmo nesse caso o termo de normalizao deveria permanecer, já que $\Gamma(2\alpha') \neq \Gamma(\alpha') \Gamma(\alpha')$.

A Figura 2.6 mostra a distribuo beta (Equao 2.5.40), que permite obter uma mudança drástica de formato que não é observada na Gaussiana (Equao 2.5.41 apresentada na Figura 2.7a). A forma em U não representa o processo de hidrocraqueamento, cujos produtos são sempre mais leves que a carga que craqueou. Além disso, ela pode prejudicar a etapa de estimacão ao gerar mudanças muito abruptas na funo objetivo.

Por sua vez, a Gaussiana da Equao 2.5.41 pode ser considerada como caso especial da Equao 2.5.30 proposta por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], para os casos onde $\delta = 0$ e $a_1 = 1$, ou seja, a proposta aqui possui apenas 1 parâmetro,

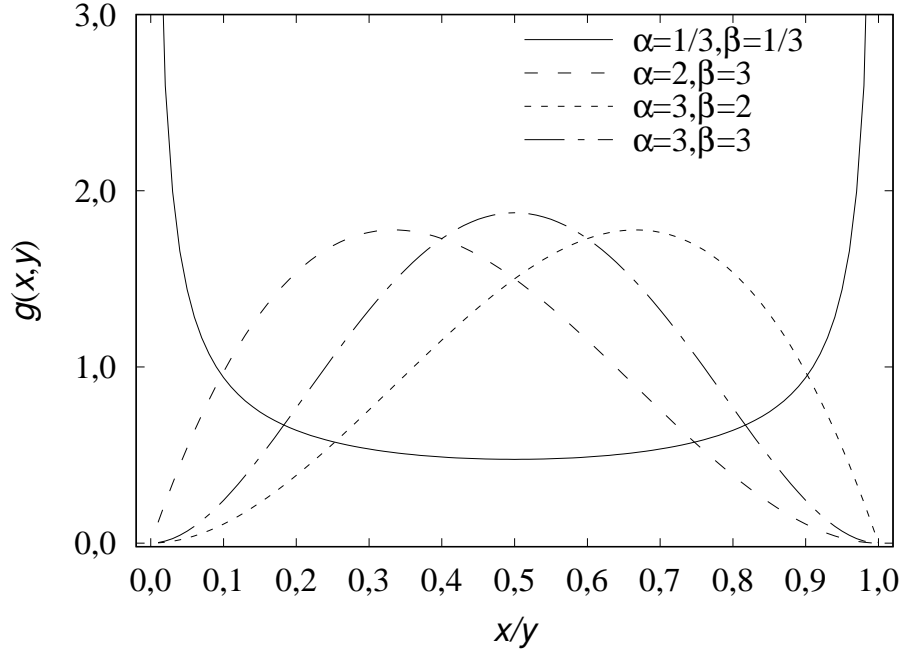


Figura 2.6: Função de distribuição beta (Equação 2.5.40) para diferentes valores de α e β

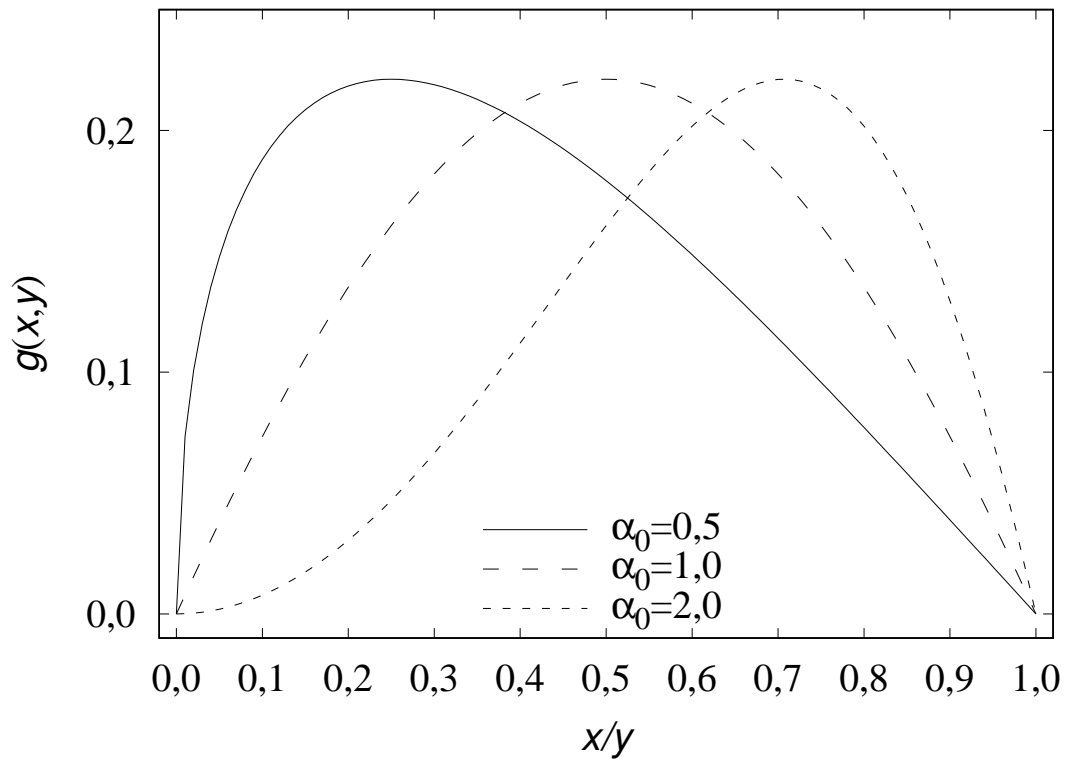
contra os 3 da proposta original. A Figura 2.7a é apresentada em BECKER *et al.* [15], sem maiores referências ao fato de não estar normalizada, ou seja, no caso $g_0 = 1$. A Figura 2.7b é a forma correta, obtida aplicando-se a normalização da Equação 2.5.42.

$$g_0 = \int_0^\Theta \left[\exp \left[- \left[\left(\frac{\theta}{\Theta} \right)^{\alpha_0} - 0,5 \right]^2 \right] - \exp(-0,5)^2 \right] d\theta \quad (2.5.42)$$

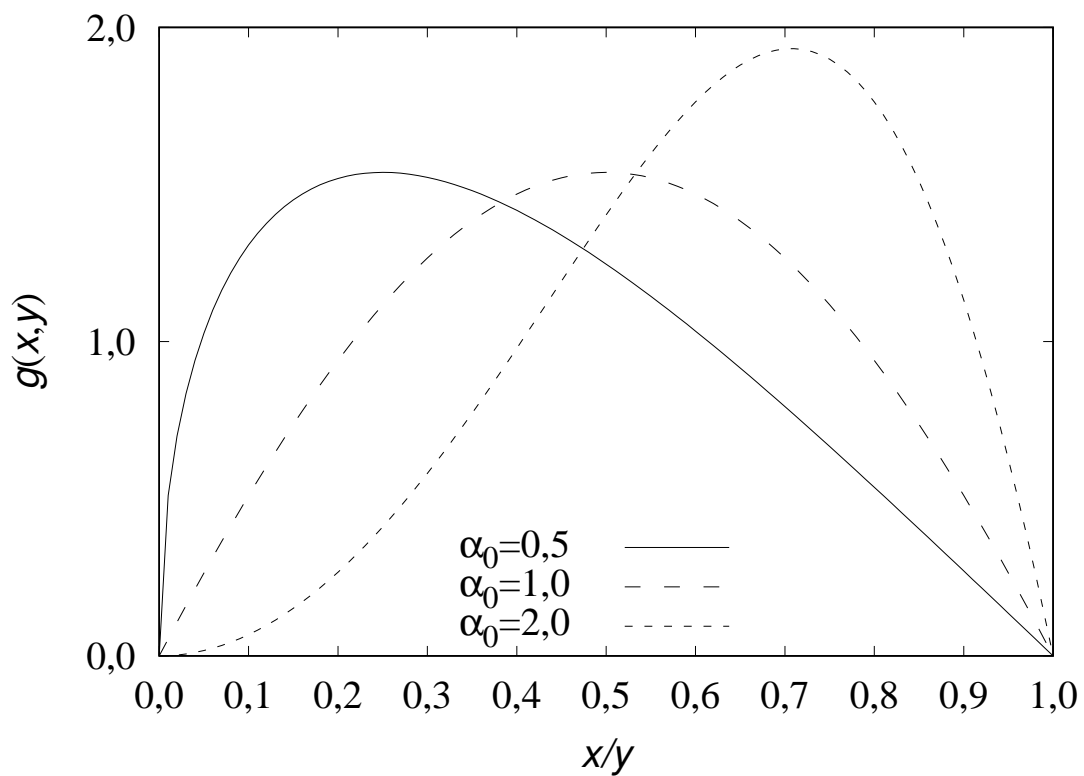
Observa-se que, apesar da simplificação, a característica assimétrica é preservada, conforme apresentado na Figura 2.7a. Valores de α_0 maiores que 1 deslocam o pico da distribuição para a direita enquanto os menores que 1 deslocam para a esquerda, só ocorrendo simetria para $\alpha_0 = 1$.

As funções de distribuição de componentes correspondentes aos dados experimentais fornecidos por EL-KARDY [29] não iniciam no ponto (0,0). Essas curvas não poderiam ser geradas a partir de uma Gaussiana simplificada com $\delta = 0$, exigindo que a formulação original de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] seja utilizada nesse estudo.

Não há grandes detalhes do procedimento de solução do modelo de BECKER *et al.* [16]. Na realidade também não há grandes novidades, pois os autores citam a discretização uniforme em intervalos de temperatura de 5°C e solução do sistema de equações diferenciais ordinárias resultante.



(a) para $g_0 = 1$



(b) normalizada

Figura 2.7: Função de distribuição do tipo Gaussiana deslocada (Equação 2.5.41) para diferentes α_0

A contribuição para a solução do problema que aparece em BECKER *et al.* [15] é a utilização da variável de distribuição θ na descrição dos componentes. Com isso, é necessária uma única discretização inicial da carga. Cabe lembrar que quando o índice é k , a cada iteração do método de estimação k_{max} e α variam, exigindo nova determinação da concentração inicial pelo procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39], o que exige a solução de um algoritmo de programação quadrática sequencial (SQP), com custo computacional considerável.

Em resumo, o modelo de BECKER *et al.* [15] é muito similar ao de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], diferindo pelo emprego da variável de distribuição θ , que confere uma inicialização mais eficaz, e de formas funcionais mais simples para as funções de distribuição.

2.6 Solução do modelo de hidrocraqueamento por discretização uniforme

Na Tabela 2.1 todos os modelos de hidrocraqueamento por *continuous lumping* com uma família de compostos utilizam a mesma estratégia de solução, proposta no artigo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] e detalhada por ELIZALDE e ANCHEYTA [31]. Trata-se de uma discretização uniforme da temperatura de ebulição adimensionalizada, combinada com a interpolação linear da distribuição e, por fim, determinação dos termos integrais de geração por quadraturas de Gauss [47] ou de Lobatto [31].

Na proposta de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], a variável de distribuição considerada é a constante da taxa do craqueamento, k , obtida a partir da temperatura de ebulição normalizada de cada pseudocomponente. A inicialização de seu método de solução exige a obtenção da distribuição inicial de frações mássicas dos componentes, $f_w(k, 0)$, empregando o método de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39], descrito a seguir. A solução propriamente dita será discutida na Subseção 2.6.2,

2.6.1 Inicialização do método pelo procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39]

O procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39] é recomendado por ELIZALDE *et al.* [32] para descrever a distribuição inicial para o modelo de hidrocraqueamento de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47]. Na realidade, o procedimento foi definido exatamente para o modelo em questão, empregando a mesma forma funcional $D(k)$, que está associada tanto ao método de discretização quanto à relação $k(\theta)$ empregada.

A interpolação da curva de destilação permite obter os rendimentos experimentais discretos wt_i , que associam-se a um valor de temperatura adimensional θ_i médio do intervalo. A distribuição inicial $f_w(k, 0)$ deve atender à Equação 2.6.1

$$wt_i = \int_{k_i}^{k_{i+1}} f_w(k, 0) D(k) dk \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.6.1)$$

A ordem dos índices seguida nesse trabalho é a proposta por ELIZALDE *et al.* [32], que considera o ponto atual (i) e o próximo ($i + 1$). A descrição original de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39] usa o ponto anterior e o atual. De qualquer forma, $k_{max} = k_{n+1}$ é parâmetro do modelo e $k_1 = 0$ por definição, então não há qualquer problema nos extremos.

A distribuição é aproximada pela interpolação linear entre as concentrações discretas adjacentes, pela Equação 2.6.2 [32]. Esta é a mesma aproximação utilizada na discretização das equações do balanço propostas no artigo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47].

$$f_w(k, 0) = \left(\frac{k - k_i}{k_{i+1} - k_i} \right) f_w(k_{i+1}, 0) + \left(\frac{k - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) f_w(k_i, 0) \quad (2.6.2)$$

Substituindo a Equação 2.6.2 na Equação 2.6.1, obtém-se a Equação 2.6.3 [32].

$$wt_i = a_{i,1} f_w(k_i, 0) + a_{i,2} f_w(k_{i+1}, 0), \quad i = 1, \dots, n \quad (2.6.3)$$

Os termos $a_{i,1}$ e $a_{i,2}$ são expressos pelas Equações 2.6.4 e 2.6.5 [32].

$$a_{i,1} = \frac{1}{k_i - k_{i+1}} \frac{N\alpha}{k_{max}^\alpha} \left[\left(\frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha+1} - \frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha} \right) - \left(\frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha+1} - k_{i+1} \frac{k_i^\alpha}{\alpha} \right) \right] \quad (2.6.4)$$

$$a_{i,2} = \frac{1}{k_{i+1} - k_i} \frac{N\alpha}{k_{max}^\alpha} \left[\left(\frac{k_{i+1}^{\alpha+1}}{\alpha+1} - k_i \frac{k_{i+1}^\alpha}{\alpha} \right) - \left(\frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha+1} - \frac{k_i^{\alpha+1}}{\alpha} \right) \right] \quad (2.6.5)$$

As Equações 2.6.4 e 2.6.5 permitem escrever o sistema de equações bidiagonal da Equação 2.6.6, em que $\mathbf{A}(\alpha, k_{max})$ é dado pela Equação 2.6.7 e $\mathbf{X} = [wt_i]$ é um vetor com a fração mássica dos componentes discretos, cuja soma é 1. [32]

$$\mathbf{A}(\alpha, k_{max}) [f_w(k, 0)] = \mathbf{X} \quad (2.6.6)$$

$$\mathbf{A}(\alpha, k_{max}) = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a_{2,1} & a_{2,2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{3,1} & a_{3,2} & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & a_{n,1} & a_{n,2} \end{bmatrix} \quad (2.6.7)$$

O sistema obtido na Equação 2.6.6 é indeterminado, uma vez que contém n equações e $n + 1$ incógnitas. O procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39] propõe o problema de otimização da Equação 2.6.8, onde procura obter uma solução com distribuição suave, na qual o somatório das distâncias quadráticas entre os pontos adjacentes da distribuição seja mínimo, com a restrição de atender ao sistema da Equação 2.6.6.

$$\begin{aligned} \min J([f_w(k, 0)]) &= \sum_{i=1}^n (f_w(k_i, 0) - f_w(k_{i+1}, 0))^2 \\ \text{s.a: } \mathbf{A}(\alpha, k_{max}) [f_w(k, 0)] &= \mathbf{X} \\ f_w(k_i, 0) &\geq 0 \end{aligned} \quad (2.6.8)$$

GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39] sugerem que o problema de otimização acima seja resolvido por um algoritmo de programação sequencial quadrática (SQP). No entanto isso equivale a obter a matriz hessiana e reformulá-lo como um problema quadrático (QP), com a vantagem de apresentar solução analítica e mais rápida.

Nota-se nos resultados de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39] que as distribuições resultantes apresentam oscilações consideráveis para um número pequeno de componentes, sendo necessário um mínimo de 40 para minimizá-las. As implementações apresentadas na literatura para o hidrocraqueamento de frações pesadas usualmente empregam mais pseudocomponentes, como em ELIZALDE e ANCHEYTA [31] e [14] respectivamente com 150 e cerca de 140, respectivamente, o que deve reduzir os problemas de oscilação do método.

O procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39] gera apenas uma distribuição contínua compatível com a discretizada utilizada em sua inicialização. De fato, ele desvia a atenção do problema real, que é determinar uma forma de discretização adequada da curva PEV experimental, conhecida por um número limitado de pontos e sujeita à considerável incerteza, especialmente para grandes conversões de produto.

Na solução por quadraturas adaptativas, a inicialização exige a determinação dos momentos da distribuição inicial, que corresponde à primeira derivada da curva PEV experimental da carga, o que exige um tratamento numérico das curvas.

2.6.2 Discretização uniforme do modelo

A equação do balanço de massa do modelo cinético de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] é apresentada novamente na Equação 2.6.9. Sua solução por discretização uniforme é descrita detalhadamente por ELIZALDE *et al.* [32] e apresentada nessa seção.

$$\frac{df_w(k, t)}{dt} = -k f_w(k, t) + \int_k^{k_{max}} p(k, K) K f_w(K, t) D(K) dK \quad (2.6.9)$$

A proposta divide o intervalo da variável de distribuição k em N partes iguais, propondo a linearização da distribuição de concentração por um polinômio de Lagrange de ordem 1, conforme apresentado na Equação 2.6.10.

$$f_w(k, t) = \left(\frac{k - k_i}{k_{i+1} - k_i} \right) f_w(k_{i+1}, t) + \left(\frac{k - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) f_w(k_i, t) \quad (2.6.10)$$

Com a discretização da Equação 2.6.9 obtém-se a Equação 2.6.11 [58].

$$\frac{df_w(k_i, t)}{dt} = -k_i f_w(k_i, t) + \sum_{j=i}^N \int_{k_j}^{k_{j+1}} p(k, K) K f_w(K, t) D(K) dK \quad (2.6.11)$$

Com os devidos arranjos é possível escrever o sistema da Equação 2.6.12 [32], em que $\mathbf{w} = [f_w(k_i, t)]$ e $B(k)$ é uma matriz composta por diversas integrais definidas, apresentada na Equação 2.6.13. Estas integrais devem ser calculadas numericamente a cada passo da integração temporal, o que representa um custo computacional considerável.

$$\frac{d\mathbf{w}(t)}{dt} = B(k)\mathbf{w}(t) \quad (2.6.12)$$

$$B(k) = \begin{bmatrix} -k_1 + I_{11} & I_{22} + I_{32} & \dots & I_{2i} + I_{3i} & \dots & I_{2n} + I_{3n} & I_{2n+1} \\ 0 & -k_2 + I_{12} & \dots & I_{2i} + I_{3i} & \dots & I_{2n} + I_{3n} & I_{2n+1} \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots & \dots & I_{2n} + I_{3n} & I_{2n+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & -k_i + I_{1i} & \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & -k_n + I_{1n} & I_{2n+1} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -k_{n+1} \end{bmatrix} \quad (2.6.13)$$

As integrais da Equação 2.6.13 são apresentados nas Equações 2.6.14 a 2.6.16 [32].

$$I_{1i} = \int_{k_i}^{k_{i+1}} p(k_i, x) x \left(\frac{x - k_{i+1}}{k_i - k_{i+1}} \right) D(x) dx \quad (2.6.14)$$

$$I_{2j} = \int_{k_{j-1}}^{k_j} p(k_i, x) x \left(\frac{x - k_{j-1}}{k_j - k_{j-1}} \right) D(x) dx \quad (2.6.15)$$

$$I_{3j} = \int_{k_j}^{k_{j+1}} p(k_i, x) x \left(\frac{x - k_{j+1}}{k_j - k_{j+1}} \right) D(x) dx \quad (2.6.16)$$

ELIZALDE *et al.* [32] propõe que a distribuição inicial seja estimada pelo procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39], que já foi discutido nesse trabalho.

A concentração do componente mais pesado da mistura, que equivale a $\theta = 1$ ou $k = k_{max}$, pode ser calculada analiticamente, já que o mesmo sofre apenas craqueamento. Para o intervalo de tempo δt , sua variação de concentração é expressa pela Equação 2.6.17 [47].

$$f_w(k_{max}, t) = f_w(k_{max}, t - \delta t) e^{-k_{max} \delta t} \quad (2.6.17)$$

As demais equações que compõe o sistema da Equação 2.6.12 são resolvidas a partir da informação do último componente, de forma sequencial. Com isso obtém-se o perfil de concentrações para aquele instante de tempo, que é incrementado e o cálculo repetido até o tempo desejado. Uma vez obtida a distribuição $f_w(k, t_f)$ no tempo final, t_f , os *lumps* de rendimento (F_{w_i} no intervalo $[k_i, k_{i+1}]$) são calculados por integração, através da Equação 2.6.18.

$$F_{w_i}(t) = \int_{k_i}^{k_{i+1}} f_w(k, t) D(k) dk \quad (2.6.18)$$

ELIZALDE *et al.* [32] formularam um problema de otimização não linear para obter o ajuste dos 5 parâmetros do modelo, comparando os resultados da integração numérica aos valores experimentais de rendimentos. Dessa forma, em sua abordagem a etapa de estimação de parâmetros possui dois loops aninhados: o principal busca a convergência dos rendimentos alterando os parâmetros do modelo e o interno que determina a distribuição inicial para cada conjunto de parâmetros proposto.

Problemas da abordagem

A interpolação linear exige a divisão em um número muito grande de componentes para garantir boa acurácia, sendo sugeridos $N=150$ em ELIZALDE *et al.* [32].

O modelo não é lento apenas pelo número grande de componentes do sistema;

a escolha do índice k também tem sua parcela de culpa pois inclui o loop de inicialização a cada iteração da estimação.

Para conviver com a baixa velocidade da solução, as implementações optam pela integração temporal pelo método de Runge-Kutta, que não possui o controle do erro da integração.

As integrações de baixa acurácia representam problemas sérios para a etapa de estimação dos parâmetros do modelo, levando à identificação de parâmetros não significativos e, não raro, conjuntos de parâmetros que se mostram inviáveis na solução direta do problema.

2.7 Estimação de parâmetros por regressão não linear

A regressão não linear transforma o problema de estimação de parâmetros em um problema de otimização: a busca do melhor conjunto de parâmetros para minimizar a soma dos desvios quadráticos entre os resultados do modelo e os valores experimentais [1].

Há dois grandes grupos de métodos de otimização, os determinísticos e probabilísticos. Os primeiros garantem a previsibilidade dos resultados para determinada inicialização, o que não ocorre para os últimos. Ambas as abordagens são empregadas na literatura para a estimação de parâmetros em modelos cinéticos, mas o caso de maior interesse neste trabalho são os métodos determinísticos, devido à reprodutibilidade de seus resultados, que facilita a identificação de problemas na modelagem.

Segundo ALCÁZAR e ANCHEYTA [1], modelos com muitos parâmetros e forte caráter não linear podem apresentar diversos mínimos locais na função objetivo. Esse é exatamente o caso do modelo de hidrocraqueamento contínuo. Para garantir um resultado global seria necessário uma triagem inicial do domínio dos parâmetros para garantir a inicialização dos métodos em uma região promissora.

Um algoritmo interessante para esta triagem é o Direct, um algoritmo determinístico de busca global e que por si já garante a obtenção do mínimo global da função objetivo, desde que uma avaliação longa e exaustiva de seu domínio seja realizada [34]. O algoritmo amostra o valor da função objetivo em divisões sucessivas do espaço de parâmetros até obter determinada redução do volume da região de busca proposta em sua inicialização. Pelo controle do parâmetro de ajuste o método pode servir para a busca de regiões viáveis da função objetivo, regiões promissoras do ótimo global ou o próprio valor global dos parâmetros. Esta última aplicação não é tão interessante, pois teria um custo computacional elevado e forneceria apenas

informação do valor ótimo dos parâmetros, sem qualquer estatística da estimação.

A obtenção das estatísticas da estimação depende da determinação das derivadas de ordem 2 da função objetivo, o que torna os métodos determinísticos de ordem 2 os mais adequados para o refinamento do ajuste, já que internamente empregam estas informações. Mesmo no caso de modelos complexos e fortemente não lineares, esses métodos ainda podem ser empregados se forem utilizadas aproximações numéricas para as derivadas. Segundo ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] o algoritmo de Levenberg-Marquardt, um método determinístico de segunda ordem, é a alternativa mais popular para a minimização de funções que envolvem a soma de desvios quadráticos de funções não lineares. O algoritmo é empregado para a estimação dos parâmetros no modelo cinético contínuo de hidrocraqueamento nos trabalhos de ALCÁZAR e ANCHEYTA [1], ELIZALDE *et al.* [32], BECKER *et al.* [14, 15] e [13]. Os detalhes desse algoritmo são apresentados no Apêndice D

Apesar de cruciais para a avaliação da qualidade do ajuste, as estatísticas da estimação não foram avaliadas em nenhum desses trabalhos. Duas das rotinas que foram empregadas apresentam os resultados diretamente. A rotina “*DN2FB*” da biblioteca Port da netlib, empregada por BECKER *et al.* [14, 15], pode fornecer o valor da matriz de covariância dos parâmetros, apesar do cálculo nem sempre ser viável pela instabilidade da determinação das derivadas, já que a rotina emprega exclusivamente diferenças avançadas. Uma implementação mais apropriada é a da rotina “*ODRPACK*” [34], empregada por BALASUBRAMANIAN e PUSHPAVANAM [13], que além de mais estável devido ao uso de derivadas numéricas por diferenças centrais, ainda trata a matriz de covariância para fornecer diretamente o intervalo de confiança dos parâmetros estimados.

Quando o intervalo de confiança de um parâmetro identificado contém o zero, diz-se que tal parâmetro não tem significância estatística, o que indica haver argumentos estatísticos para removê-lo do modelo matemático [63]. A Seção 3.6.1 fornece maiores detalhes da obtenção do intervalo de confiança dos parâmetros como calculado pela rotina “*ODRPACK*”.

Mesmo com os cuidados para escolha das regiões promissoras para o ótimo e observada a significância estatística dos parâmetros estimados, não há garantias da determinação de um resultado global. ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] recomendam análises de sensibilidade no valor da função objetivo em torno do ótimo encontrado para uma suposta identificação do resultado global que são detalhadas na Seção 4.6. No entanto, cabe ressaltar que esta avaliação só garante a obtenção de um ótimo local.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Modelo cinético para a mistura contínua

ROCHA e LAGE [58] reescreveram o modelo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] na variável natural do processo, a temperatura adimensionalizada θ , resultando na Equação 3.1.1, em que $k(\theta)$ é a constante da taxa de hidrocraqueamento e $p(\theta, \Theta)$ é a função de distribuição de rendimentos, que na nova variável tem a forma da Equação 3.1.2.

$$\frac{df_w(\theta, t)}{dt} = -k(\theta) f_w(\theta, t) + \int_{\theta}^1 k(\Theta) f_w(\Theta, t) p(\theta, \Theta) d\Theta \quad (3.1.1)$$

$$p(\theta, \Theta) = \frac{\left[e^{-\left(\frac{\theta/\Theta}{a_1}\right)^2} - e^{(-0.5/a_1)^2} + \delta\left(1 - \frac{\theta}{\Theta}\right) \right]}{\int_0^1 \left[e^{-\left(\frac{\theta/\Theta}{a_1}\right)^2} - e^{(-0.5/a_1)^2} + \delta\left(1 - \frac{\theta}{\Theta}\right) \right] d\theta} \quad (3.1.2)$$

A base dessa transformação de variáveis é a interpretação da função de distribuição de componentes $D(k)$ como o Jacobiano da transformação entre k e θ , que gera o resultado $D(k)dk = Nd\theta$, apresentado na Equação 2.5.26.

Nesta dissertação são propostos 2 modelos de hidrocraqueamento com cinética contínua. Baseiam-se na mudança de variável proposta por ROCHA e LAGE [58] ao modelo desenvolvido por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47].

- Modelo 5P: trata-se da própria formulação de ROCHA e LAGE [58], com a proposta de mudança de variável nas integrações de distribuição de rendimentos desenvolvida na Seção 3.4. É aplicado aos dados experimentais de apenas uma temperatura.

- Modelo 6P: desenvolvido a partir do Modelo 5P, inclui a dependência paramétrica na temperatura. Permite a estimação a partir de dados obtidos em condições de temperatura distintas.

3.1.1 Modelo 5P

O modelo cinético base deste trabalho é o de hidrocraqueamento contínuo na variável θ , proposto por ROCHA e LAGE [58]. Seus parâmetros cinéticos são os mesmos do modelo original de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47]: k_{max} , α , a_0 , a_1 e δ ; que são constantes para determinada temperatura de operação, carga e carregamento de catalisador empregado. Como seus parâmetros não apresentam dependência na temperatura de operação, o modelo limita-se à estimação com dados a cada temperatura de operação fixa.

3.1.2 Modelo 6P

BOOSARI *et al.* [21] propuseram um modelo de hidrocraqueamento contínuo com 10 parâmetros cinéticos dependentes da temperatura. Esse efeito foi incorporado através de um termo exponencial a cada um dos 5 parâmetros do modelo de [47].

Para um parâmetro genérico X_i , a Equação proposta pelos autores é apresentada na Equação 3.1.3

$$X_i(T) = X_i(T_r)e^{\beta_i(T-T_r)} \quad (3.1.3)$$

A utilização de um modelo com tantos parâmetros traria dificuldades ao algoritmo de estimação de busca global que realiza a triagem inicial da estimação.

Por esse motivo propôs-se nesse trabalho uma redução do número de parâmetros do modelo.

Foram realizadas estimações livres a diversas temperaturas com o Modelo 5P, conforme apresentado na Seção 4.4. Essas estimações permitiram identificar o parâmetro k_{max} como o mais sensível à variação de temperatura, além de confirmar a relação exponencial como boa aproximação.

A partir desses resultados, o modelo cinético de hidrocraqueamento para dados não isotérmicos foi proposto com apenas 6 parâmetros. O **Modelo 6P** apresenta o mesmo equacionamento da Equação 3.4.7, exceto pelo parâmetro k_{max} que deixa de ser constante, e passa a ser representado pela Equação 3.1.4.

$$k_{max}(T) = k_{max0}e^{\beta_0(T-T_r)} \quad (3.1.4)$$

A temperatura de referência empregada nesse trabalho foi $T_r = 390^\circ C$, que corresponde à menor temperatura de operação avaliada. A introdução de um único parâmetro permitiu modelar satisfatoriamente o efeito da temperatura sobre os rendimentos do hidrocraqueamento até a temperatura de $430^\circ C$.

3.2 Métodos dos momentos fechados por quadratura

Em muitas aplicações do balanço populacional, as variáveis passíveis de acompanhamento experimental são propriedades da mistura que são integrais da função de distribuição de componentes [57]. Essas propriedades são associadas aos momentos da distribuição, que são as variáveis acompanhadas na solução de equações integro-diferenciais utilizando o **método dos momentos**. De acordo com MARCHISIO *et al.* [50], a técnica é bastante empregada na solução de modelos de balanço populacional.

Em sua forma convencional, o método é limitado a aplicações muito específicas, em que a aplicação do operador de momentos às equações do modelo permitem gerar um sistema de equações fechado. Para ilustrar essa limitação, na Equação 3.2.1 o método é aplicado ao processo de consumo puro, para uma equação da constante da taxa do tipo $k(I) = k_0 I^n$.

$$\begin{aligned}
 \frac{dc(I, t)}{dt} &= -k(I)c(I, t) \\
 \int_0^\infty I^j \frac{dc(I, t)}{dt} dI &= - \int_0^\infty I^j k(I)c(I, t) dI \\
 \frac{d \int_0^\infty I^j c(I, t) dI}{dt} &= -k_0 \int_0^\infty I^{j+n} c(I, t) dI \\
 \frac{d\mu_j}{dt} &= -k_0 \mu_{j+n}
 \end{aligned} \tag{3.2.1}$$

A obtenção do balanço de momentos nesse caso é trivial. Contudo, a EDO resultante apresenta dependência entre os momentos de ordem j e $j + n$. O sistema só é fechado para $n=0$, ou seja, para o caso de uma taxa de consumo constante, independente das propriedades da população.

Se os momentos forem decrescentes, uma forma de fechar o sistema é o truncamento arbitrário das equações no momento de determinada ordem, proposta avaliada por MCCOY [51]. Naturalmente esse tipo de solução introduz um erro na modelagem e os autores verificaram o número de momentos ideais através da convergência de soluções para um número crescente de momentos.

Para modelos mais complexos, envolvendo termos de geração, MARCHISIO *et al.* [50] propuseram adotar uma aproximação por quadratura para os termos integrais

do balanço. Sua aplicação permitiria aproximar os momentos de maior ordem, como mostra a Equação 3.2.2, em que I_i são as abscissas da quadratura e w_i seus pesos.

$$\mu_j = \int_0^\infty I^j c(I, t) dI \cong \sum_{i=1}^N I_i^j w_i \quad (3.2.2)$$

A técnica foi batizada de “quadrature method of moments - QMOM”, ou método dos momentos fechados por quadratura, como ficou conhecida em português.

A condição essencial para o fechamento do sistema é que os pesos e abscissas sejam determinados a partir dos momentos da distribuição [53]. Na prática, ao escolher uma quadratura de N pontos para a aproximação, é necessário resolver um sistema para $2N$ momentos.

Cabe frisar que os pesos e abscissas são determinados em função dos momentos da distribuição e utilizados nas integrações para um dado instante de tempo. Com a variação da população, os momentos variam e novos valores de pesos e abscissas devem ser determinados. Esta conversão de momentos em pesos e abscissas é chamada de **inversão dos momentos** e conta com uma série de algoritmos desenvolvidos para melhorar o condicionamento do sistema a ser resolvido, permitindo assim o emprego de maior número de pontos de quadratura nas soluções.

O algoritmo PDA de GORDON [38] foi a primeira grande contribuição na área, tendo sido recomendado em MCGRAW [53] para aplicação do QMOM utilizando 3 pontos de quadratura. A boa precisão do método permite estas aplicações com poucos pontos de quadratura, mas, de maneira geral, a precisão da solução aumenta com o número de pontos de quadratura. Nesse sentido, UPADHYAY [74] reporta problemas de estabilidade no algoritmo PDA, não obtendo os pesos e abscissas para $N \geq 4$. O autor [74] recomenda o método de Chebyshev, descrito no Apêndice B, para contornar o problema de robustez.

É importante frisar que existe uma restrição construtiva importante dessas quadraturas: é essencial que os momentos formem um conjunto realizável, isto é, representem uma distribuição que é estritamente positiva. Respeitada a restrição, a principal limitação do método é sua velocidade pois o algoritmo de inversão dos momentos apresenta um custo computacional elevado e é repetida a cada passo da integração temporal.

Para evitar esse problema, MARCHISIO e FOX [49] propuseram o **método direto dos momentos fechados por quadratura DQMOM**. no qual a distribuição é representada pela aproximação discreta dada pela quadratura, como na Equação 3.2.3. A substituição dessa aproximação na equação do balanço populacional e a obtenção de seus momentos leva a um sistema onde os pesos e abscissas são as variáveis a serem resolvidas, evitando a inversão dos momentos.

$$f_w(\theta, t) = \sum_{i=1}^{NQ} w_i(t) \delta(\theta(t) - \theta_i(t)) \quad (3.2.3)$$

ROCHA e LAGE [58] empregaram momentos generalizados na solução do modelo de hidrocraqueamento linear, que é uma variante do método DQMOM que será detalhada na próxima Seção.

3.3 Solução do modelo cinético contínuo pelo DQMOGeM

ROCHA e LAGE [58] foram os pioneiros a aplicar os conceitos do DQMOM à cinética contínua, incluindo como caso exemplo o modelo de hidrocraqueamento contínuo de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47]. No caso específico foram utilizados os momentos generalizados, que determinam o que SANTOS [62] chamou de **método de quadratura direta baseado em momentos generalizados - DQMOGeM**.

De acordo com SANTOS [62], os momentos generalizados são mais estáveis para problemas com domínio finito, que é exatamente o caso do modelo de hidrocraqueamento. nesse trabalho, a estabilidade da discretização é essencial na estimação, já que se propõe uma integração temporal com controle do erro. O DQMOM foi avaliado inicialmente, mas inviabilizou a estimação exatamente por problemas de convergência das integrações intermediárias, que são foram observados com o DQMOGeM.

Com a substituição da função distribuição $f_w(\theta, t)$ pela Equação 3.2.3, e a expressão da taxa, k , dada pela Equação 3.3.1, e um pequeno arranjo no termo integral, obtém-se a Equação 3.3.2 [58].

$$k(\theta) = k_{max} \theta^{1/\alpha} \quad (3.3.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N w_i(t) \delta(\theta - \theta_i(t)) \right) = & -k_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \theta^{1/\alpha} \delta(\theta - \theta_i(t)) \\ & + N k_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \int_{\theta}^1 p(\theta, \Theta) \cdot \Theta^{1/\alpha} \delta(\theta - \Theta_i(t)) d\Theta \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Como pesos (w_i) e abscissas (θ_i) variam no tempo, é necessário expandir o termo da derivada na Equação 3.3.2 usando a regra do produto. Após esta expansão, aplica-se o operador de momentos generalizados, $\int_0^\infty p_j(\theta)(\cdot) d\theta$. Com a integração

em θ , os termos que dependem exclusivamente do tempo podem ser retirados da integral, gerando a Equação 3.3.3[58].

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \frac{dw_i(t)}{dt} \int_0^1 p_j(\theta) \delta(\theta - \theta_i(t)) d\theta \\
& + \sum_{i=1}^N w_i(t) \frac{d\theta_i(t)}{dt} \int_0^1 p_j(\theta) \delta'(\theta - \theta_i(t)) d\theta = \\
& -k_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \int_0^1 p_j(\theta) \theta^{1/\alpha} \delta(\theta - \theta_i(t)) d\theta \\
& + Nk_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \int_0^1 p_j(\theta) \int_{\theta}^1 p(\theta, \Theta) \cdot \Theta^{(1/\alpha)} \delta(\Theta - \Theta_i(t)) d\Theta d\theta
\end{aligned} \tag{3.3.3}$$

O último termo da Equação 3.3.3 pode ser simplificado se for proposta a mudança da ordem da integração, um procedimento comum nas discretizações apresentadas por RAMKRISHNA [57]. O único cuidado nessa etapa é manter o intervalo de integração consistente com o original. O resultado é apresentado na Equação 3.3.4 [58].

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \frac{dw_i(t)}{dt} \int_0^1 p_j(\theta) \delta(\theta - \theta_i(t)) d\theta \\
& + \sum_{i=1}^N w_i(t) \frac{d\theta_i(t)}{dt} \int_0^1 p_j(\theta) \delta'(\theta - \theta_i(t)) d\theta = \\
& -k_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \int_0^1 p_j(\theta) \theta^{1/\alpha} \delta(\theta - \theta_i(t)) d\theta \\
& + Nk_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \int_0^1 \Theta^{1/\alpha} \delta(\Theta - \Theta_i(t)) \left[\int_0^{\Theta} p_j(\theta) p(\theta, \Theta) d\theta \right] d\Theta
\end{aligned} \tag{3.3.4}$$

A integral mais externa é resolvida pelas propriedades da função delta de Dirac, resultando no sistema de equações diferenciais da Equação 3.3.5 [58].

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N \frac{dw_i(t)}{dt} p_j(\theta_i(t)) - \sum_{i=1}^N w_i(t) \frac{d\theta_i(t)}{dt} p_j'(\theta_i(t)) = \\
-k_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \theta_i(t)^{(1/\alpha)} p_j(\theta_i(t)) \\
+Nk_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \theta_i^{1/\alpha} \int_0^{\theta_i} p_j(\theta) p(\theta, \theta_i) d\theta \\
\text{para } j = 0, \dots, 2N - 1
\end{aligned} \tag{3.3.5}$$

O número de pontos de quadratura N é definido na inicialização da solução, determinando a construção de um sistema com $2N$ equações a partir da Equação 3.3.5. É nesse ponto da modelagem que a **caracterização adaptativa** fica evidente: o sistema linear obtido trata as variações dos pesos e das abscissas da quadratura no tempo, ou seja, não só a quantidade mas a identidade dos compostos se adaptam ao craqueamento dos produtos.

O último termo à direita da Equação 3.3.5 é o termo de geração do hidrocraqueamento linear, que a cada intervalo de tempo deve ser avaliado para cada um dos N pontos de quadratura, em todas as $2N$ equações do balanço, totalizando $2N^2$ integrações.

Este custo computacional pode ser minimizado significativamente com a proposta da troca de variável de integração na função de distribuição de rendimentos, desenvolvida nesse trabalho e apresentada a seguir.

3.4 Integração da função de distribuição de rendimentos

Na solução do modelo de hidrocraqueamento contínuo por discretização, seja ela uniforme ou com o emprego das quadraturas adaptativas, surgem termos com a integral da distribuição de rendimentos que precisam ser avaliados numericamente. RAMKRISHNA [57] reporta em linhas gerais que o emprego de distribuições com variáveis adequadas poderia reduzir significativamente o número necessário destas avaliações.

Com esse objetivo, nesse trabalho introduz-se uma mudança de variável na gaussiana assimétrica de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], o que permite isolar fora destes integrais os termos com dependência temporal, reduzindo significativamente o número necessário de suas avaliações. Por se tratar de uma mudança de variável, não há redução da acurácia da solução mas apenas no seu custo computacional. Os detalhes da proposta são apresentados nas próximas seções

para a aplicação a quadraturas adaptativas, iniciando com a aplicação a momentos convencionais (solução DQMOM) e em seguida para os momentos generalizados (solução DQMoGeM).

3.4.1 Aplicação a momentos convencionais

Na solução do modelo de hidrocraqueamento empregando quadraturas adaptativas, obtém-se o sistema linear na forma geral apresentada na equação 3.3.5. Na solução pelo método DQMOM, são utilizados os momentos tradicionais, de forma que os pesos da integral da distribuição de rendimentos são dados por: $p_j(\theta) = \theta^j$. Neste caso, é preciso integrar numericamente a Equação 3.4.1, onde a dependência de θ_i com o tempo é omitida por conveniência.

$$\int_0^{\theta_i} p_j(\theta)p(\theta, \theta_i)d\theta = \frac{\int_0^{\theta_i} \theta^j \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-\left(\frac{\theta/\theta_i}{\alpha_1}\right)^2} - A + \delta \left(1 - \frac{\theta}{\theta_i}\right) \right] d\theta}{N \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-\left(\frac{\theta/\theta_i}{\alpha_1}\right)^2} - A + \delta \left(1 - \frac{\theta}{\theta_i}\right) \right] d\theta} \quad (3.4.1)$$

Observa-se que apenas um termo no numerador, θ^j , não é função da relação θ/θ_i . Propõe-se assim a mudança de variável $\Theta = \theta/\theta_i$ e com ela surgem os novos limites de integração: para $\theta = 0$, $\Theta = 0$, enquanto para $\theta = \theta_i$, $\Theta = 1.0$, transformando o intervalo para $[0,1]$.

A principal vantagem dessa substituição é que toda dependência temporal fica concentrada no termo $\theta_i^j(t)$, fora das integrais, conforme a Equação 3.4.2.

$$\int_0^{\theta_i} p_j(\theta)p(\theta, \theta_i)d\theta = \theta_i^j(t) \frac{\int_0^1 \Theta^j \left[e^{-\left(\frac{\Theta}{\alpha_1}\right)^2} - A + \delta (1 - \Theta) \right] d\Theta}{N \int_0^1 \left[e^{-\left(\frac{\Theta}{\alpha_1}\right)^2} - A + \delta (1 - \Theta) \right] d\Theta} \quad (3.4.2)$$

Na solução direta do problema, para determinado conjunto de parâmetros do modelo, o numerador da Equação 3.4.2 precisa ser avaliado para cada um dos $2N$ momentos. Essas avaliações já incluem o termo no denominador, que corresponde ao numerador avaliado em $j = 0$. Desta forma, apenas $2N$ integrações numéricas são realizadas, independentemente de quantos sejam os passos da integração temporal.

Para comparação, na forma tradicional da Equação 3.4.1, a solução com np

passos de tempo, exigiria $2N^2np$ integrações: são avaliados $2N$ momentos para cada uma das N abscissas, a cada passo da integração temporal. É importante frisar que a transformação é analítica, não introduzindo aproximações na solução.

Ao longo das estimações, foi identificado que o método DQMOM poderia estar limitando a acurácia numérica da solução, pela grande amplitude de variação dos momentos calculados. O método DQMOGeM foi então implementado. Uma das diferenças entre os dois métodos é a normalização da distribuição de rendimentos, apresentada para o caso dos momentos generalizados na sequência.

3.4.2 Aplicação a momentos generalizados

No caso da aplicação do método dos momentos generalizados, um polinômio ortonormal P_j , definido pela Equação 3.4.3, substitui o monômio θ^j empregado nos momentos convencionais.

$$P_j(x) = c_{j,0} + c_{j,1}x + c_{j,2}x^2 + \dots + c_{j,j}x^j \quad (3.4.3)$$

Nesse trabalho, são utilizados os polinômios de Legendre transladados, definidos no domínio $[0, 1]$ e, assim, compatíveis com a variável de distribuição utilizada (temperatura de ebulição normalizada).

A mesma mudança de variável proposta para momentos convencionais pode ser proposta para os momentos generalizados da função distribuição de rendimentos, aproveitando-se da linearidade das integrais. Desta forma, aplicando-se a definição 3.4.3 à Equação 3.4.1, obtém-se a Equação:

$$\begin{aligned} I_{p|\theta} N \int_0^{\theta_i} P_j(\theta) p(\theta, \theta_i) d\theta = & c_{j,0} \int_0^{\theta_i} \left[e^{-\left(\frac{(\theta/\theta_i)\frac{\alpha_0}{\alpha}}{a_1}\right)^2} - A + \delta \left(1 - \frac{\theta}{\theta_i}\right) \right] d\theta \\ & + \dots + \\ & c_{j,j} \int_0^{\theta_i} \theta^j \left[e^{-\left(\frac{(\theta/\theta_i)\frac{\alpha_0}{\alpha}}{a_1}\right)^2} - A + \delta \left(1 - \frac{\theta}{\theta_i}\right) \right] d\theta \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

em que $I_{p|\theta}$ é definido pela Equação 3.4.5.

$$I_{p|\theta} = \int_0^1 \left[e^{-\left(\frac{(\theta/\theta_i)\frac{\alpha_0}{\alpha}}{a_1}\right)^2} - A + \delta \left(1 - \frac{\theta}{\theta_i}\right) \right] d\theta \quad (3.4.5)$$

Propõe-se novamente a mudança de variável $\Theta = \frac{\theta}{\theta_i}$ e o resultado é apresentado na Equação 3.4.6.

$$\begin{aligned}
I_{p|\Theta} N \int_0^1 P_j(\theta) p(\theta, \theta_i) d\theta &= c_{j,0} \int_0^1 \left[e^{-\left(\frac{\Theta \frac{a_0}{\alpha}}{a_1}\right)^2} - A + \delta(1 - \Theta) \right] d\Theta \\
&+ \dots + \\
c_{j,j} \theta_i^j \int_0^1 \Theta^j &\left[e^{-\left(\frac{\Theta \frac{a_0}{\alpha}}{a_1}\right)^2} - A + \delta(1 - \Theta) \right] d\Theta
\end{aligned} \tag{3.4.6}$$

em que $I_{p|\Theta} = I_{p|\theta}$

Pela avaliação das Equações 3.4.6 e 3.4.5, observa-se que o número de integrações numéricas necessárias à solução direta do modelo permanece $2N$.

Na implementação da estimação dos parâmetros do modelo nesse trabalho, cada iteração do otimizador inicia-se com os cálculos dessas integrais para os valores atualizados dos parâmetros. Esses resultados são armazenados e utilizados na integração temporal daquela iteração, otimizando os cálculos da distribuição de rendimentos.

As expressões dos momentos generalizados da distribuição de rendimentos, Equação 3.4.6, são substituídas na Equação 3.3.5, levando ao sistema final de equações para o hidrocraqueamento linear isotérmico, apresentado na Equação 3.4.7.

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^N \frac{dw_i(t)}{dt} P_j(\theta_i(t)) - \sum_{i=1}^N w_i(t) \frac{d\theta_i(t)}{dt} P_j'(\theta_i(t)) = \\
&\quad -k_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \theta_i(t)^{(1/\alpha)} P_j(\theta_i(t)) \\
&+ k_{max} \sum_{i=1}^N w_i(t) \theta_i(t)^{(1/\alpha)} \sum_{i=1}^N \sum_{k=0}^{2N-1} \frac{c_{j,k}}{I_{p|\Theta}} \theta_i^k \int_0^1 \Theta^k \left[e^{-\left(\frac{\Theta \frac{a_0}{\alpha}}{a_1}\right)^2} - A + \delta(1 - \Theta) \right] d\Theta
\end{aligned} \tag{3.4.7}$$

Com a substituição fica clara a eliminação da dependência do modelo no número de pontos de quadratura N , conforme reportado por ROCHA e LAGE [58].

3.5 Métodos auxiliares empregados na solução DQMoGeM

Nesta seção são apresentadas as metodologias específicas utilizadas na compatibilização da informação experimental ao método de solução DQMoGeM.

O primeiro método trata da obtenção de distribuições suaves a partir das

curvas PEV experimentais e determinação de seus momentos. Esses momentos são utilizados na inicialização da solução DQMoGeM e na etapa de estimação do parâmetros, dependendo da função objetivo usada. O procedimento de cálculo das distribuições suaves é analítico e independente de parâmetros do modelo, sendo necessária uma única execução em toda a estimação. Essas características o tornam mais eficiente que a proposta de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39], utilizada na inicialização da solução por discretização uniforme, discutida na Seção 2.6.1.

O segundo método também é implementando de forma analítica e transforma os resultados numéricos do modelo, que são pesos e abscissas da quadratura, em valores da distribuição mássica acumulada, ou PEV numérica dos produtos. É uma etapa fundamental para visualização prática dos resultados do modelo, quando emprega-se a solução por quadraturas adaptativas.

Tratamento da PEV experimental por splines cúbicas suavizantes

As curvas PEV experimentais são distribuições de frações mássicas acumuladas ($F_w(\theta)$) descritas por um conjunto de pontos discretos. Isto torna necessário o emprego de métodos de interpolação/extrapolação na caracterização do dado experimental.

Na solução proposta por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] para seu modelo de hidrocraqueamento contínuo, a PEV da carga é discretizada de maneira uniforme e ELIZALDE e ANCHEYTA [31] reportam o uso de interpoladores de Lagrange nessa etapa. O procedimento de GOVINDHAKANNAN e RIGGS [39] é então utilizado para a construção da função de distribuição contínua $f_w(\theta)$, mas a rigor, esse último é apenas uma interpolação entre os dados discretos fornecidos como entrada do método.

Para as curvas de produto tratadas nesse trabalho, não é possível obter curvas monotônicas com o uso dos interpoladores de Lagrange, o que inviabiliza o uso dessa interpolação.

Além disso, na solução pelo DQMOGeM, são requeridos os momentos da distribuição de componentes da carga $f_w(\theta)$, que é a derivada primeira da PEV experimental. dessa forma, o procedimento de interpolação da PEV deve gerar uma curva suave, de preferência com forma analítica e diferenciável.

O ajuste de parâmetros em formas funcionais simples pré-determinadas foi explorado por JOHN *et al.* [42] na reconstrução de distribuições. Foi evidenciado que a capacidade de ajuste é limitada comparado por exemplo à reconstrução utilizando splines, que são aproximações por polinômios seccionados cujo valor das interseções é exatamente o valor conhecido da função.

Uma formulação mais adequada às necessidades deste trabalho são as **splines suavizadas** de Schoenberg e Reinsch [20], que também são aproximações por

polinômios seccionados mas que permitem tanto gerar curvas suaves como controlar a aproximação de pontos experimentais específicos no ajuste. De acordo com a definição apresentada em BOOR [20], seja uma função supostamente suave, $g(x)$, cujos valores aproximados $y_i = g(x_i) + e_i$, são conhecidos em n_p pontos e se tenha uma estimativa de seus desvios padrão em cada ponto, δy_i ; define-se uma aproximação $s(x)$, definida em cada intervalo de dados $[x_i, x_{i+1}]$ como $s_i(x)$, que minimiza a Equação 3.5.1 para determinado parâmetro α_s e sobre todas as suas derivadas de ordem m da função $s^{(m)}(x)$.

$$\alpha_s \sum_{i=1}^{n_p} \left(\frac{y_i - s(x_i)}{\delta y_i} \right)^2 + (1 - \alpha_s) \int_{x_1}^{x_{n_p}} (s^{(m)}(x))^2 dx \quad (3.5.1)$$

A interpretação de BOOR [20] é que o parâmetro α_s pondera a aproximação entre o ajuste dos dados experimentais por mínimos quadrados ponderados e a obtenção de uma curva suave, que são metas naturalmente conflitantes. Ainda segundo o autor, a solução da Equação 3.5.1 é uma função spline de ordem γ , igual a $2m$, que apresenta nós simples em x_2, \dots, x_{n_p-1} e satisfaz às condições de terminação da Equação 3.5.2, conhecidas como condições naturais.

$$s^{(j)}(x_1) = s^{(j)}(x_{n_p}) = 0; \text{ para } j = m, \dots, \gamma - 2 \quad (3.5.2)$$

A chamada ordem de uma spline corresponde ao grau do polinômio na aproximação em cada intervalo mais um. Assim, quando se empregam cúbicas para a interpolação, trata de uma função spline de ordem $\gamma = 4$, cuja oscilação é amortecida minimizando-se as variações de suas derivadas de ordem $m = 2$ ao longo de todo domínio da função.

Na implementação da rotina em FORTRAN “smooth.f”, fornecida na página 211 de BOOR [20], o parâmetro fornecido pelo usuário que determina o ajuste é S , que corresponde ao somatório dos desvios ponderados do ajuste, definido na Equação 3.5.3. O valor é imposto como restrição a ser atendida pelo algoritmo de otimização que minimiza a Equação 3.5.1.

$$S = \sum_{i=1}^{n_p} \left(\frac{y_i - s(x_i)}{\delta y_i} \right)^2 \quad (3.5.3)$$

No retorno desse algoritmo são determinados os coeficientes dos polinômios que definem a função spline, Equação 3.5.4, e o fator de ponderação α_s .

$$s(x) = \sum_{i=1}^{n_p-1} s_i(x)[H(x - x_i) - H(x - x_{i+1})], \quad x \in [x_1, x_{n_p}] \quad (3.5.4)$$

Nesse trabalho serão utilizadas as splines cúbicas e a aproximação s_i é definida no intervalo $[x_i, x_{i+1}]$ pela Equação 3.5.5.

$$s_i(x) = a_i + b_i(x - x_i) + c_i(x - x_i)^2 + d_i(x - x_i)^3 \quad (3.5.5)$$

Sua condição de terminação natural é obtida da Equação 3.5.2 para $j = 4$ e $m = 2$ e apresentada na Equação 3.5.6. A condição de continuidade é estabelecida pela Equação 3.5.7.

$$s^{(2)}(x_1) = s^{(2)}(x_{n_p}) = 0 \quad (3.5.6)$$

$$s^{(j)}(x_{i+1}) = s^{(j)}(x_i) \quad (j = 0, 1 ; i = 1, \dots, n_p - 2) \quad (3.5.7)$$

A partir da Equação 3.5.5 e de sua derivada segunda, são estabelecidos as relações da Equação 3.5.8.

$$a_i = s(x_i), \quad c_i = s''(x_i)/2, \quad i = 1, \dots, n_p - 1 \quad (3.5.8)$$

Nas splines convencionais (sem suavização), a_i é o próprio valor experimental y_i . Para as splines suavizantes, as condições de continuidade (Equação 3.5.7) e terminação (Equação 3.5.6) são utilizadas para escrever a Equação 3.5.1 em função do vetor $\mathbf{a} = [a_i]$. A obtenção do sistema de equações e minimização analítica da expressão resultante é apresentada nas páginas 209 a 211 do livro de BOOR [20], e descrita no Apêndice C.

Neste trabalho as splines cúbicas suavizantes serão empregadas para aproximação das curvas PEV experimentais, usando a variável de distribuição θ . Dessa forma, $s(\theta)$ é uma equação analítica para a distribuição de frações mássicas acumuladas, $F_w(\theta)$. Para obter a função de distribuição de frações mássicas equivalente, aplica-se à primeira derivada à distribuição cumulativa, ou seja, $f_w(\theta) = s'(\theta)$. Em posse de uma equação analítica para a função de distribuição, seus momentos convencionais são determinados em dupla precisão e empregados na inicialização da solução DQMoGeM ou como informação adicional para a estimação de parâmetros do modelo.

A partir da escolha apropriada do valor mínimo para o parâmetro de ajuste da suavização, S , é possível garantir a obtenção de uma função de distribuição, $f_w(\theta)$, estritamente crescente, condição essencial à determinação de pesos e abscissas na quadratura de Gauss Christoffel. Como o valor do parâmetro afeta a forma da distribuição obtida, fez-se nesse trabalho uma pequena análise de sensibilidade de sua influência sobre os resultados da estimação.

Uma melhor forma de executar a reconstrução das distribuições seria o método

de máxima entropia, que de acordo com MEAD e PAPANICOLAOU [54] é menos sujeito às oscilações típicas das expansões polinomiais. No entanto, não foram encontradas bibliotecas numéricas na literatura rigorosamente testadas para essa aplicação e uma implementação nova, sem garantia de robustez nos resultados poderia prejudicar consideravelmente a estimação não linear. Em razão disso, sua avaliação não fez parte do escopo deste trabalho.

Reconstrução das PEVs de produto por séries de Fourier generalizadas.

Para permitir a estimação dos parâmetros do modelo de hidrocraqueamento é necessário um procedimento que determine a integral da distribuição numérica, ou seja, a curva PEV de produto numérica a partir dos pesos e abscissas da quadratura, obtidos na solução do modelo usando o DQMOGeM.

A aproximação da distribuição por séries de polinômios ortonormais, formalmente introduzida por LIU e WONG [48] e desenvolvida por LAGE [46] é uma alternativa apropriada para esta etapa. Este método tem origem na discretização de pseudocomponentes no contexto da termodinâmica contínua e propõe aproximar a distribuição de componentes, $f(I)$, por uma série de polinômios ortonormais, ϕ_i , de ordem m , segundo a Equação 3.5.9 [46].

$$f(I) = \sum_{i=0}^m f_i \phi_i(I) \quad (3.5.9)$$

A partir da aproximação, as propriedades integrais da distribuição poderiam ser calculadas por quadratura de Gauss-Christoffel. Além da extensão do QMOM à termodinâmica contínua, um segundo resultado importante de LAGE [46] foi identificar que a discretização obtida pela quadratura de Gauss Christoffel independe da forma funcional da base polinomial usada na Equação 3.5.9. Dessa forma, qualquer base pode ser utilizada na expansão, bastando ser definida em um intervalo compatível com o domínio do problema.

Nesse trabalho, os componentes da mistura são identificados por uma temperatura de ebulição normalizada θ , definida no intervalo $[0, 1]$. Os polinômios de Legendre deslocados foram utilizados pela compatibilidade com o intervalo, seguindo proposta de ROCHA e LAGE [58]. Uma vez escolhida a família de polinômios Φ_n , os coeficientes de Fourier são calculados a partir da Equação 3.5.9 e da definição de ortogonalidade, que resultam na Equação 3.5.10 [46].

$$f_i \equiv \langle f, \Phi_i \rangle = \int P(I) f(I) \Phi_i(I) dI \quad (3.5.10)$$

$$i = 0, \dots, m$$

em que $P(I)$ é a função peso associada à família de polinômios ortogonais utilizada. A integral no lado direito da Equação 3.5.10 pode ser aproximada pela regra de quadratura de Gauss-Christoffel de N pontos, de função peso $f(I)$, gerando a Equação 3.5.11 que efetivamente é utilizada nos cálculos.

$$f_i \equiv \langle f, \Phi_i \rangle \cong \sum_{j=1}^N w_j P(I_j) \Phi_i(I_j) \quad (3.5.11)$$

$$i = 0, \dots, m$$

As quadraturas de Gauss-Christoffel integram exatamente os polinômios de grau até $2N - 1$ [36]. Dessa forma, é possível obter $2N$ termos exatos da expansão polinomial utilizando as quadraturas e esse foi o número adotado nas reconstruções das distribuições nesse trabalho. Como foram empregados os polinômios de Legendre deslocados e sua função peso tem ordem 0, $P(I) = 0$, isso implica que a ordem da aproximação obtida foi $m = 2N - 1$. Podem ser utilizadas expansões com mais termos, mas nesse caso a quadratura introduziria erro na determinação dos coeficientes de ordem superior.

Uma vez determinados os coeficientes da aproximação, a distribuição na Equação 3.5.9 pode ser integrada, obtendo-se a distribuição acumulada ou PEV numérica do produto. Esta compatibilização do resultado da solução DQMoGeM com os resultados experimentais é essencial para a aplicação do método porque permite escrever a função objetivo em termos dos resíduos nos pontos da curva PEV de produto, o que não exige manipulação desses dados experimentais e garante que os resultados do modelo se aproximem diretamente da informação de interesse. Todo o procedimento de reconstrução da distribuição foi implementado de forma analítica nesse trabalho, viabilizando o emprego de resíduos nos pontos da PEV como função objetivo da estimação.

Uma alternativa computacionalmente mais econômica seria compor a função objetivo em termos dos pesos e abscissas. Porém como nesse trabalho esses valores são determinados para uma forma suavizada da curva experimental, mesmo se fosse possível obter um ajuste perfeito nos pesos e abscissas, a PEV numérica resultante ainda apresentaria o resíduo proveniente da suavização.

3.6 Estimação de parâmetros

A estimação dos parâmetros nos modelos de hidrocraqueamento contínuo usualmente emprega o método dos mínimos quadrados e diferentes implementações do algoritmo de Levenberg-Marquadt, exemplos são encontrados em LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], ELIZALDE *et al.* [32], ELIZALDE e ANCHEYTA [31], LABABIDI e ALHUMAIDAN [44] e BECKER *et al.* [14].

A estimação não linear formula um problema de otimização para minimização dos resíduos entre os dados experimentais e os resultados do modelo, estimando todos os parâmetros de uma vez. Em sua formulação mais geral, a função objetivo empregada nessas estimações utiliza desvios quadráticos ponderados, cujos pesos podem indicar quais os dados mais confiáveis do conjunto ou se esses dados apresentam dispersões distintas [1]. No entanto, BOGGS e ROGERS [19] reforçam que a escolha desses pesos não é tão trivial e seu resultado afeta a estimação.

Segundo ALCÁZAR e ANCHEYTA [1], modelos fortemente não lineares e com vários parâmetros podem apresentar múltiplas soluções na estimação não linear. O ótimo encontrado seria fortemente influenciado pela inicialização dos parâmetros. Nesse sentido, todos os artigos referenciados no primeiro parágrafo dessa seção são incompletos por não fornecerem detalhes de como foram escolhidos os valores iniciais ou os intervalos de busca destes parâmetros.

Neste trabalho propõe-se um cuidado maior com a etapa de estimação, empregando em sequência um método de busca global para triagem da região ótima seguido de um método local para refinar a solução.

O método global é o DIRECT [34], cujo nome vem de *divided rectangles*. O método realiza a busca intervalar determinística e mantém os valores obtidos da função objetivo para definição de regiões promissoras onde há refinamento da busca. Há um padrão geométrico bem definido de divisão do domínio aplicado em todas as iterações o que nomeia o método.

A etapa de refinamento utiliza o pacote *ODRPACK* [19], que traz uma implementação do algoritmo de Levenberg-Marquardt. Essa rotina também é a responsável por estimar os intervalos de confiança dos parâmetros, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.6.1.

Nas primeiras estimações com a associação dos métodos foi verificado que apenas a obtenção de intervalos de confiança significativos não seria suficiente para garantir bons resultados da estimação. Era necessário utilizar intervalos para os valores dos parâmetros adequados na inicialização.

ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] recomendam que, sempre que possível, a inicialização dos parâmetros utilize resultados de estudos anteriores para levar ao menos às ordens de grandeza dos valores dos parâmetros. Se esses resultados não

estiverem disponíveis, um procedimento de triagem é recomendado.

Diante da possibilidade de obtenção de mínimos locais, ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] recomendam uma **análise de sensibilidade** ao redor do ótimo identificado. Essa análise consiste em determinar o valor da função objetivo para perturbações em cada um dos parâmetros. Se o mínimo da função objetivo permanecer no ponto 0% de perturbação, o ponto seria um **ótimo global**, na avaliação dos autores, apesar disto não estar garantido.

ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] consideram que avaliação da distribuição dos resíduos no ponto ótimo também é outro importante fator para determinar a adequação do modelo. Idealmente devem ser obtidos resíduos igualmente distribuídos em torno do valor zero.

A avaliação dos resíduos ainda pode sugerir a presença de *outliers* nos dados experimentais, que podem afetar significativamente o ajuste por mínimos quadrados. Há diversos testes estatísticos para rotulação desses valores [65], o empregado foi o *boxplot*.

O procedimento de estimação a partir dos dados experimentais detalhado na Seção 4.5 foi formulado considerando todos estes aspectos.

3.6.1 Obtenção do intervalo de confiança dos parâmetros

A rotina ODRPACK é utilizada nesse trabalho para refinar os resultados de uma primeira estimação, realizada por um método de busca global direta. Sua aplicação permite obter os intervalos de confiança dos parâmetros estimados, que são essenciais para a discussão de relevância e adequação do número de parâmetros do modelo.

Os detalhes dos cálculos desses intervalos de confiança são apresentados em BOGGS e ROGERS [19]. Nesse trabalho não são considerados os erros nas variáveis do modelo, o que leva a certas simplificações do equacionamento original, que são apresentadas na sequência, para o caso de um único experimento com múltiplas respostas.

A função objetivo é representada na Equação 3.6.1, em função de um conjunto de p parâmetros, β . Trata-se de um somatório de mínimos quadrados ponderados entre os resultados experimentais, y_i , e aqueles obtidos através da modelagem do processo $F_{m_i}(x_i, \beta)$, considerando um conjunto de pesos w_i .

$$F_{obj}(\beta) = \sum_{i=1}^n w_i^2 [(F_{m_i}(x_i; \beta) - y_i)^2] \quad (3.6.1)$$

Propõe-se compor a função objetivo com dois tipos de resíduos, com pesos distintos:

- Resíduos absolutos nos pontos da curva PEV ($w_i = 1$)

- Resíduos relativos nos momentos convencionais μ_i ($w_i = 1/\mu_i$)

Os resíduos nos momentos são ponderados individualmente, para compensar a redução de seus valores com o aumento da ordem dos mesmos. Não são avaliadas ponderações distintas entre os dois tipos de resíduos, até porque não haveria uma métrica consistente para a avaliação dessa ponderação.

Introduzindo o vetor de resíduos, $R(\beta)$, cujos elementos são expressos pela Equação 3.6.2 e a matriz diagonal com os pesos dos resíduos $\Omega = [w_1, \dots, w_n]$ escreve-se a soma dos resíduos ponderados em forma matricial na Equação 3.6.3.

$$r_i(\beta) = F_{m_i}(x_i; \beta) - y_i \quad i = 1, \dots, n \quad (3.6.2)$$

$$F_{obj}(\beta) = R(\beta)^T \Omega R(\beta) \quad (3.6.3)$$

A rotina ODRPACK realiza a minimização dessa função objetivo usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

A construção do intervalo de confiança dos parâmetros é executada após a estimação propriamente dita. O modelo é linearizado no ponto ótimo identificado e a matriz de covariância dos estimadores $\hat{\beta}$ é calculada pela Equação 3.6.4 [19].

$$V = \sigma^2 [R'(\hat{\beta})^T \Omega R'(\hat{\beta})]^{-1} \quad (3.6.4)$$

Aplica-se a hipótese do experimento bem feito, onde se assume a máxima probabilidade de se encontrar os dados experimentais [63], ou seja, os desvios existentes nos resultados devem-se, exclusivamente, à precisão dos instrumentos empregados em sua aferição. Dessa forma, segundo BOGGS e ROGERS [19], os resíduos $r_i(\beta)$ deveriam apresentar distribuição normal com média 0 e variância $(\sigma)^2 \Omega^{-1}$.

Na rotina, esta variância residual é estimada pela Equação 3.6.5 [19].

$$(\hat{\sigma})^2 = \frac{R(\beta)^T R(\beta)}{(n - p)} \quad (3.6.5)$$

O intervalo com $100(1 - \alpha)\%$ de confiança para os parâmetros $\hat{\beta}_i$ é expresso em função da variância do parâmetro, $V_{j,j}$, e do valor da distribuição t de Student, com $n - p$ graus de liberdade e probabilidade de $100(1 - \alpha/2)\%$, de acordo com a Equação 3.6.6 [19].

$$\left| \hat{\beta}_j - \beta_j \right| \leq V_{j,j}^{1/2} t_{n-p, 1-\alpha/2} \quad (3.6.6)$$

Caso o valor 0 esteja contido no intervalo de confiança de um parâmetro identificado, esse não possui relevância estatística e poderia ser retirado do modelo

para um novo ajuste, possivelmente melhor que o primeiro.

A acurácia dos cálculos é importante para evitar conclusões precipitadas sobre a qualidade do modelo. Verifica-se na Seção 5.3.1 que a solução com apenas 4 pontos de quadratura apresentou problemas nesse sentido.

Capítulo 4

Procedimento Numérico

4.1 Dados experimentais

Os dados experimentais de EL-KARDY [29] foram empregados nesse trabalho para a estimação dos parâmetros do modelo cinético de hidrocraqueamento. Tratam-se de avaliações em planta piloto do hidrocraqueamento de um gasóleo de destilação a vácuo na faixa de 380°-550°C, em diversas condições de temperatura e tempo espacial.

O catalisador utilizado na geração desses dados foi produzido pelos próprios autores, na forma de um extrudado com 8,0% de níquel e 16,0% de molibdênio, ambos na forma de óxidos, suportados em uma matriz de sílica-alumina contendo 60% em sílica. A ativação dos óxidos metálicos do catalisador foi realizada através da sulfetação: uma mistura de H_2 com H_2S , a 4% de H_2S e vazão de 100 litros por hora foi aplicada por 10 a 12 horas ao leito catalítico a 350°C e pressão constante de 2 kgf/cm^2 [29]. Para evitar a influência da desativação do catalisador ao longo das corridas, os autores reportam a substituição do leito catalítico após poucas operações, apesar de não deixar claro o critério empregado na definição da frequência de troca.

Parte da caracterização da carga apresentada por EL-KARDY [29] é reproduzida na Tabela 4.1. Dois detalhes são importantes nesses dados, a falta de uma curva PEV experimental para caracterizar a carga e a presença de contaminantes significativa na mesma (enxofre e nitrogênio), que são excluídos da base de cálculos dos rendimentos.

Após a reação e redução da pressão e temperatura de operação, os vapores são separados da fase líquida e determinados através de cromatografia, enquanto o hidrocarboneto líquido é caracterizado por ensaios de destilação. Os resultados destes ensaios foram reportados como rendimentos em percentual mássico em relação à carga isenta de contaminantes, apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente para as fases gasosa e líquida.

Tabela 4.1: Caracterização da carga empregada por EL-KARDY [29]

Faixa de destilação, °C	380-550
Massa molecular média	425
Massa específica(a 60°F),g/ml	0,931
Teor de enxofre, wt%	2,9
Teor de nitrogênio, wt%	0,82

Fonte: parcialmente reproduzido de EL-KARDY [29]

Tabela 4.2: Rendimentos em hidrocarbonetos gasosos de EL-KARDY [29]

T (°C)	τ (h)	Hidrocarbonetos gasosos				
		C_1	C_2	C_3	C_4	$C_5-80^\circ\text{C}$
390°C	2,00	0,62	0,56	1,42	1,69	1,74
	1,00	0,36	0,33	0,87	0,90	1,05
	0,66	0,26	0,26	0,62	0,67	0,70
	0,50	0,18	0,16	0,48	0,58	0,61
	0,40	0,14	0,11	0,40	0,50	0,58
	0,50	0,09	0,08	0,37	0,43	0,55
410°C	2,00	0,85	0,65	2,05	2,35	3,51
	1,00	0,68	0,53	1,55	1,45	2,72
	0,66	0,52	0,49	1,15	1,23	2,02
	0,50	0,29	0,27	0,92	1,08	1,15
	0,40	0,20	0,23	0,75	0,96	1,05
	0,50	0,16	0,18	0,62	0,79	0,90
430°C	2,00	1,39	1,45	3,73	3,85	6,92
	1,00	1,10	1,23	2,98	3,05	4,78
	0,66	1,00	1,15	2,50	2,77	3,16
	0,50	0,85	0,72	1,75	1,95	2,68
	0,40	0,77	0,69	1,62	1,79	2,57
	0,50	0,60	0,58	1,40	1,50	2,01
450°C	2,00	2,72	2,64	5,56	6,31	19,03
	1,00	1,81	1,72	4,40	5,02	14,15
	0,66	1,27	1,22	3,13	3,77	5,20
	0,50	1,01	0,96	2,51	2,74	4,37
	0,40	0,97	0,73	2,10	2,15	3,90
	0,50	0,84	0,66	1,83	1,95	3,30

Fonte: reproduzido de EL-KARDY [29]

Optou-se neste trabalho em agrupar os rendimentos nas fases gasosa e líquida em uma única curva PEV de produto, adicionado os rendimentos das faixas em

Tabela 4.3: Rendimentos do hidrocrackeamento de fração de gasóleo de vácuo de EL-KARDY [29]

T (°C)	τ (h)	Gases	Nafta leve IBP-80°C	Gasolina 80-150°C	Querosene 150-250°C	Gasóleo 250-380°C	Resíduo >380°C	Líquidos <380°C	Conversão <380°C
390°C	2,00	5,61	0,42	5,47	15,15	19,35	54,00	94,39	46,00
	1,00	3,20	0,31	3,75	8,72	11,25	72,77	96,80	27,23
	0,66	2,29	0,24	2,85	6,05	7,67	80,90	97,71	19,10
	0,50	1,80	0,21	2,18	4,73	5,97	85,11	98,20	14,89
	0,40	1,55	0,18	1,83	3,91	4,82	87,71	98,45	12,29
	0,50	1,35	0,17	1,60	3,45	4,10	89,33	98,65	10,67
410°C	2,00	8,81	0,60	9,07	21,23	25,28	35,01	91,19	64,99
	1,00	6,42	0,51	7,47	12,64	14,75	58,21	93,58	41,79
	0,66	4,97	0,44	5,38	8,84	11,03	69,34	95,03	30,66
	0,50	3,33	0,38	4,62	6,73	8,94	76,00	96,67	24,00
	0,40	2,87	0,32	3,82	5,84	7,01	80,14	97,13	19,86
	0,50	2,37	0,28	2,92	5,40	5,86	83,17	97,63	16,83
430°C	2,00	13,05	4,29	15,26	22,84	28,26	16,30	86,95	83,70
	1,00	9,72	3,42	11,57	16,32	19,62	39,35	90,28	60,65
	0,66	7,61	2,97	8,76	12,23	14,73	53,70	92,39	46,30
	0,50	6,01	1,94	6,95	10,51	12,21	62,38	93,99	37,62
	0,40	5,85	1,59	5,06	8,25	10,55	68,70	94,15	31,30
	0,50	4,81	1,28	4,67	7,26	8,70	73,28	95,19	26,72
450°C	2,00	20,61	15,65	36,03	11,15	13,75	2,81	79,39	97,19
	1,00	14,78	12,32	26,10	13,22	17,03	16,55	85,22	83,45
	0,66	10,02	4,57	15,23	18,82	21,51	29,85	89,98	70,15
	0,50	8,31	3,28	13,12	16,62	18,49	40,18	91,69	59,82
	0,40	6,92	2,93	10,85	14,30	16,80	48,20	93,08	51,80
	0,50	5,81	2,77	8,78	12,59	15,94	54,31	94,19	45,69

Fonte: reproduzido de EL-KARDY [29]

ordem crescente de ponto de ebulição. Esse esboço discreto da PEV de produto é empregado na definição da função objetivo básica empregada nesse trabalho.

A temperatura de ebulição das curvas foi normalizada adotando-se a faixa de $-162^{\circ}C$ a $610^{\circ}C$, que engloba desde a temperatura de ebulição do produto mais leve do hidrocrackeamento (o metano) ao ponto final atribuído à carga.

Por se tratar de uma fração residual de petróleo, a carga contém componentes cujo ponto de ebulição ultrapassa o limite de detecção experimental. Assim, o ponto final da curva de carga não é experimental e sim arbitrado.

ELIZALDE e ANCHEYTA [31] sugerem que esta escolha poderia ser encarada como um dos parâmetros do modelo. De fato, não só o ponto final como a forma de interpolação dos dados da PEV experimental impactam nos resultados da estimação e deveriam ser reportados rigorosamente nos estudos, o que nem sempre é feito. LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], por exemplo, não reportam nenhuma dessas informações, o que dificulta a reprodução de seus resultados.

Apesar da geração dessas PEVs pelo acúmulo de rendimentos ser trivial, os resultados são reportados nas Tabelas 4.4 a 4.7 pois são recorrentemente empregados nas comparações de ajustes ao longo deste trabalho. É importante frisar que os valores apresentados correspondem ao somatório fiel dos resultados reportados por EL-KARDY [29] e apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3. Esses dados apresentam desvios no somatório dos rendimentos para as condições operacionais $\tau = 0,66h$, $T = 390^{\circ}C$ e $\tau = 0,33h$, $T = 450^{\circ}C$.

Tabela 4.4: PEV mássica correspondente ao produto $T = 390^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]

θ	$\tau = 2h$	$\tau = 1h$	$\tau = 0,66h$	$\tau = 0,5h$	$\tau = 0,4h$	$\tau = 0,33h$
0	0	0	0	0	0	0
0,0006	0,0062	0,0036	0,0026	0,0018	0,0014	0,0009
0,0951	0,0118	0,0069	0,0052	0,0034	0,0025	0,0017
0,1326	0,026	0,0156	0,0114	0,0082	0,0065	0,0054
0,2093	0,0429	0,0246	0,0181	0,0140	0,0115	0,0097
0,3135	0,0603	0,0351	0,0251	0,0201	0,0173	0,0152
0,4041	0,1150	0,0726	0,0536	0,0419	0,0356	0,0312
0,5337	0,2665	0,1598	0,1141	0,0892	0,0747	0,0657
0,7021	0,4600	0,2723	0,1908	0,1489	0,1229	0,1067
1	1	1	0,9998	1	1	1

Fonte: elaboração própria, a partir dos dados de EL-KARDY [29].

Tabela 4.5: PEV mássica correspondente ao produto $T = 430^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]

θ	$\tau = 2h$	$\tau = 1h$	$\tau = 0,66h$	$\tau = 0,5h$	$\tau = 0,4h$	$\tau = 0,33h$
0	0	0	0	0	0	0
0,0006	0,0085	0,0068	0,0052	0,0029	0,002	0,0016
0,0951	0,015	0,0121	0,0101	0,0056	0,0043	0,0034
0,1326	0,0355	0,0276	0,0216	0,0148	0,0118	0,0096
0,2093	0,059	0,0421	0,0339	0,0256	0,0214	0,0175
0,3135	0,0941	0,0693	0,0541	0,0371	0,0319	0,0265
0,4041	0,1848	0,1440	0,1079	0,0833	0,0701	0,0557
0,5337	0,3971	0,2704	0,1963	0,1506	0,1285	0,1097
0,7021	0,6499	0,4179	0,3066	0,2400	0,1986	0,1683
1	1	1	1	1	1	1

Fonte: elaboração própria, a partir dos dados de EL-KARDY [29].

Tabela 4.6: PEV mássica correspondente ao produto $T = 430^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]

θ	$\tau = 2h$	$\tau = 1h$	$\tau = 0,66h$	$\tau = 0,5h$	$\tau = 0,4h$	$\tau = 0,33h$
0	0	0	0	0	0	0
0,0006	0,0139	0,0110	0,0100	0,0085	0,0077	0,0060
0,0951	0,0284	0,0233	0,0215	0,0157	0,0146	0,0118
0,1326	0,0657	0,0531	0,0465	0,0332	0,0308	0,0258
0,2093	0,1042	0,0836	0,0742	0,0527	0,0487	0,0408
0,3135	0,1734	0,1314	0,1058	0,0795	0,0744	0,0609
0,4041	0,326	0,2471	0,1934	0,1490	0,1205	0,1076
0,5337	0,5544	0,4103	0,3157	0,2541	0,2075	0,1802
0,7021	0,8370	0,6065	0,4630	0,3762	0,3130	0,2672
1	1	1	1	1	1	1

Fonte: elaboração própria, a partir dos dados de EL-KARDY [29].

Tabela 4.7: PEV mássica correspondente ao produto $T = 450^{\circ}C$ de EL-KARDY [29]

θ	$\tau = 2h$	$\tau = 1h$	$\tau = 0,66h$	$\tau = 0,5h$	$\tau = 0,4h$	$\tau = 0,33h$
0	0	0	0	0	0	0
0,0006	0,0272	0,0181	0,0127	0,0101	0,0097	0,0084
0,0951	0,0536	0,0353	0,0249	0,0197	0,0170	0,0150
0,1326	0,1092	0,0793	0,0562	0,0448	0,0380	0,0333
0,2093	0,1723	0,1295	0,0939	0,0722	0,0595	0,0528
0,3135	0,3626	0,2710	0,1459	0,1159	0,0985	0,0858
0,4041	0,7229	0,5320	0,2982	0,2471	0,2070	0,1736
0,5337	0,8344	0,6642	0,4864	0,4133	0,3500	0,2995
0,7021	0,9719	0,8345	0,7015	0,5982	0,5180	0,4589
1	1	1	1	1	1	1,0020

Fonte: elaboração própria, a partir dos dados de EL-KARDY [29].

4.2 Tratamento dos dados experimentais

A curva de destilação de carga não é descrita adequadamente no artigo de EL-KARDY [29]. Por esse motivo, as estimações deste trabalho consideram 4 cargas, uma para cada temperatura de operação avaliada. Estas cargas na realidade são os produtos reacionais a $\tau = 0,33 h$ nas temperaturas $T = 390, 410, 430$ e $450^{\circ}C$, cujas curvas de destilação são fornecidas em pontos discretos, que correspondem ao ponto de ebulição do metano, etano, propano, butano e pentano (para a fase gasosa), seguidas das temperaturas que limitam as faixas do produto líquido na destilação: $80, 150, 250, 380$ e $610^{\circ}C$.

Segundo a norma ASTM STANDARD D2892 [11], os desvios nos ensaios de determinação das curvas PEV concentram-se na etapa da destilação sob vácuo, onde são determinados os componentes de maior temperatura de ebulição. São reportadas na norma repetibilidade de 0,9% e reprodutibilidade 2,0% em massa, para a etapa a 10 mmHg. Para comparação, ELIZALDE *et al.* [32] reportam um bom ajuste do modelo de hidrocraqueamento para um erro de até 5,0% em massa nos rendimentos, valor adequado tendo em vista a precisão experimental.

Todas as curvas PEV experimentais (cargas e produtos) foram tratadas pelos procedimentos descritos na Seção 3.5: as funções de distribuição suavizadas foram obtidas utilizando-se as rotinas de BOOR [20] e seus momentos foram determinados pela rotina AUTOQUAD [45], com acurácia relativa de 10^{-12} . Estes momentos poderiam ser calculados de forma analítica, mas como o cálculo não faz parte da

etapa de estimação dos parâmetros, optou-se por mantê-lo numérico, evitando a manipulação direta das splines cúbicas.

Por fim, a partir dos momentos numéricos calculados, as curvas PEV foram reconstruídas por séries de Fourier generalizadas, utilizando-se quadraturas de Gauss-Christoffel com 4, 5 e 6 pontos.

Todo o procedimento foi repetido para diversos valores do parâmetro de suavização S , que determina o distanciamento admissível dos pontos experimentais, conforme a equação 3.5.3.

Quanto maior o valor de S , a interpolação torna-se mais suave, deixando de passar por alguns pontos experimentais e adquirindo a característica desejada, que é de uma curva estritamente crescente. Na prática, o objetivo da avaliação é obter o valor mínimo de S que garanta a obtenção de uma distribuição ($s'(\theta)$) estritamente positiva para as cargas e produtos.

4.3 Definição do intervalo de busca dos parâmetros

ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] afirmaram ser conveniente inicializar os parâmetros na estimação a partir de resultados de trabalhos anteriores. Como os dados de EL-KARDY [29] também foram trabalhados por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] (embora apenas a 390°C) e BOOSARI *et al.* [21], foi possível obter inicializações para os modelos avaliados nesse trabalho.

Os modelos mostraram-se sensíveis à inicialização, justificando a preocupação de ALCÁZAR e ANCHEYTA [1]. Os limites do intervalo de busca dos parâmetros foram definidos a partir de estimações preliminares, sendo reformulados de modo a deixar o ponto ótimo próximo ao centro do intervalo de busca, conforme detalhes na Seção 5.2.

4.4 Estimações a T fixa - Modelo 5P

No Modelo 5P, ou isotérmico, não é explorada a dependência explícita dos parâmetros na temperatura. Em razão disso, as estimações só utilizam os rendimentos a uma temperatura fixa.

Para cada temperatura de operação estão disponíveis no artigo de EL-KARDY [29] 6 condições de LHSV. Como a condição equivalente ao tempo de reação de 0,33h é tomada como a carga do processo, sobram 5 condições de LHSV, com 10 pontos de rendimentos mássicos em cada uma (PEVs experimentais de produto). Desta forma, nas estimações do Modelo 5P é possível explorar até 50 resíduos associados

às curvas PEV para cada temperatura de operação.

Uma vez que esse modelo tem por objetivo identificar os parâmetros sensíveis à temperatura e subsidiar a proposta de funções que expressem estas relações, todos os resíduos disponíveis são utilizados na estimação.

As relações funcionais eventualmente identificadas são utilizadas em modelos que explorem explicitamente o efeito da temperatura em seus parâmetros. Tais modelos cinéticos são fundamentais na aplicação a reatores adiabáticos.

São propostas duas funções objetivo:

- **Resíduos PEV:** apresentada na Equação 4.4.1, para cada condição de LHSV utiliza exclusivamente os 10 pontos de rendimento da curva PEV experimental

$$F_{obj}^T = \sum_{j=1}^{N_{curvas}} \sum_{i=1}^{10} (PEV_{i,j} - F_{w_{i,j}})^2 \quad (4.4.1)$$

em que $F_{w_{i,j}}$ é descrito pela Equação 2.6.17, calculado a partir da distribuição reconstruída dos produtos, utilizando as séries de Fourier generalizadas, conforme procedimento descrito na Seção 3.5

- **Resíduos mistos:** apresentada na Equação 4.4.2, adiciona à proposta anterior os resíduos relativos dos momentos de ordem 1, 2, 3 e 4 das distribuições de produto.

$$F_{obj}^M = \sum_{j=1}^{N_{curvas}} \left[\sum_{i=1}^{10} (PEV_{i,j} - F_{w_{i,j}})^2 + \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\mu_{i,j}^{exp} - \mu_{i,j}^{num}}{\mu_{i,j}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (4.4.2)$$

onde $\mu_{i,j}^{num}$ é calculado empregando as regras de quadratura, a partir dos pesos e abscissas calculados para os produtos, conforme Equação A.3.1

O procedimento de estimação a seguir foi formulado no intuito de identificar os parâmetros significativos e avaliar a convergência das estimações em função do número de pontos de quadratura utilizados.

1. Escolha da função objetivo: F_{obj}^T (resíduos PEV) ou F_{obj}^M (resíduos mistos).
2. Repetir para cada temperatura de operação T .
 - (a) Repetir para $N = 4, 5$ e 6
 - i. Estimação 1: método global DIRECT[34]
 - Limites parâmetros definidos na Seção 5.2
 - Momentos iniciais: $\tau = 0,33h$ e Top .
 - Resíduos calculados para $\tau = 0,4; 0,5; 0,66; 1$ e $2h$: 50 dados no caso de resíduos PEV, 70 no de resíduos mistos

- Critério de parada: Redução %Vol. do hipercubo: 10^{-15}
 - Obtenção do conjunto de parâmetros X^*
- ii. Estimação 2: refinamento com método local ODRPACK[19]
- Parâmetros iniciais X^*
 - Limites parâmetros definidos na Seção 5.2
 - Momentos iniciais: $\tau = 0,33h$ e Top .
 - Resíduos calculados para $\tau = 0,4; 0,5; 0,66; 1$ e $2h$: 50 dados no caso de resíduos PEV, 70 no de resíduos mistos
 - Critério convergência: Tolerância absoluta nos parâmetros: 10^{-6}
 - Obtenção parâmetros finais e seu intervalo de confiança.

A integração temporal do modelo deve ser realizada pela rotina DASSLC[64], com tolerância absoluta de 10^{-10} e relativa de 10^{-8} . Foi observado que tolerâncias mais baixas prejudicam o desempenho dos métodos de otimização.

4.5 Estimações a T variável - Modelo 6P

Os modelos não isotérmicos possuem propostas de relações funcionais de seus parâmetros com a temperatura de operação. Dessa forma, permitem explorar dados experimentais a diferentes condições de temperatura e LHSV na etapa de estimação.

O procedimento de estimação foi concebido para obter os desvios dos parâmetros e utilizá-los como métrica para comparação dos modelos.

Como se tratam das propostas finais de modelagem deste trabalho, são reservados dados experimentais para uma etapa de validação dos modelos, procurando avaliar sua capacidade interpolativa.

1. Escolha da função objetivo: Simples ou Mista.
2. Limites parâmetros definidos na Tabela 5.4
3. Repetir para $NPQ = 4, 5$ e 6
 - (a) Estimação 1: método global DIRECT[34]
 - Solução numérica: para $T = 390, 410, 430$:
 - Obter momentos iniciais: $\tau = 0,33h$ para todas as temperaturas T .
 - Resolver modelo para as três condições de temperatura T e $\tau = 0,4, 0,5, 0,66, 1$ e $2h$; obtendo as curvas PEV numéricas e momentos.

- Cálculo da função objetivo: 150 resíduos PEV (10 pontos da PEV para cada combinação das 3 condições de temperatura e 5 de LHSV) + 48 resíduos de momentos (no caso resíduos mistos)
 - Critério de parada: Redução %Vol. do hipercubo: 10^{-15}
- (b) Obtem-se o conjunto de parâmetros x^*
- (c) Estimação 2: refinamento com método local ODRPACK[19]
- Inicialização com parâmetros x^*
 - Solução numérica: Para $T = 390, 410, 430$:
 - Obter momentos iniciais: $\tau = 0,33h$ e T .
 - Resolver modelo para as três condições de temperatura T e $\tau = 0,4, 0,5, 0,66, 1$ e $2h$; obtendo as curvas PEV numéricas e momentos.
 - Critério convergência: Tolerância absoluta nos parâmetros: 10^{-6}
- (d) Obtenção parâmetros finais e seus erros.
- (e) Validação
- Para $T = 450^\circ\text{C}$
 - Solução do modelo para $\tau = 0,4, 0,5, 0,66$
 - Comparação dos resultados estimados aos experimentais

A integração temporal do modelo foi realizada com a rotina DASSLC[64] com tolerância absoluta de 10^{-10} e relativa de 10^{-8} .

4.6 Análise dos resíduos da estimação

A hipótese básica para a obtenção do intervalo de confiança dos parâmetros do modelo é de que os resíduos apresentam distribuição normal com média zero e a variância observada [19]. Esta avaliação da distribuição dos resíduos é proposta no trabalho de ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] através da comparação entre os números de resíduos positivos e negativos obtidos para a estimação realizada.

Esta avaliação será empregada neste trabalho e os resíduos serão dispostos de forma ordenada para permitir identificar de forma simples os desvios mais significativos. Os resultados são agrupados em função da temperatura de operação e subdivididos para cada tempo espacial; os resíduos PEV e de momentos são dispostos lado a lado (quando aplicável), seguindo a seguinte ordem:

- Resíduos PEV: os conjuntos de resíduos são apresentados em ordem crescente de temperatura de operação

- para cada T : os subconjuntos são apresentados em ordem decrescente de tempo espacial
 - * para cada τ : são apresentados os 10 resíduos PEV, em ordem crescente de temperatura de ebulição
- Resíduos nos momentos: os conjuntos de resíduos são apresentados em ordem crescente de temperatura de operação
 - para cada T : os subconjuntos são apresentados em ordem decrescente de tempo espacial
 - * para cada τ : são apresentados os 4 resíduos correspondentes aos momentos de ordem 1, 2, 3 e 4, nesta ordem

Para complementar esta análise propõe-se a construção de histogramas comparando a distribuição dos resíduos com a distribuição normal correspondente.

O histograma dos dados experimentais é obtido empregando-se a rotina *hist.m* do Matlab. Para cada estimação, considera-se um intervalo igual a duas vezes o maior valor absoluto do resíduo identificado. Esse intervalo então é dividido em 9 faixas e através da rotina se obtém as frequências de resíduos em cada faixa.

A média (\bar{x}) e o desvio padrão (σ) dos resíduos de cada estimação são determinados permitindo construir a distribuição normal associada, apresentada na Equação 4.6.1

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.6.1)$$

Para determinar o histograma desta distribuição, é necessário obter a distribuição cumulativa através da integração da Equação 4.6.1, de um valor negativo extremo (usou-se -1000) até o limite de cada faixa previamente definida. A frequência de distribuição dos resíduos em cada faixa é obtida pela diferença entre os valores acumulados consecutivos.

Os histogramas experimental e da distribuição normal associada então são sobrepostos para a avaliação qualitativa dos resultados.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Tratamento dos dados experimentais

Nesta seção são discutidos os procedimentos de preparo da informação experimental utilizada nas estimações. A primeira subseção inicia com os ensaios de reconstrução das curvas PEV experimentais por splines cúbicas suavizadas, através de rotinas que permitem obter a distribuição de componentes como um polinômio contínuo por partes. As curvas de produto com elevada conversão são apresentadas na segunda subseção, por apresentarem características distintas da grande maioria dos dados tratados. Por fim, na terceira subseção a distribuição contínua é utilizada na determinação dos momentos iniciais das cargas, utilizados na inicialização da solução por quadraturas.

5.1.1 Suavização das curvas PEV experimentais

As chamadas curvas PEV experimentais utilizadas nesse trabalho referem-se aos esboços discretos gerados a partir das informações de rendimentos de produtos do hidrocraqueamento.

São conhecidos apenas 10 pontos dessas curvas, que podem ser interpretadas como funções de distribuição acumulada de fração mássica, $F_w(\theta)$.

A inicialização da solução por quadratura requer os momentos correspondentes à derivada primeira de $F_w(\theta)$, que é a função de distribuição mássica de componentes, $f_w(\theta)$.

A grande vantagem da utilização das b-splines cúbicas é gerar de forma consistente e reprodutível as aproximações contínuas para as duas funções: $F_w(\theta, S)$ e $f_w(\theta, S)$.

Como o procedimento de ajuste utiliza um método analítico de solução, mantidos os parâmetros do ajuste e dados de entrada o resultado é sempre o mesmo.

A rotina de suavização empregada (`smooth.f`) exige a definição de incertezas

associadas a cada ponto da curva PEV experimental, representados por δy_i . Estes fatores são os pesos do ajuste. O parâmetro de sintonia é a soma dos desvios quadráticos ponderados do ajuste S , determinado pela Equação 3.5.3.

As incertezas empregadas foram: 5×10^{-3} para os pontos internos, 5×10^{-4} para o ponto inicial e 5×10^{-5} para o ponto final de ebulição. Os pesos atribuídos aos extremos são maiores para forçar o ajuste a passar por estes pontos.

O valor destes pesos associados aos dados da curva PEV experimental influenciam na região de busca do parâmetro de suavização, S , que leva a um ajuste aceitável. Na Figura 5.1 avalia-se o efeito do parâmetro S na suavização da curva de produto $\tau = 2h$ e $T = 450^\circ C$, que corresponde a um caso extremo.

O valor $S = 0$ representa uma cúbica b-spline tradicional, sem suavização, que passa rigorosamente por todos os pontos experimentais. À medida que o valor do parâmetro aumenta, a aproximação torna-se progressivamente mais suave, justamente por permitir desvios maiores entre o ajuste e os pontos experimentais.

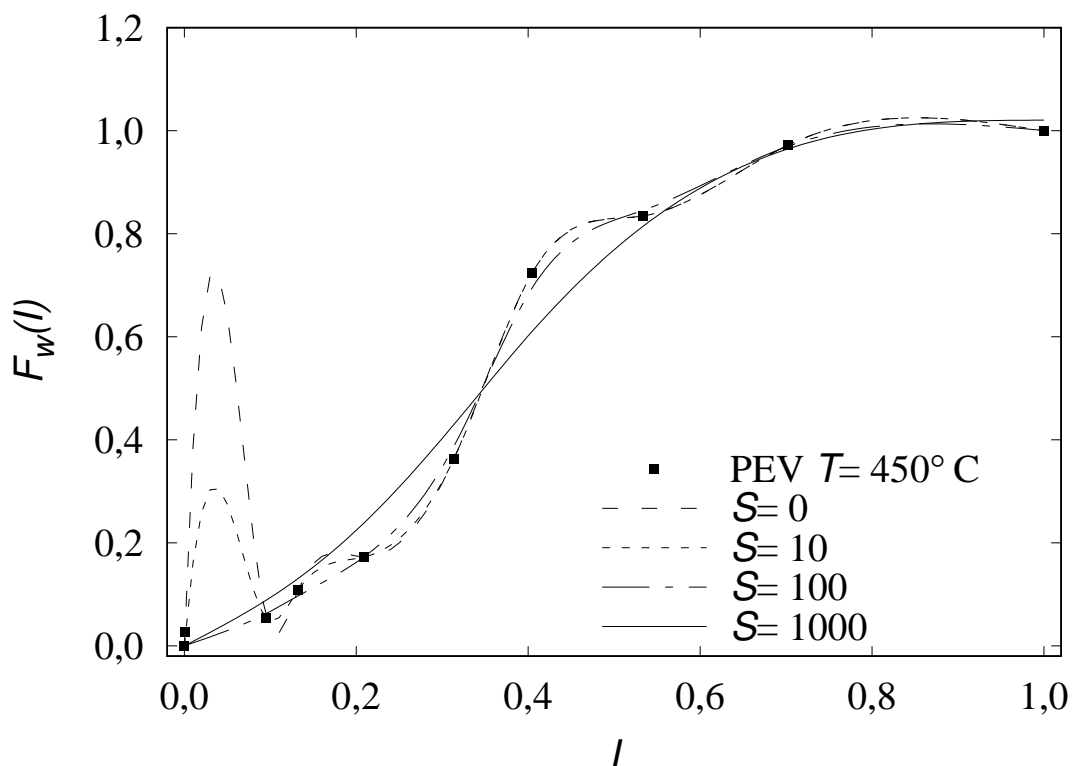


Figura 5.1: Efeito do parâmetro de suavização S sobre a interpolação por splines da PEV produto $\tau=2h$ $T=450^\circ C$

A rotina de suavização permite obter esboços das funções para qualquer valor do parâmetro de ajuste. Na aplicação prática à solução por quadratura, no entanto, existe um critério objetivo para a escolha de seu valor, que deve garantir uma função de distribuição estritamente positiva ($f_w(\theta) \geq 0$). Tal imposição é requisito para a definição da quadratura de Gauss-Christoffel.

A maior preocupação nessa escolha é naturalmente com as cargas iniciais, que são aqui as curvas PEV com tempo de reação $\tau = 0,33 h$. Observa-se na Figura 5.2 que o valor $S = 10$ foi suficiente para garantir distribuições positivas da carga para as quatro condições de temperatura avaliadas experimentalmente.

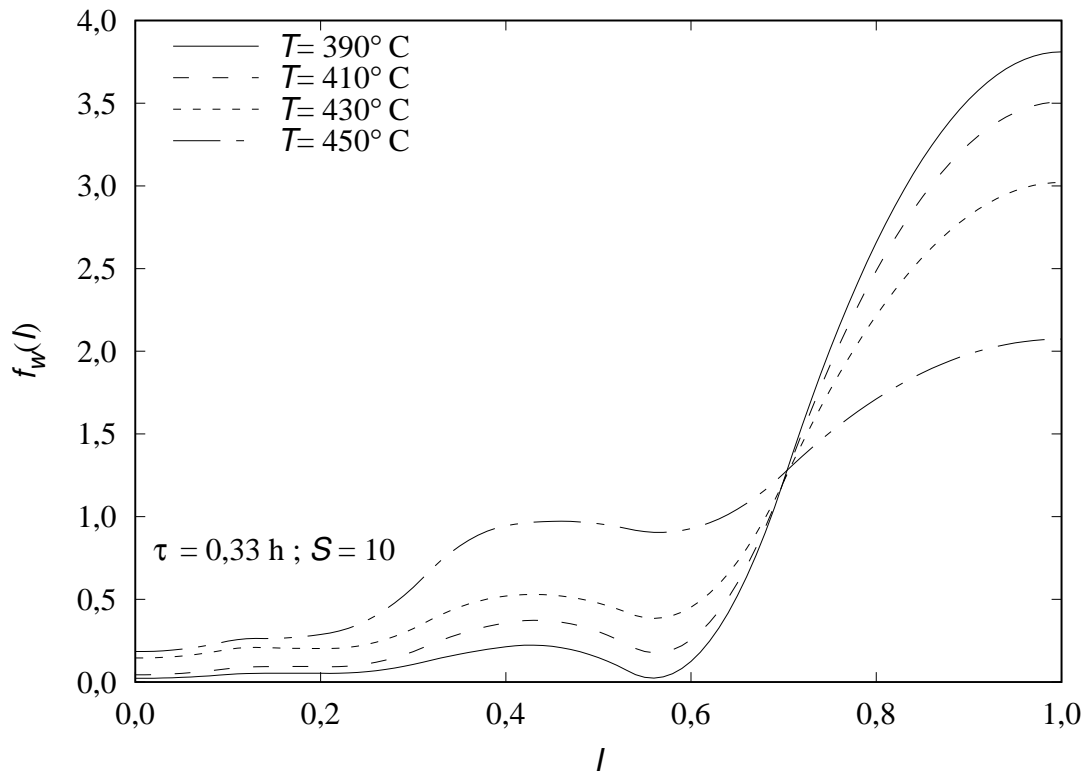


Figura 5.2: Distribuição mássica de componentes ($f_w(\theta)$) obtida a partir das PEVs de carga suavizadas com $S = 10$

Verificou-se ainda que o valor $S = 10$ garante a positividade da distribuição de componentes em 22 das 24 curvas avaliadas, com exceções para produtos de conversão elevada, que são tratados na Seção 5.1.2.

5.1.2 Curvas de produto de elevada conversão

Nos ensaios de reconstrução das curvas PEV a partir das distribuições suavizadas houve falhas para os rendimentos nos tempos espaciais de 1 e 2 horas e temperatura de $T = 450^\circ C$. Os valores do parâmetro de suavização tiveram que ser aumentados nesses dois casos.

A Figura 5.3 evidencia que a aproximação de $f_w(\theta)$ com tempo espacial de 2 h e $T = 450^\circ C$ deixa de apresentar distribuição de componentes negativa somente a partir de $S = 1000$.

Para ilustrar o impacto da escolha do parâmetro de suavização S para esta carga, a Tabela 5.1 compara os momentos, pesos e abscissas obtidos na suavização

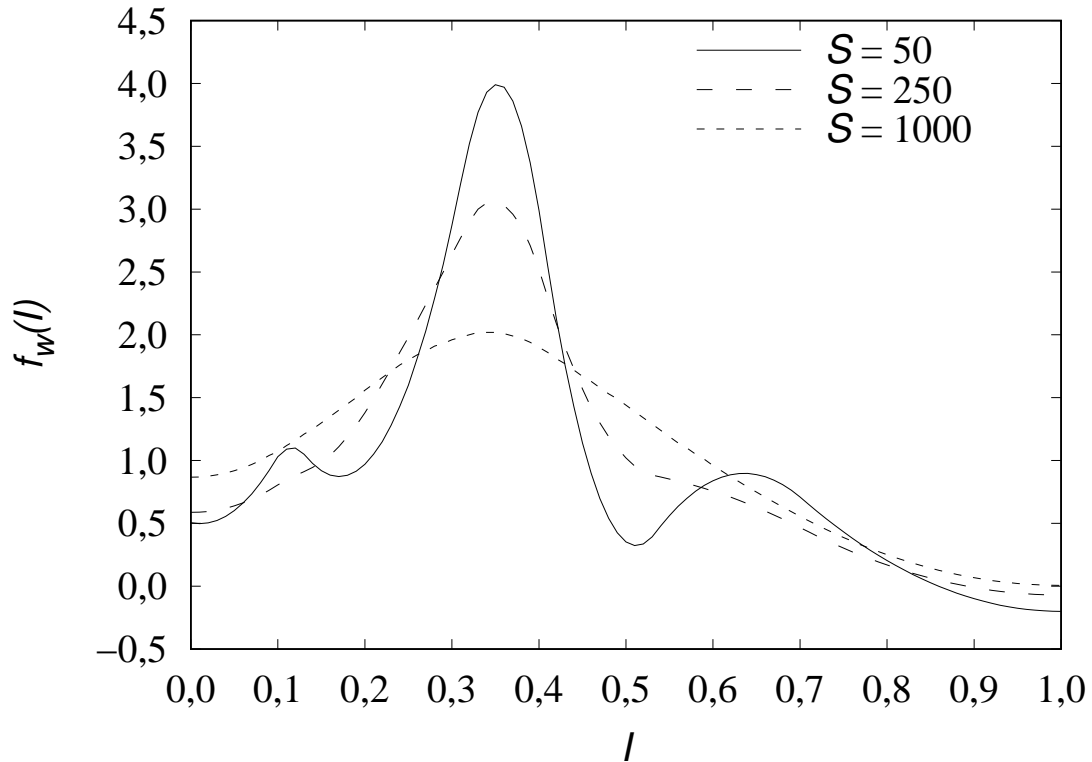


Figura 5.3: Efeito do parâmetro de suavização S sobre a distribuição mássica de componentes $f_w(\theta)$ para o produto $\tau = 2h$ e $T = 450^\circ C$

com $S = 1500$ e 200 .

Observando apenas os momentos não é possível identificar prontamente a distribuição cuja reconstrução é inviável. Esta se revela pelos pesos e abscissas obtidos a partir destes momentos: a curva suavizada com $S = 200$ apresenta um peso de ordem 10^{25} , quando a soma de todos os pesos deveria ser 1, além de existir uma abscissa completamente fora do intervalo de 0 a 1. Por não representar uma distribuição este conjunto de momentos é dito não realizável. Segundo SANTOS [62], esta informação pode ser obtida da avaliação dos determinantes de Hankel.

Tabela 5.1: Momentos, pesos e abscissas para o produto $t=2h$ e $T=450^{\circ}C$ em função de S

	S=200	S=1500
Momentos		
μ_0	1	1
μ_1	0,353515715	0,360688945
μ_2	0,151258713	0,172181943
μ_3	0,07263928	0,095302008
μ_4	0,037724873	0,058266256
μ_5	0,020484566	0,038328841
μ_6	0,011199017	0,026679009
μ_7	0,005841979	0,019424277
μ_8	0,002586738	0,014669961
μ_9	0,000533549	0,011421086
Pesos		
w_0	1	0,126062048
w_1	0	0,327701999
w_2	0	0,373336808
w_3	$4,7 \times 10^{25}$	0,154651217
w_4	0	0,018247929
Abscissas		
I_1	0,353515715	0,045743457
I_2	0,375671701	0,216067106
I_3	0,091671004	0,437471587
I_4	1,383339546	0,675569081
I_5	∞	0,894186145

Para garantir a reconstrução das PEV de produto a $T = 450^{\circ}C$, os valores $S = 1500$ e 200 poderiam ser utilizados para as curva com $\tau = 2$ e $1h$, respectivamente, conforme apresentado na Figura 5.4.

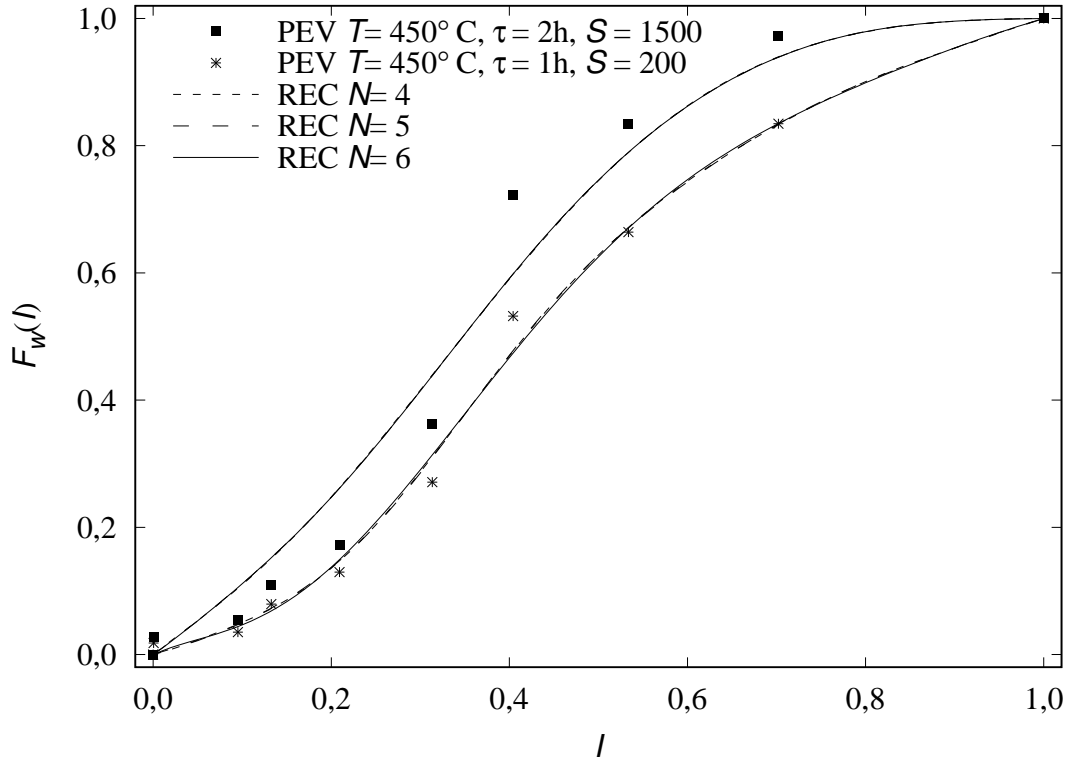


Figura 5.4: Reconstrução por séries de Fourier generalizadas da PEV produto $\tau = 2\text{ h}$ e $T = 450^\circ\text{C}$ suavizada com $S = 200$

Como a curva suavizada deixa de passar por muitos pontos experimentais, seus momentos não são representativos da distribuição e prejudicariam as estimações com resíduos mistos. Como não há problemas na determinação da carga para o caso $T = 450^\circ\text{C}$, a estimacão com resíduos PEV poderia ser mantida, mas não haveria o caso correspondente para comparao. Além disso, na Seo 5.3  apresentada uma discussão que mostra que o uso de suavizaes exageradas para $T = 450^\circ\text{C}$ resulta na não convergência dos parâmetros estimados com o aumento do número de pontos de quadratura. Por estes motivos, para manter uma comparao justa das funes objetivo propostas, as simulaes com dados a diferentes temperaturas no modelo não isotérmico não consideram os dados experimentais a 450°C , que serão empregados apenas na verificao da capacidade do modelo extrapolar resultados. Deve-se ressaltar que a necessidade do uso de grande suavizao na obteno da spline se deve ao pequeno número de pontos onde $F_w(\theta)$  experimentalmente conhecida. Nesse sentido seria interessante o emprego dos dados intermediários que são levantados no ensaio ASTM STANDARD D2892 [11], que usualmente não são apresentados nos resultados do ensaio.

5.1.3 Cálculo dos momentos iniciais das cargas

Um dos objetivos deste trabalho é avaliar a convergência dos parâmetros quando as soluções empregam números de pontos de quadratura distintos. Assim, os momentos iniciais calculados a partir das cúbicas suavizadas devem ser interpretados de forma consistente na inicialização da solução com 4, 5 ou 6 pontos de quadratura.

A forma adequada de visualizar esta consistência é a reconstrução das curvas PEV a partir dos momentos obtidos das splines suavizadas usando as séries de Fourier generalizadas, cujos coeficientes são determinados com uso das quadraturas. A reconstrução foi realizada para todas as cargas utilizando-se 4, 5 e 6 pontos de quadratura e os polinômios interpoladores de graus máximos que podem ser obtidos com precisão a partir das mesmas, ou seja, graus 7, 9 e 11, respectivamente. Os resultados são ilustrados na Figura 5.5.

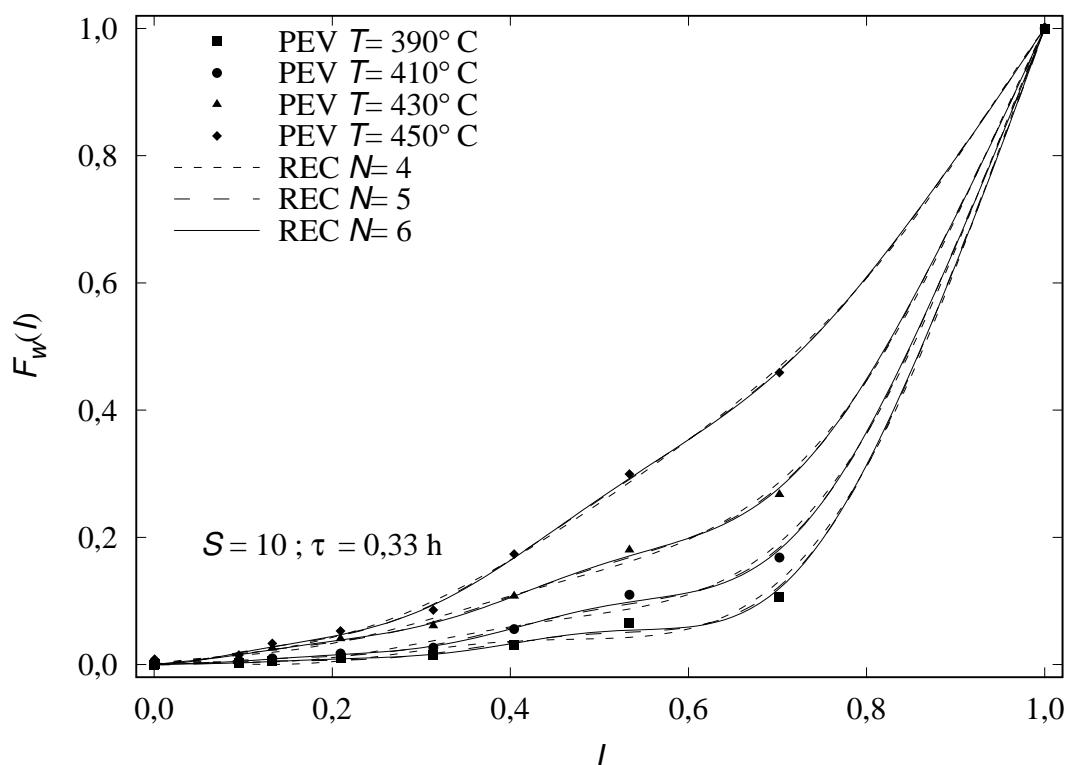


Figura 5.5: Verificação da estabilidade da reconstrução das PEVS de carga a partir dos momentos calculados com $S=10$

Observa-se que apenas a carga $T = 390^\circ\text{C}$ calculada com $N = 4$ apresenta algum desvio significativo na reconstrução, o que pode trazer algum impacto na etapa da estimação.

Como a suavização utiliza um método analítico para determinar o ajuste, uma vez calculados os momentos das cargas, estes podem ser incorporados ao código da estimação como constantes. Os valores calculados utilizando as rotinas de suavização

com dupla precisão e integrados com o AUTOQUAD [45] na acurácia requerida 10^{-14} são registrados nas Tabelas 5.2 e 5.3.

Tabela 5.2: Momentos regulares obtidos dos dados experimentais da carga ($\tau = 0,33 h$) $T = 390^\circ C$ e $410^\circ C$, usando splines cúbicas suavizadas com $S = 10$

	$T = 390^\circ C$	$T = 410^\circ C$
μ_0	1,0000000000000000	1,0000000000000000
μ_1	0,830280300478749	0,802120173991238
μ_2	0,712127817867967	0,676303355437161
μ_3	0,621962374445848	0,584938790734847
μ_4	0,550295112360416	0,514447978385116
μ_5	0,491942967149187	0,458116069746573
μ_6	0,443627952028874	0,412038886191535
μ_7	0,403097281631664	0,373702839323075
μ_8	0,368722824562928	0,341376538062005
μ_9	0,339289334186769	0,313811547642163
μ_{10}	0,313869470346846	0,290078493388049
μ_{11}	0,291743938765769	0,269469279783140

Tabela 5.3: Momentos regulares obtidos dos dados experimentais da carga ($\tau = 0,33 h$) $T = 430^\circ C$ e $450^\circ C$, usando splines cúbicas suavizadas com $S = 10$

	$T = 430^\circ C$	$T = 450^\circ C$
μ_0	1,0000000000000000	1,0000000000000000
μ_1	0,752114714632358	0,672565702461218
μ_2	0,616181687747837	0,511232441871749
μ_3	0,524312491139767	0,413833577428367
μ_4	0,456415546681155	0,348222512663396
μ_5	0,403651396820104	0,300759322699686
μ_6	0,361307424648544	0,264681641649396
μ_7	0,326549670742899	0,236259351964547
μ_8	0,297527960587814	0,213259563356646
μ_9	0,272962626975642	0,194256451733279
μ_{10}	0,251931206022335	0,178291611900295
μ_{11}	0,233748151937265	0,164693927050528

Os momentos de ordem 1, 2, 3 e 4 são utilizados na definição de uma função objetivo mista para a estimação e, portanto, também são armazenados como

constantes no código desenvolvido.

5.2 Definição do intervalo de busca dos parâmetros

Uma primeira estimação dos parâmetros do modelo isotérmico (Modelo 5P) foi realizada para a temperatura de 390°C , que foi tomada como temperatura de referência.

A carga utilizada foi a curva experimental de rendimentos de EL-KARDY [29] a $\tau = 0,33\text{ h}$. Seus momentos iniciais foram calculados a partir da suavização com $S = 10$, conforme discutido na Seção 5.1.1.

Para os produtos, foram consideradas as curvas nos tempos espaciais $\tau = 0,4, 0,5, 0,66, 1$ e 2 horas, compondo uma função objetivo com 50 resíduos absolutos nos pontos das curvas PEV, o valor máximo disponível para as estimações isotérmicas.

A proposta inicial para o **intervalo de busca dos parâmetros** foi o intervalo de confiança de 95% estimado por BOOSARI *et al.* [21] para os mesmos dados utilizados nesse trabalho, provenientes de EL-KARDY [29]. O modelo utilizado pelos autores continha 10 parâmetros, sendo reportados na Tabela 5.4 apenas os 6 equivalentes ao modelo não isotérmico avaliado nesse trabalho.

O algoritmo DIRECT [34] não encontrou no referido intervalo soluções que satisfizessem as tolerâncias de integração solicitadas na rotina DASSLC [64] (absoluta de 10^{-10} e relativa de 10^{-8}). Esta análise foi realizada para a solução usando o DQMoGeM com 5 pontos de quadratura. A integração com passo fixo pelo método de Runge-Kutta-Gil retorna resultados na região, mas estes não são confiáveis pela falta de controle do erro na integração.

Ao comparar as estimações de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47] e BOOSARI *et al.* [21] para a mesma carga e temperatura (de 390°C), observa-se que, no segundo trabalho, os valores dos parâmetros a_0 e a_1 são muito superiores, e passam de 3,67 e 22,86 a 57,27 e 87,52, respectivamente.

Ao testar novas regiões de busca, foi verificado que valores elevados dos parâmetros a_0 e a_1 , são os responsáveis pela instabilidade numérica na solução por quadraturas adaptativas.

O intervalo de busca destes parâmetros então foi ajustado para as estimações isotérmicas. Os limites superiores de k_{max} , α e δ foram aumentados para permitir a estimação dos parâmetros a 450°C . Por sua vez, a_0 e a_1 tiveram seus valores limitados para evitar a região de instabilidade.

Os limites reportados na Tabela 5.4 como **Modelo 5P** foram utilizados em todas as estimações isotérmicas. Para as estimações não isotérmicas do **Modelo 6P**, os

limites foram novamente ajustados, procurando manter os parâmetros identificados na região central do intervalo de busca.

Tabela 5.4: Definição dos limites superiores para as estimações

	BOOSARI <i>et al.</i> [21]		Modelo 5P		Modelo 6P	
	2,5%	97,5%	min.	max.	min	max
k_{max}	2,00	2,91	0	6,00	0	1,40
α	0,54	0,68	0	0,80	0	0,40
a_0	32,89	78,85	0	1,26	0	1,60
a_1	59,85	119,04	0	2,00	0	66,00
δ	$0,2 \times 10^{-5}$	$4,88 \times 10^{-5}$	0	$2,50 \times 10^{-2}$	0	$7,00 \times 10^{-5}$
β_0	$0,47 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-2}$			0	$6,00 \times 10^{-2}$

5.3 Estimações a T fixa - Modelo 5P

As estimações dos 5 parâmetros do modelo que trata rendimentos a uma única temperatura de operação fixa foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 4.4.

Os resultados numéricos das estimações são apresentados na forma de tabelas, divididos de acordo com a função objetivo empregada (resíduos PEV ou resíduos mistos). São avaliadas sucintamente as questões de convergência da função objetivo, dos parâmetros do modelo e o tempo médio de avaliação da função objetivo. Em seguida, parâmetros e seus intervalos de confiança são apresentados de forma gráfica, buscando identificar dependências relevantes na temperatura.

5.3.1 Resultados das estimações isotérmicas

Como o tempo computacional da primeira etapa de estimação é significativamente maior, esse é o valor reportado nos resultados das Tabelas 5.5 e 5.6, assim como o número de avaliações da função objetivo, η .

Por sua vez, os parâmetros e seus erros de estimação com 95% de confiança reportados são provenientes da segunda etapa de estimação, resultados da rotina ODRPACK [19].

A menor acurácia numérica das quadraturas com 4 pontos foi identificada na reconstrução das distribuições iniciais na Seção 5.1.3. Desvios de até 2 pontos percentuais foram identificados em relação às reconstruções com 5 e 6 pontos, que foram equivalentes. Como resultado, diversos parâmetros não significativos foram identificados na primeira coluna das Tabelas 5.5 e 5.6 para a solução com $N = 4$.

Como esse comportamento é exclusivo da solução com 4 pontos de quadratura, esse resultado não pode ser atribuído à inadequação modelo. Em virtude disso, as demais avaliações dos resultados são centradas nas análises das soluções com 5 e 6 pontos de quadratura.

Convergência em relação ao número de pontos de quadratura

O aumento do número de pontos de quadratura levou à redução da incerteza dos parâmetros estimados em todas as estimações.

O valor da função objetivo para resíduos PEV, F_{obj}^T , não foi estritamente decrescente com o aumento do número de pontos de quadratura, sendo verificado um valor mínimo para $N = 5$ em todas as temperaturas de operação avaliadas. A ordem de grandeza de 10^{-3} obtida para estes casos é, no entanto, muito baixa, sugerindo influência da propagação dos erros de truncamento do valor experimental.

Na estimação com resíduos mistos, a função objetivo (F_{obj}^M) foi decrescente com o aumento do número de pontos de quadratura para as temperaturas de operação 410°C e 450°C, os valores mínimos obtidos foram $8,34 \times 10^{-3}$ e $9,44 \times 10^{-4}$, respectivamente. Para a temperatura de 430°C, no entanto, os desvios aumentaram com o número de pontos de quadratura empregados na solução. Nesse caso houve até a identificação de parâmetros não significativos para $N = 4$ e 5 (a_1 e δ).

Exceto pelos resultados das estimações a 430°C, pode-se afirmar que ambas as funções objetivo apresentam convergência nas estimações com $N = 5$ e 6 pontos de quadratura. Os parâmetros a_1 e δ concentram as falhas nas identificações. Nas seções 5.4.2 e 5.4.3 são apresentadas análises de sensibilidade do valor dos parâmetros na função objetivo, e verifica-se que os parâmetros a_1 e δ são os de menor influência, o que justifica a variabilidade dos resultados, especialmente na estimação usando o modelo isotérmico, que emprega poucos dados experimentais.

O tempo médio de uma avaliação da função objetivo é essencialmente o mesmo para a estimação com resíduos PEV ou mistos. O valor varia pouco com a temperatura, sendo mais significativa a variação em função do número de pontos de quadratura. Os valores 0,20, 0,40 e 0,70 s foram as maiores médias obtidas para as soluções com $N = 4$, 5 e 6, respectivamente.

Em relação aos resultados da estimação a $T = 390^\circ\text{C}$, k_{max} obtido para $N = 6$ ($0,89 \pm 0,06$) é essencialmente o mesmo valor identificado por LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], de 0,88. Os demais parâmetros são significativamente distintos e isso é justificado pela alteração das regiões de busca reportadas na Seção 5.2.

O objetivo destas estimações é de identificar a dependência funcional dos parâmetros na temperatura, que é apresentada na próxima seção.

Tabela 5.5: Resultados estimação modelo isotérmico, para resíduos PEV

N	k_{max}	α	a_0	a_1	$\delta \times 10$	F_{obj}^T	$t_{cpu}(s)^*$	η^*
$T = 390^\circ C$								
4	$0,36 \pm 0,20$	$0,47 \pm 0,89$	$0,59 \pm 1,22$	$0,00 \pm 0,31$	$0,03 \pm 1,92$	$3,87 \times 10^{-3}$	837	143
5	$0,92 \pm 0,21$	$0,13 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,08$	$0,25 \pm 0,06$	$2,78 \times 10^{-3}$	875	332
6	$0,89 \pm 0,06$	$0,13 \pm 0,00$	$0,20 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$3,32 \times 10^{-3}$	801	530
$T = 410^\circ C$								
4	$0,76 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,04$	$0,37 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,05$	$6,29 \times 10^{-3}$	7999	1020
5	$1,47 \pm 0,07$	$0,18 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,1$	$1,11 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$4,23 \times 10^{-3}$	1071	338
6	$1,05 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,10$	$1,05 \pm 0,38$	$0,77 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,14$	$6,16 \times 10^{-3}$	837	466
$T = 430^\circ C$								
4	$1,98 \pm 0,21$	$0,18 \pm 0,00$	$0,2 \pm 0,02$	$0,01 \pm 1,64$	$0,08 \pm 23,1$	$6,92 \times 10^{-3}$	799	111
5	$3,33 \pm 0,18$	$0,14 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,05$	$1,59 \pm 0,83$	$0,14 \pm 0,10$	$5,71 \times 10^{-3}$	1273	404
6	$3,05 \pm 0,35$	$0,14 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,03$	$1,60 \pm 0,19$	$0,11 \pm 0,00$	$6,15 \times 10^{-3}$	813	459
$T = 450^\circ C$								
4	$2,71 \pm 1,05$	$0,36 \pm 0,13$	$0,35 \pm 0,13$	$0,20 \pm 0,17$	$0,50 \pm 0,37$	$3,07 \times 10^{-2}$	4277	736
5	$2,99 \pm 0,65$	$0,39 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,11$	$0,19 \pm 0,37$	$2,95 \times 10^{-2}$	8013	2687
6	$3,01 \pm 0,38$	$0,39 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,10$	$0,31 \pm 0,08$	$0,19 \pm 0,06$	$3,13 \times 10^{-2}$	2967	1868

* t_{cpu} é o tempo total da primeira etapa de estimação (mais lenta) e η é o número de avaliações da função objetivo nessa etapa

Tabela 5.6: Resultados estimação modelo isotérmico, para resíduos mistos

N	k_{max}	α	a_0	a_1	$\delta \times$	F_{obj}^M	$t_{cpu}(s)^*$	η^*
$T = 390^\circ C$								
4	$0,62 \pm 0,17$	$0,22 \pm 0,18$	$0,43 \pm 0,61$	$1,07 \pm 0,25$	$0,19 \pm 0,08$	$1,02 \times 10^{-2}$	433	816
5	$0,86 \pm 0,09$	$0,15 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,06$	$1,55 \pm 0,16$	$0,17 \pm 0,03$	$9,40 \times 10^{-3}$	589	237
6	$0,88 \pm 0,09$	$0,14 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,02$	$1,41 \pm 0,11$	$0,21 \pm 0,04$	$9,92 \times 10^{-3}$	425	300
$T = 410^\circ C$								
4	$0,93 \pm 0,09$	$0,41 \pm 0,03$	$1,11 \pm 0,13$	$1,32 \pm 0,24$	$0,08 \pm 0,02$	$1,24 \times 10^{-2}$	741	106
5	$0,98 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,06$	$1,31 \pm 0,42$	$0,08 \pm 0,02$	$9,83 \times 10^{-3}$	723	229
6	$0,95 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,06$	$0,92 \pm 0,05$	$1,35 \pm 0,3$	$0,08 \pm 0,00$	$8,34 \times 10^{-3}$	715	413
$T = 430^\circ C$								
4	$1,61 \pm 0,15$	$0,25 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,09$	$0,00 \pm 1,85$	$0,03 \pm 18,75$	$1,26 \times 10^{-2}$	429	67
5	$1,43 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,00$	$0,03 \pm 0,00$	$1,54 \times 10^{-2}$	427	138
6	$2,87 \pm 0,15$	$0,14 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,00$	$1,48 \pm 0,32$	$0,24 \pm 0,06$	$4,47 \times 10^{-2}$	1997	1273
$T = 450^\circ C$								
4	$3,09 \pm 0,48$	$0,38 \pm 0,08$	$0,98 \pm 0,25$	$1,68 \pm 0,40$	$0,17 \pm 0,03$	$9,93 \times 10^{-2}$	579	104
5	$3,08 \pm 0,42$	$0,39 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,53$	$1,38 \pm 0,51$	$0,18 \pm 0,19$	$9,62 \times 10^{-2}$	741	261
6	$2,85 \pm 0,3$	$0,38 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,00$	$9,44 \times 10^{-2}$	543	366

* t_{cpu} é o tempo total da primeira etapa de estimação (mais lenta) e η é o número de avaliações da função objetivo nessa etapa

5.3.2 Identificação dos parâmetros dependentes da temperatura

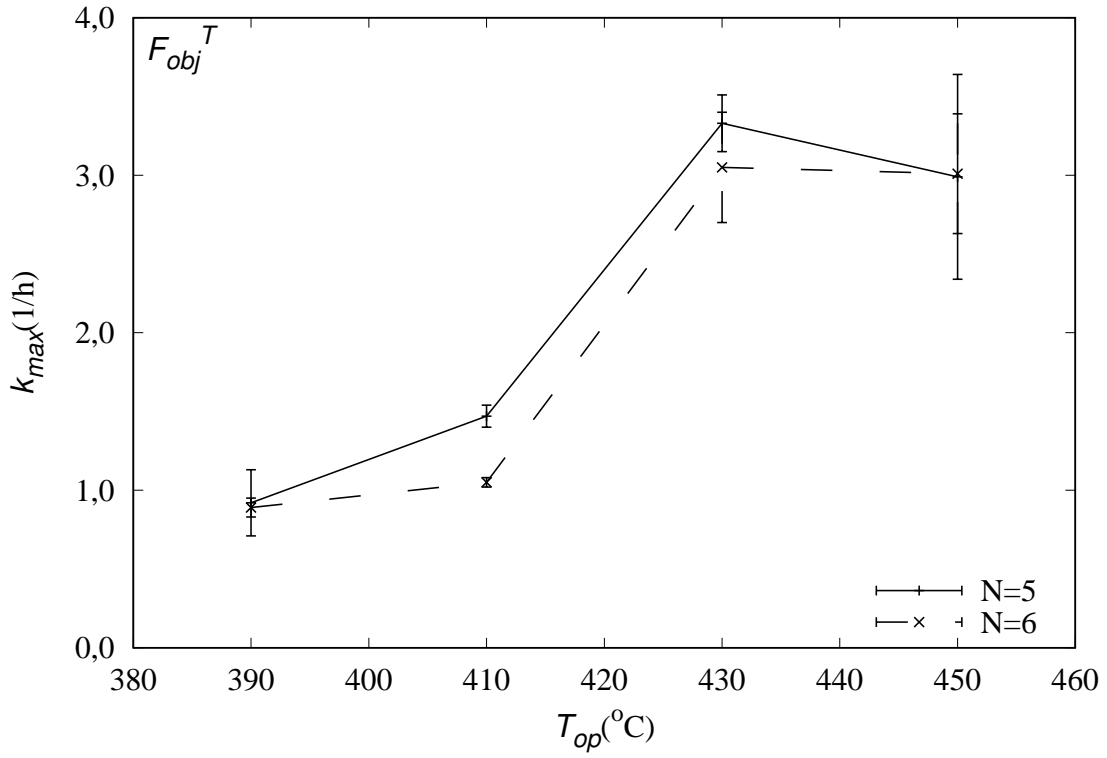
Os resultados das estimações do Modelo 5P foram representados de forma gráfica nas Figuras 5.6 e 5.7 a 5.10 para a identificação dos parâmetros com dependência na temperatura. Destaque é dado ao parâmetro k_{max} por ser o único a apresentar esta dependência de forma clara.

A dificuldade de se estabelecer relações funcionais para o efeito de temperatura nos parâmetros cinéticos a partir de estimações isotérmicas livres também foi observada por ELIZALDE *et al.* [32]. Eles avaliaram o hidrocraqueamento de petróleo Maya e identificaram uma relação exponencial entre k_{max} e o inverso da temperatura, como na expressão de Arrhenius. A relação proposta possui alguma fundamentação cinética, no entanto, como a faixa de temperatura de operação no hidrocraqueamento é bastante limitada, talvez seja possível lançar mão de propostas mais simples.

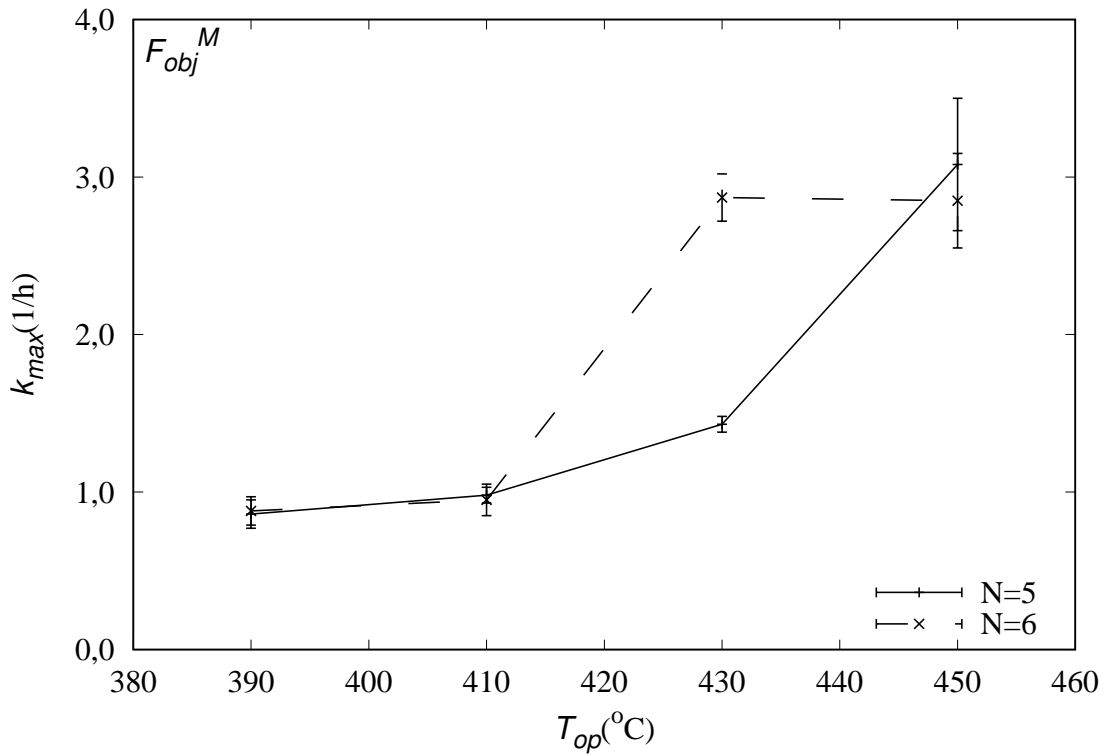
Desconsiderando-se os resultados a 430°C, observa-se na Figura 5.6 que um crescimento exponencial seria adequado pra descrever a relação entre k_{max} e a temperatura, como a proposta por BOOSARI *et al.* [21].

Como nas Figuras 5.7 a 5.10 há pouca variação e caráter aleatório do efeito de temperatura sobre os demais parâmetros, estes serão assumidos constantes. A escolha possivelmente não é ótima para os resultados a 430°C, mas permite descrever o efeito da temperatura no hidrocraqueamento com um único parâmetro adicional, gerando o que se chamou nesse trabalho de **Modelo 6P**.

BOOSARI *et al.* [21] introduziram dependências exponenciais na temperatura para cada um dos 5 parâmetros do modelo de hidrocraqueamento de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], gerando um modelo com 10 parâmetros cinéticos. Nesse sentido, esse trabalho também pode ser interpretado como a redução de um modelo de 10 parâmetros para um de 6.

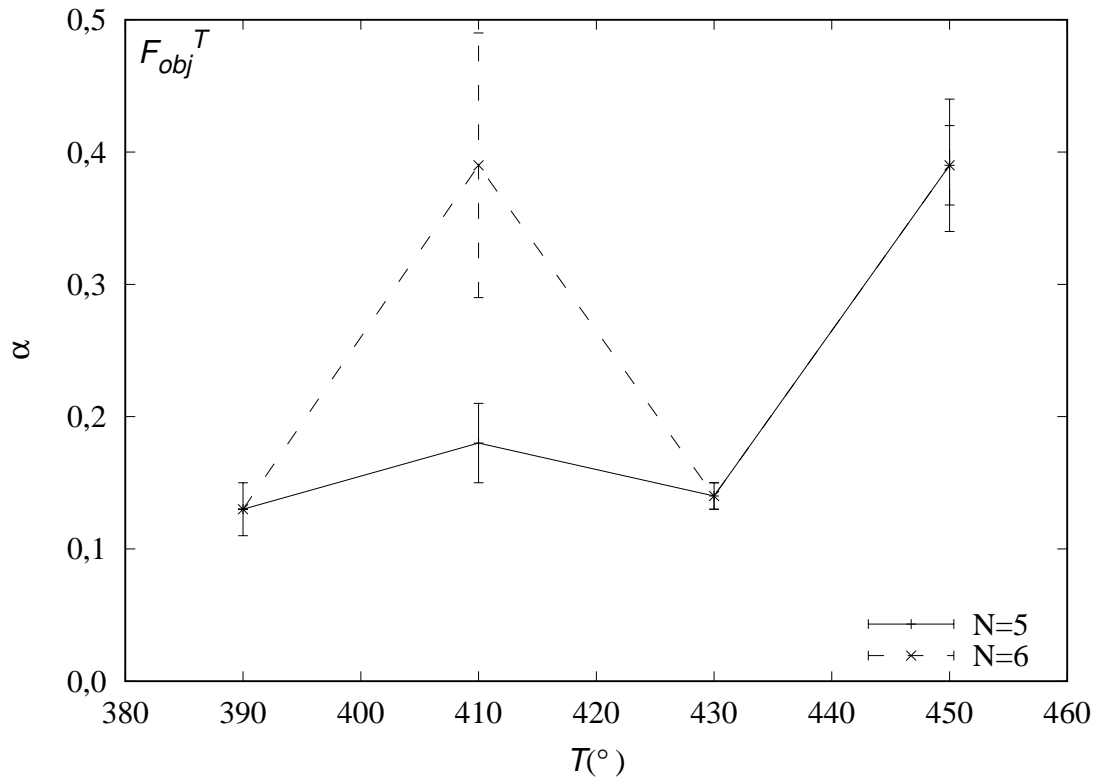


(a) resíduos PEV

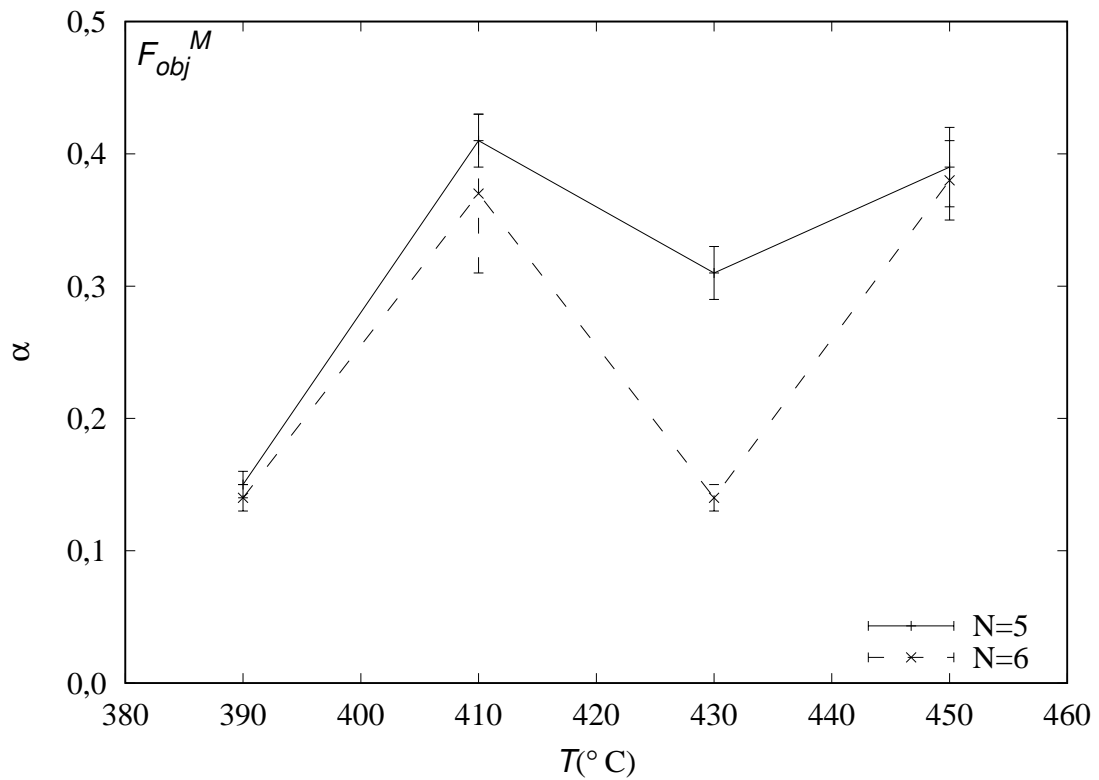


(b) resíduos mistos

Figura 5.6: Efeito da temperatura na estimação de k_{max} no modelo isotérmico

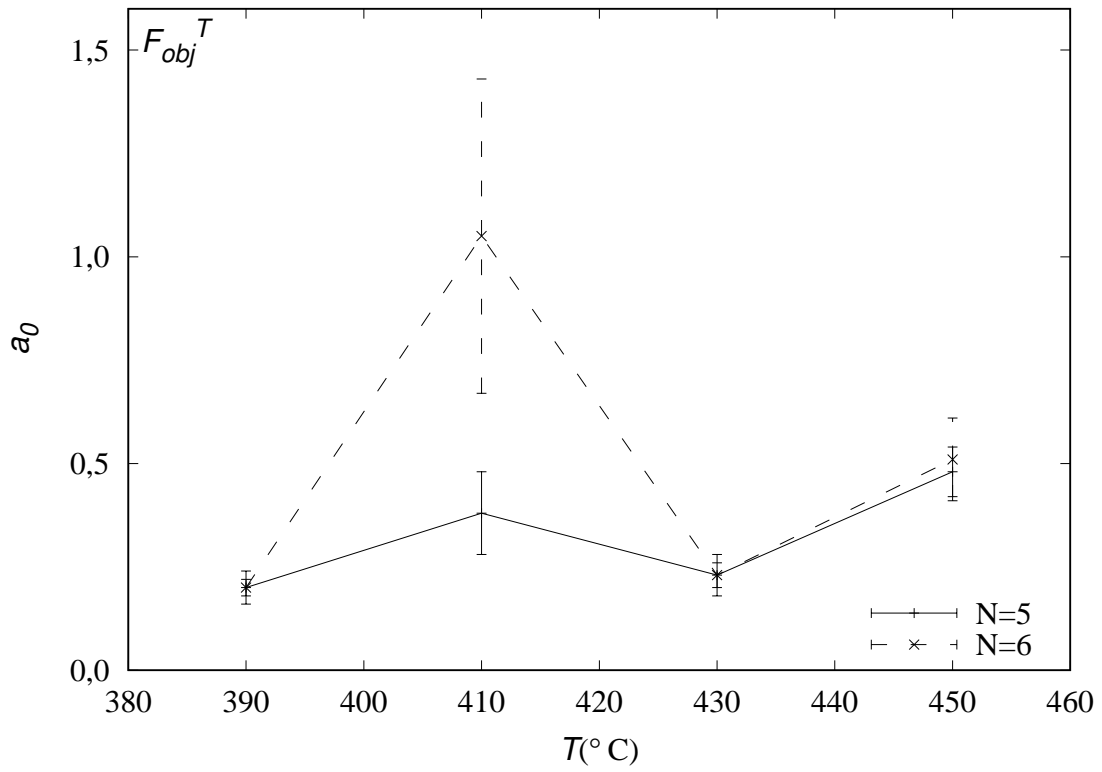


(a) resíduos PEV

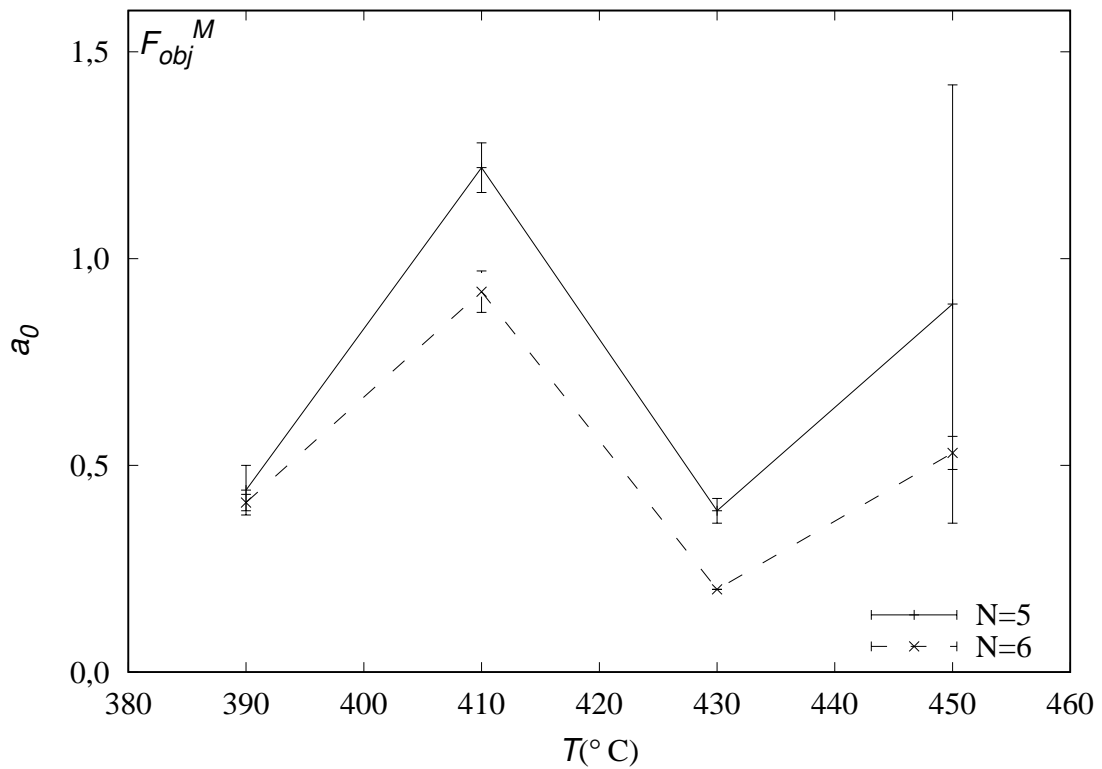


(b) resíduos mistos

Figura 5.7: Efeito da temperatura na estimação de α no modelo isotérmico

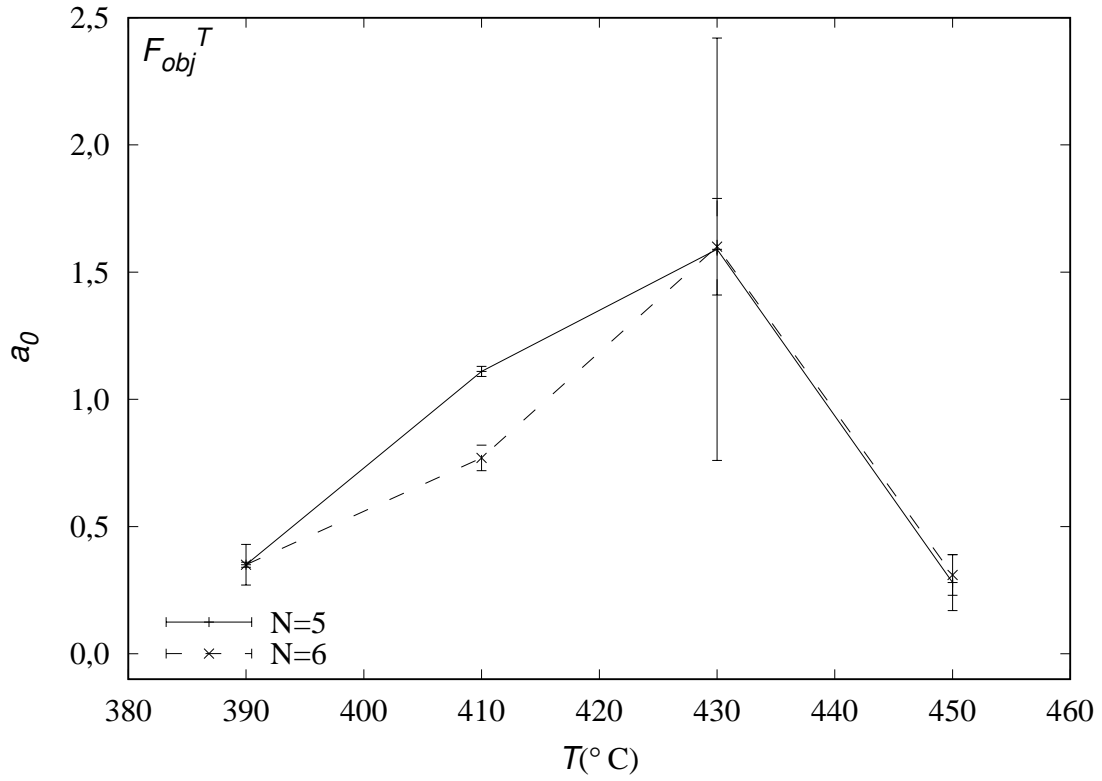


(a) resíduos PEV

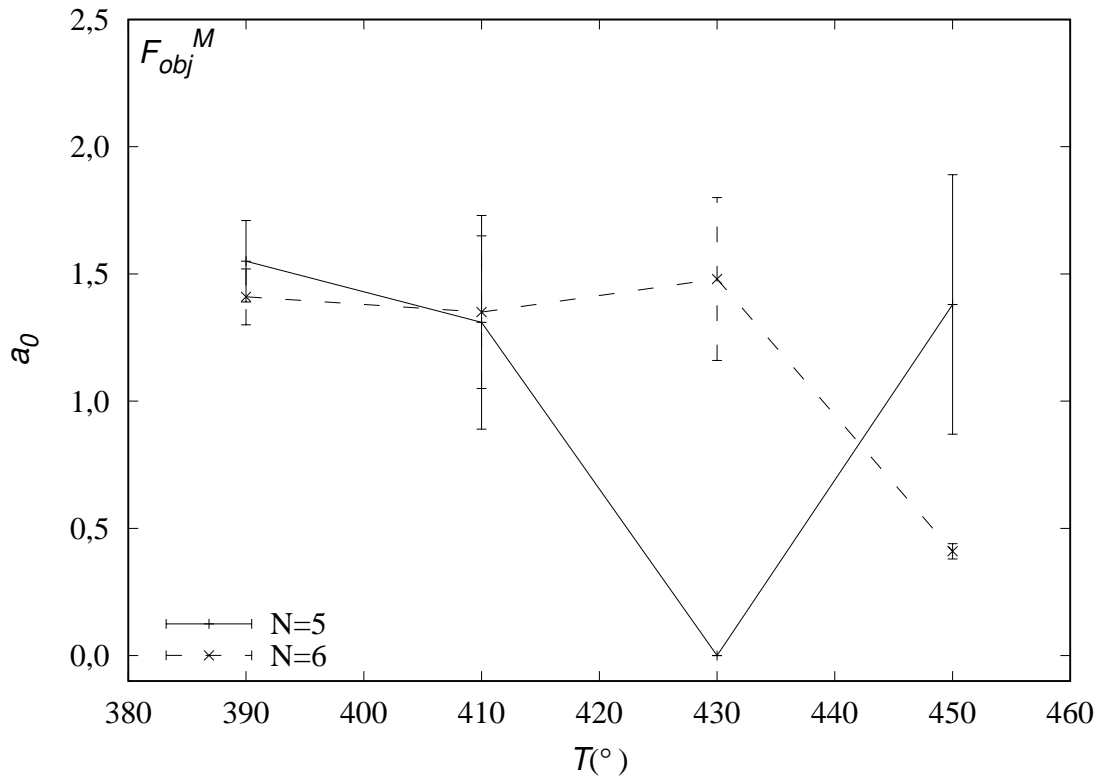


(b) resíduos MISTOS

Figura 5.8: Efeito da temperatura na estimação de a_0 no modelo isotérmico

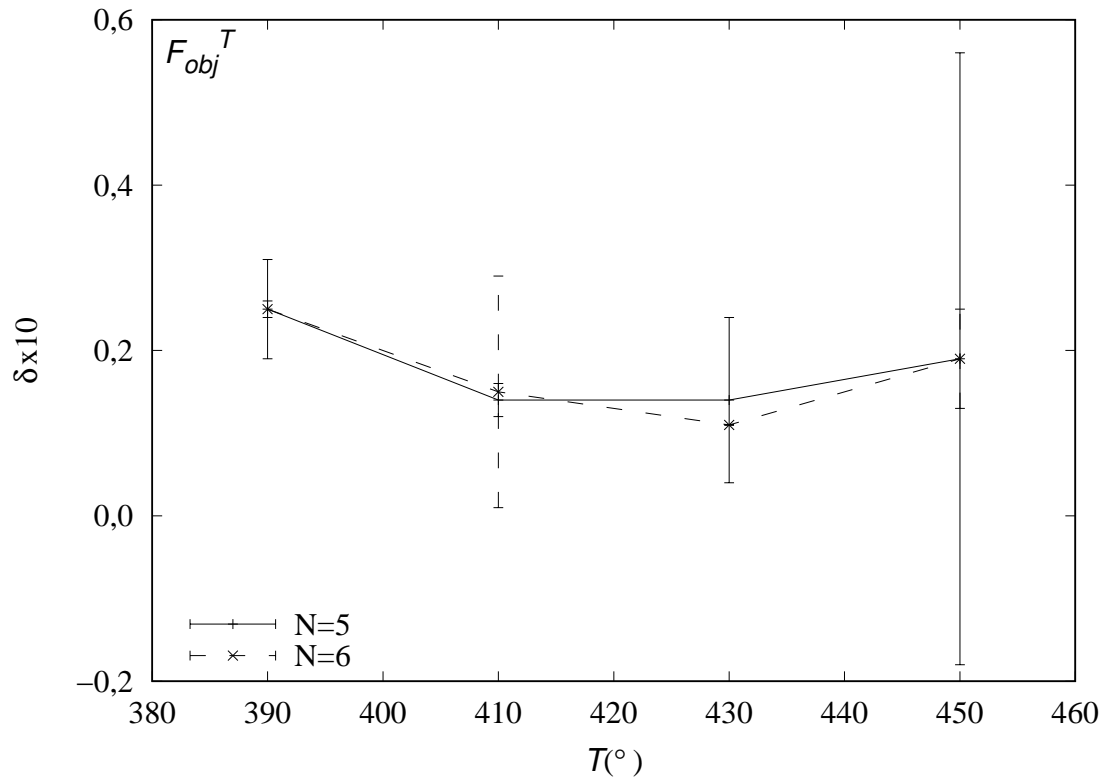


(a) a_1 - resíduos PEV

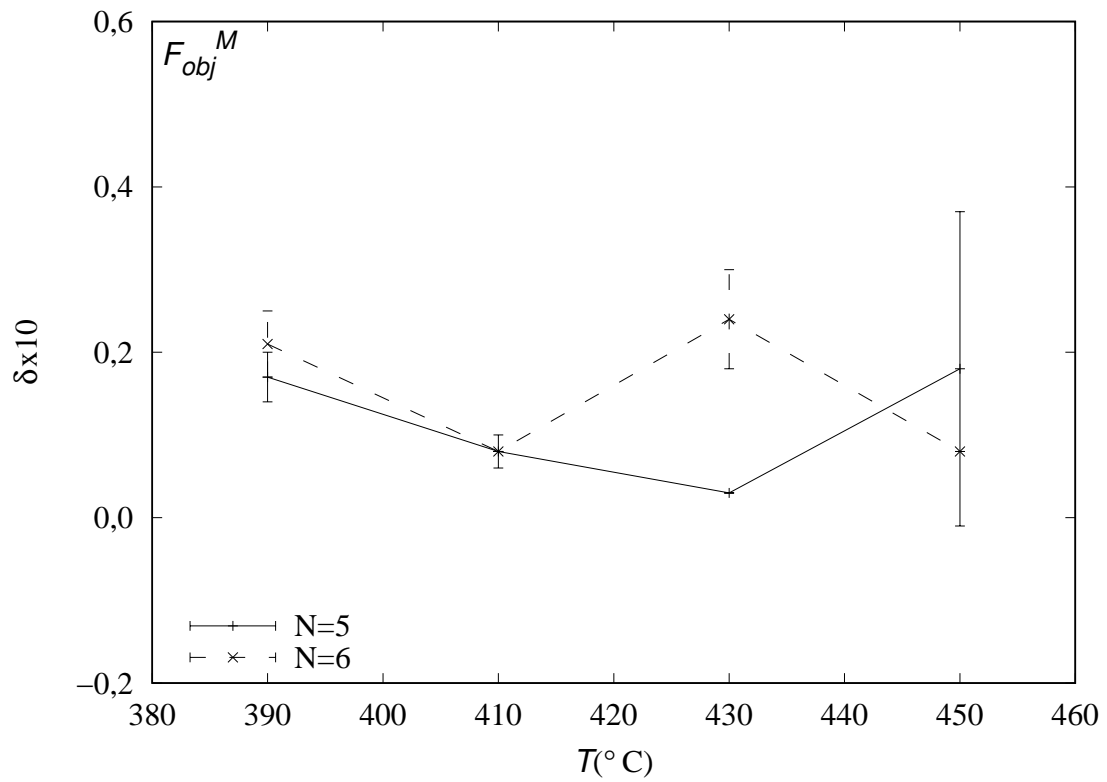


(b) a_1 - resíduos mistos

Figura 5.9: Efeito da temperatura na estimação de a_1 no modelo isotérmico



(a) δ - resíduos PEV



(b) δ - resíduos mistos

Figura 5.10: Efeito da temperatura na estimação de δ no modelo isotérmico

5.4 Estimações a T variável - Modelo 6P

A introdução do efeito da temperatura sobre os rendimentos do modelo de hidrocraqueamento contínuo é essencial para a aplicação a reatores industriais, que são adiabáticos.

No Modelo 6P considera-se que esta dependência seja expressa exclusivamente por uma relação exponencial entre o parâmetro k_{max} e a temperatura.

Comparada ao modelo isotérmico, a proposta permite ampliar consideravelmente a quantidade de informação experimental disponível para as estimações. Além disso, mantém um número mínimo de parâmetros, tornando o processo mais rápido e eficiente.

Com mais informação experimental, o número de graus de liberdade da estimação aumenta e é desejável que isto se reflita na redução do intervalo de confiança dos parâmetros identificados. Para tanto, o tratamento consistente da informação experimental, discutido na primeira parte dessa seção, é importante.

Na sequência são apresentados os resultados das estimações com resíduos simples, resíduos mistos e a comparação de seus resultados.

5.4.1 Avaliação do impacto do tratamento dos dados experimentais

Como na inicialização da solução por quadratura foi realizada uma suavização da PEV experimental por b-splines cúbicas, a avaliação do Modelo 6P agrega uma análise de sensibilidade do impacto dessa manipulação sobre os resultados da estimação.

A suavização garante a positividade da distribuição mássica de componentes e, conforme apresentado na Seção 5.1.2, é essencial para a convergência do método de determinação dos pesos e abscissas da quadratura.

Na Seção 5.1.1 foi apresentado que o valor $S=10$ foi suficiente para atender 22 das 24 curvas PEV experimentais avaliadas nesse trabalho. O parâmetro S é uma medida da soma das distâncias ponderadas entre os pontos da PEV experimental e seus correspondentes na curva suavizada e dessa forma, quanto maior seu valor, mais distorcidos serão os momentos calculados em relação à informação experimental.

Como as curvas a $450^{\circ}C$ são exceção ao emprego de um valor único do parâmetro de suavização, foram retiradas do procedimento de estimação dessa seção. Estes dados são reservados para verificar, ainda que de forma qualitativa, a capacidade de extrapolação do modelo.

Mantém-se na estimação as curvas para as temperaturas de 390, 410 e $430^{\circ}C$; com tempo espacial $\tau = 0,4, 0,5, 0,66, 1$ e 2 horas. Como qualquer valor superior

a $S = 10$ garante o atendimento ao critério de estabilidade para estas curvas, os valores 10 e 50 foram escolhidos para a comparação do impacto da suavização sobre as estimações.

5.4.2 Estimações com resíduos PEV

Os resíduos PEV consideram os dados experimentais puros, ou seja, 10 pontos de rendimentos acumulados para cada curva avaliada. Para esta avaliação são utilizadas as curvas de rendimento para as temperaturas de 390, 410 e 430 °C e tempo espacial de 0,4, 0,5, 0,66, 1 e 2 horas. Portanto estão disponíveis 150 pontos experimentais. Desses descontam-se 15 pontos identicamente nulos, que correspondem à inicialização da reconstrução das PEVs numéricas no ponto (0,0), mais 6 que correspondem aos parâmetros do modelo, obtendo-se 129 graus de liberdade nessas estimações. Para comparação, nas estimações isotérmicas esse número era 40.

O procedimento da Seção 4.5 foi utilizado para as curvas tratadas com $S = 10$ e 50. Seus resultados são reportados na Tabela 5.7.

Para as duas suavizações propostas, todos os parâmetros identificados foram significativos. Isto representa um avanço em relação ao modelo isotérmico, que identificou uma série de parâmetros como não significativos para as soluções com menor acurácia ($N = 4$), conforme apresentado na Tabela 5.5.

Em relação ao **efeito da suavização**, as estimações com $S = 50$ apresentam maior valor da função objetivo para um mesmo número de pontos de quadratura. Como o aumento de S leva a uma representação pior dos dados reais da carga, o resultado é bastante natural.

Observa-se que os valores da função objetivo tendem a convergir com o aumento do número de pontos de quadratura: passando de 0,031 com $N = 4$ para 0,0142 com $N = 6$, no caso da suavização com $S = 10$. Por outro lado, a redução de 0,002 no valor da função objetivo entre as soluções com 5 e 6 pontos de quadratura dificilmente seria relevante frente ao aumento do tempo médio de solução (t_{cpu}/η) de 1,2 para 2 segundos. No entanto, a redução no intervalo de confiança dos parâmetros quando N aumenta de 5 para 6, é significativa para os dois valores de S .

Análise de sensibilidade na estimação com resíduos PEV

A distância entre os intervalos de confiança dos parâmetros estimados para 5 e 6 pontos de quadratura apresentados na Tabela 5.7 indica sua convergência satisfatória na estimação destes valores.

Por se tratar de uma estimação não linear, ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] recomendam a realização de uma análise de sensibilidade em torno deste valor ótimo.

Tabela 5.7: Resultados estimação Modelo6P para F_{obj}^T (resíduos PEV),
 Dados: $T = 390, 410$ e $430^\circ C$, $\tau = 0,4; 0,5; 0,66$; 1 e 2 horas

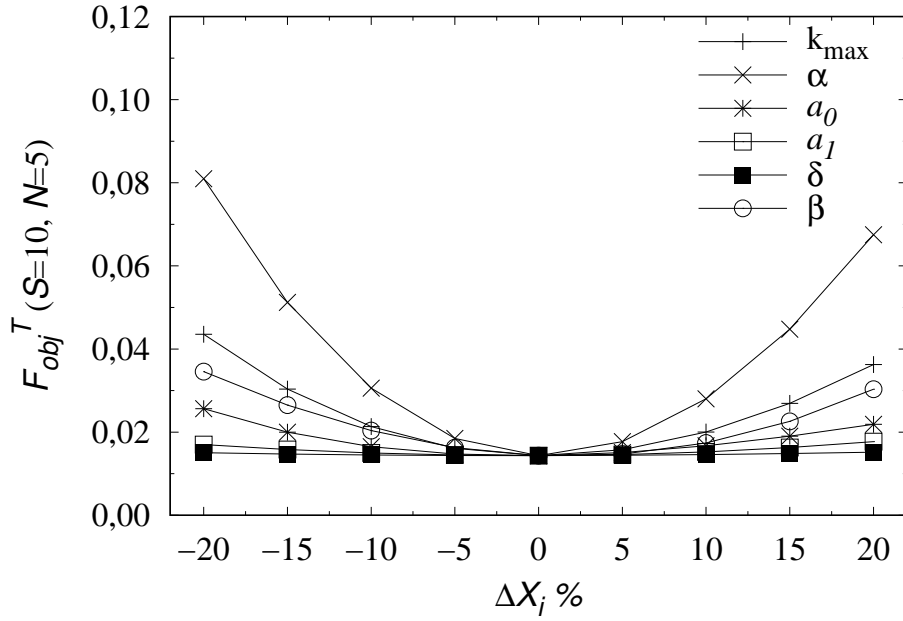
N	k_{max}	α	a_0	a_1	$\delta \times 10^4$	$\beta_0 \times 10$	η^*	$t_{cpu}(s)^*$	F_{OBJ}^T	ν^*
$S = 10$										
4	$0,70 \pm 0,11$	$0,25 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,08$	$22,03 \pm 3,90$	$0,60 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,03$	681	396	0,0310	129
5	$0,80 \pm 0,07$	$0,19 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,04$	$26,11 \pm 1,85$	$0,47 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$	505	585	0,0144	129
6	$0,76 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$	$24,79 \pm 0,40$	$0,53 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	723	1410	0,0142	129
$S = 50$										
4	$0,62 \pm 0,07$	$0,28 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,12$	$19,61 \pm 3,60$	$0,57 \pm 0,07$	$0,30 \pm 0,02$	825	551	0,0397	129
5	$0,78 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,00$	$0,53 \pm 0,03$	$27,02 \pm 2,45$	$0,52 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,01$	613	803	0,0268	129
6	$0,65 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,00$	$0,71 \pm 0,02$	$22,05 \pm 1,05$	$0,57 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,01$	589	1327	0,0266	129

*em que η é número de avaliações da função objetivo, t_{cpu} é o tempo de processamento da primeira etapa das estimações e ν é o número de graus de liberdade da estimação

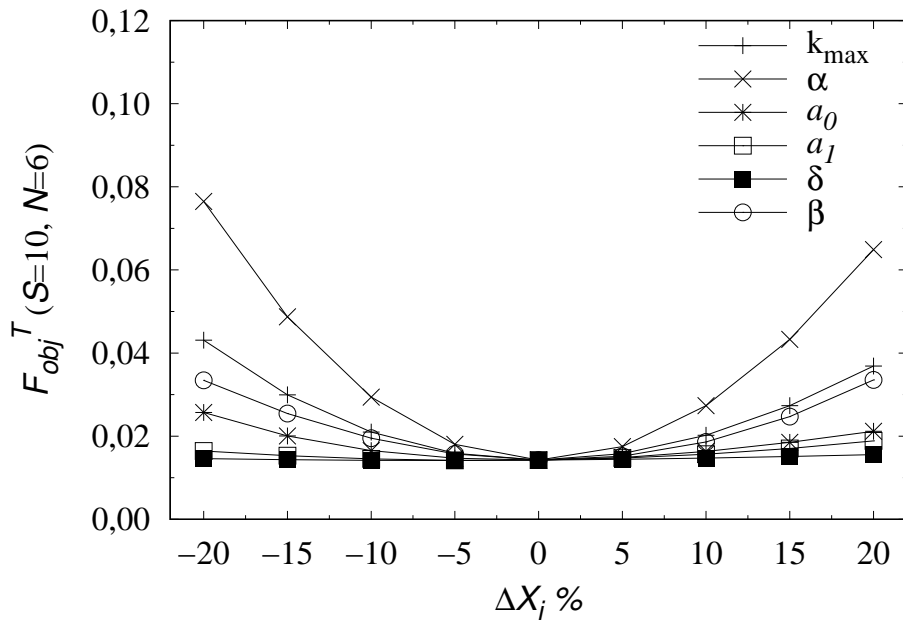
Tal procedimento supostamente garantiria a obtenção de um ótimo global.

Seguindo a recomendação dos autores, foram realizadas perturbações de $\pm 20\%$ no valor de cada parâmetro dos conjuntos identificados na Tabela 5.7, apenas para as soluções com 5 e 6 pontos de quadratura.

Para a estimação utilizando parâmetro de suavização $S = 10$ os resultados são apresentados na Figura 5.11. É possível identificar nas duas soluções que os pontos são de fato mínimos locais para todos os parâmetros do modelo.



(a) Solução N=5



(b) Solução N=6

Figura 5.11: Análise de sensibilidade para as estimações com resíduos PEV S=10

O parâmetro α apresentou o maior impacto na função objetivo para a estimação com resíduos PEV (F_{obj}^T). Na sequência aparecem k_{max} e β_0 , com efeito similar e, depois, a_0 , a_1 e δ . Este último não tem efeito relevante na faixa de perturbação aplicada.

A análise de sensibilidade para as soluções com suavização $S = 50$ apresentaram exatamente os mesmos resultados anteriormente expostos.

Análise dos resíduos da estimação

ALCÁZAR e ANCHEYTA [1] apresentam a análise dos resíduos como uma ferramenta gráfica para provar a adequação do modelo e dos parâmetros estimados. Os autores determinam que um modelo adequado deveria apresentar resíduos com distribuição regular, propondo esta aferição pelo proximidade do número de desvios positivos e negativos obtidos nos resultados da estimação.

A rotina ODRPACK [19] reporta os resíduos da estimação, g_i , definindo-os pela diferença entre o valor previsto pelo modelo e o resultado experimental (y_i), de acordo com a Equação 5.4.1.

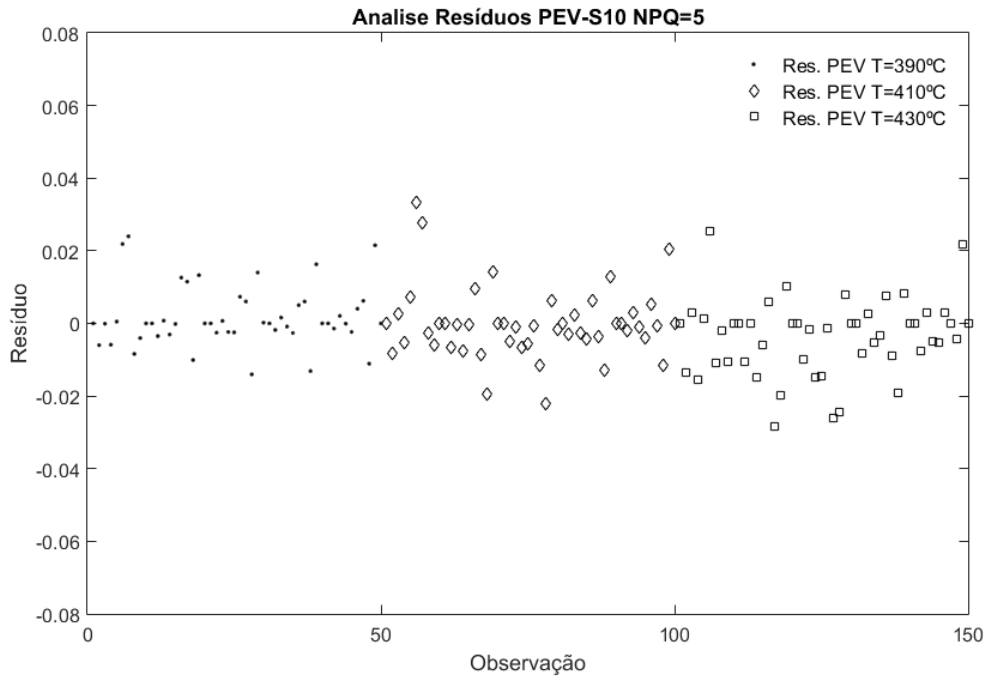
$$g_i(\mathbf{x}, \beta) = F_i(\mathbf{x}, \beta) - y_i \quad (5.4.1)$$

onde $F_i(\mathbf{x}, \beta)$ representa o resultado i do modelo para as condições experimentais β e parâmetros β .

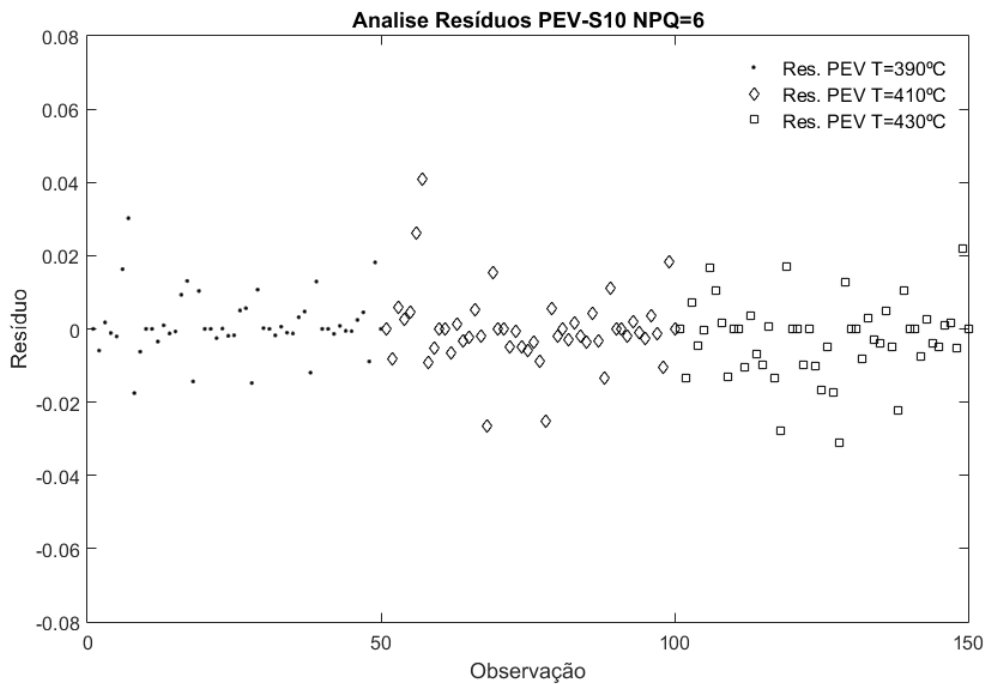
Tanto na solução com 5 pontos de quadratura quanto com 6, as variações absolutas na PEV foram inferiores a $\pm 5\%$, que é o critério de validação dos modelos de hidrocraqueamento empregado em ELIZALDE *et al.* [32]. Por esse critério, modelo e estimação estão adequados ao emprego na predição de rendimentos do hidrocraqueamento.

Aparentemente os resíduos estariam bem distribuídos nas Figuras 5.12a e 5.12b. A avaliação numérica da definição dos resíduos na Equação 5.4.1 permite identificar a tendência do modelo a sub-estimar os resultados: dos 135 resíduos não nulos, há 77 negativos e 58 positivos para a solução/estimação usando $N = 6$. Para $N = 5$, há 76 resíduos negativos e 59 positivos.

Há resíduos de valor elevado, em torno de $\pm 0,03$ que não apresentam redução significativa com o aumento de acurácia representado pelo maior número de pontos de quadratura empregados. Tais pontos são responsáveis pela redução de apenas 1,4% (ou 0,0002) no valor de F_{obj}^T quando o número de pontos de quadratura passa de 5 para 6.



(a) Solução $N = 5$

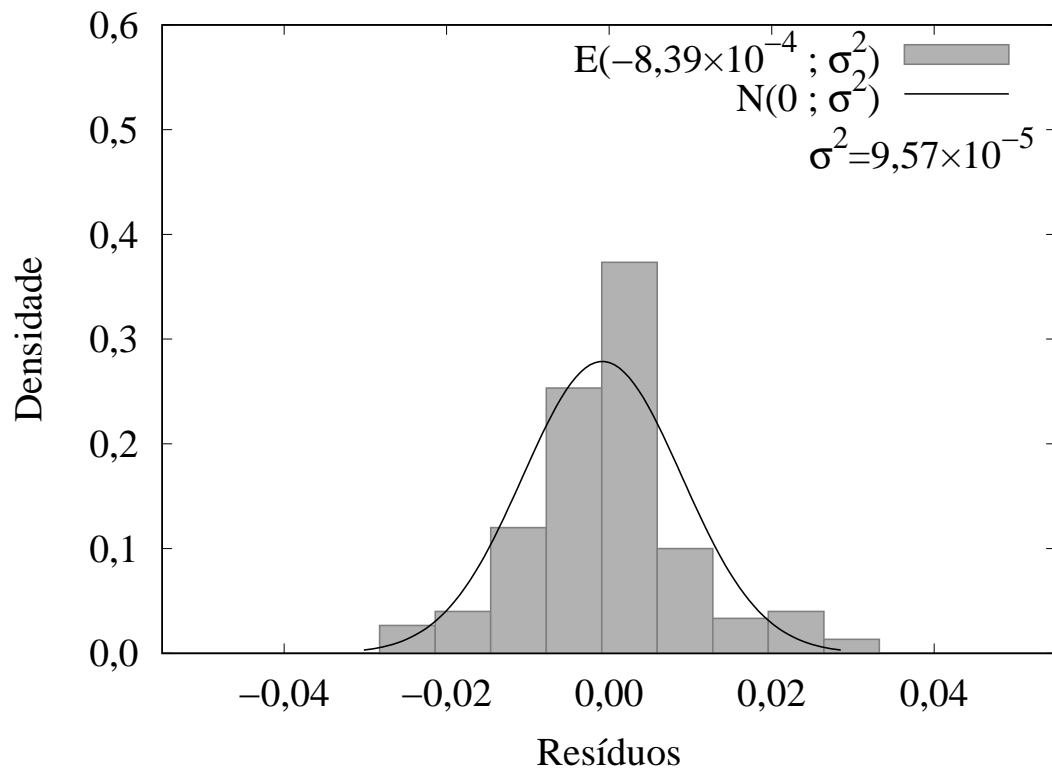


(b) Solução $N = 6$

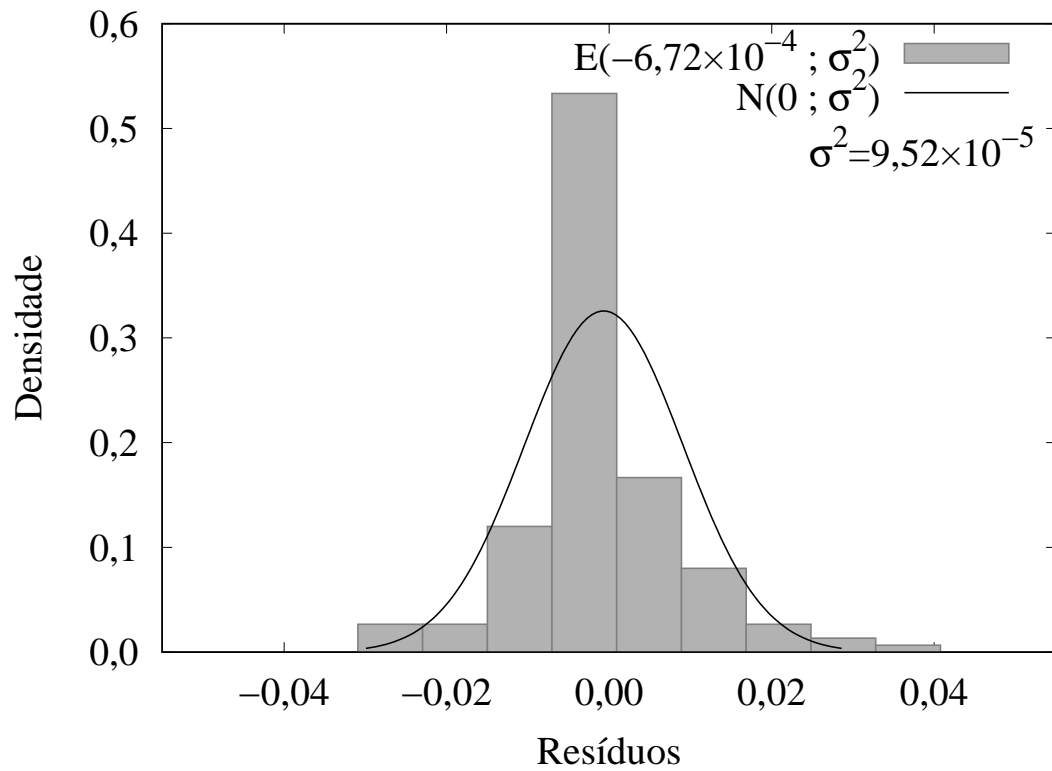
Figura 5.12: Análise resíduos PEV para as estimações $S_{splines} = 10$

Para verificar a hipótese de distribuição normal dos resíduos, premissa para a obtenção do intervalo de confiança dos parâmetros estimados, foram preparados os histogramas das estimações com resíduos PEV, seguindo os procedimentos da Seção 4.6. As Figuras 5.13a e 5.13b apresentam os resultados para as curvas suavizadas

com $S = 10$ e soluções empregando $N = 5$ ou 6 , respectivamente.



(a) Solução $N=5$



(b) Solução $N=6$

Figura 5.13: Análise resíduos PEV para as estimações com dados experimentais tratados com $S = 10$

Nos dois casos a distribuição dos resíduos ($E(\mu, \sigma)$) se aproxima da normal equivalente com média zero e a mesma variância experimental. No entanto, há concentração dos resíduos na região central da distribuição e o deslocamento de seu pico para valores negativos, reforçando a tendência do modelo a subestimar os resultados, identificada na Figura 5.12. Com o aumento da precisão da solução $N = 5$ para a $N = 6$ nota-se redução da média dos resíduos (de $-8,39 \times 10^{-4}$ para $-6,72 \times 10^{-4}$). A inclusão de um teste de normalidade dos resíduos na composição da função objetivo da estimação poderia trazer resultados mais acurados, mas não foi escopo desse trabalho e fica como sugestão para desenvolvimentos futuros.

As variâncias dos resíduos nas estimações com $N = 5$ e 6 foram muito próximas, $9,57 \times 10^{-5}$ e $9,52 \times 10^{-5}$, respectivamente. Estimações empregando mais pontos de quadratura poderiam confirmar a tendência de redução da média dos desvios e estabilização de sua variância. A não normalidade apresentada pelos resíduos da estimação pode ser fruto da incerteza nos dados experimentais e, principalmente, do erro na reconstrução da PEV de produto empregando as séries de Fourier.

PEVs numéricas obtidas na estimação com resíduos PEV

Para afastar a hipótese de sobreajuste e discutir a aplicabilidade das estimações realizadas, as curvas PEV numéricas resultantes do modelo de hidrocraqueamento com 6 parâmetros são apresentadas nessa seção.

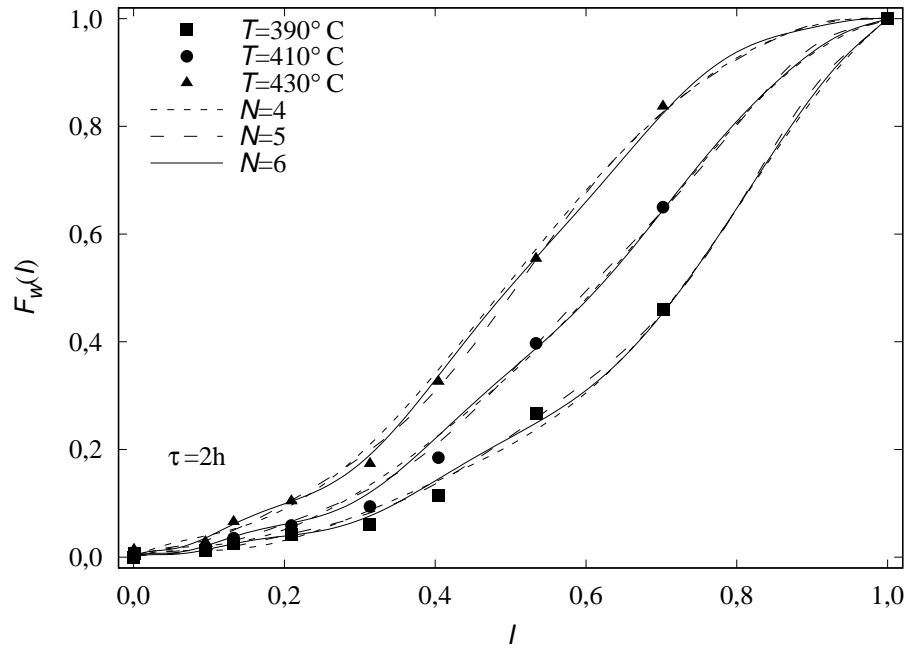
A avaliação considera as reconstruções com 4, 5 e 6 pontos de quadratura e utiliza os valores médios identificados para os parâmetros, apresentados na Tabela 5.7. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.14 a 5.18.

As curvas geradas a partir da solução/estimação com 6 pontos de quadratura apresentam forma menos suaves, garantindo melhor ajuste aos pontos experimentais. O maior número de pontos de quadratura garante esse resultado por duas atuações:

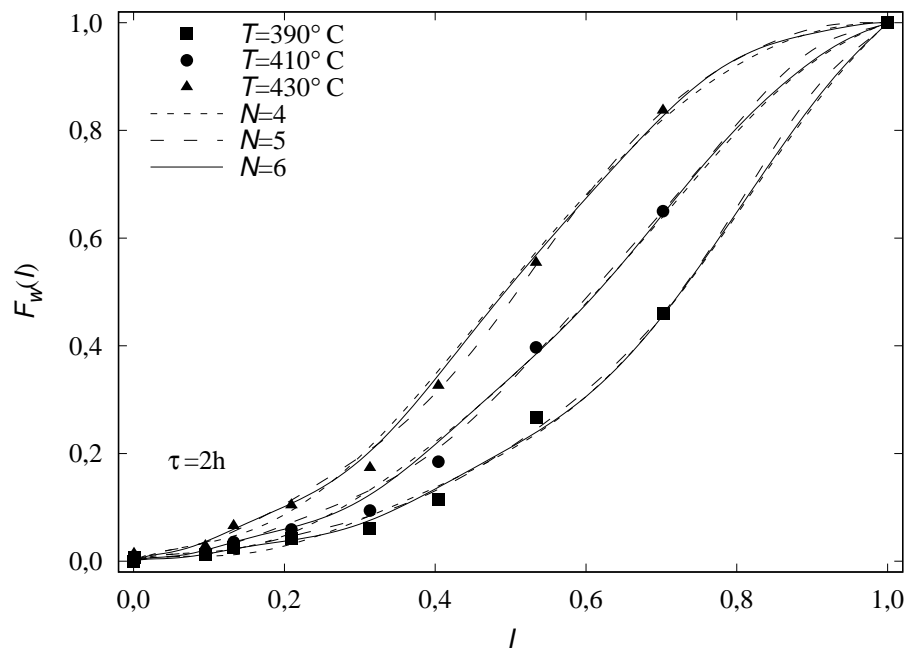
- melhora a acurácia da integração temporal do modelo e
- aumenta o grau do polinômio interpolador utilizado na reconstrução das PEVs numéricas

Parte dessa capacidade de ajuste da solução $N = 6$ é perdida quando a curva de carga sofre suavização. Este resultado é particularmente evidente na comparação das PEVs numéricas a $390^\circ C$, subfiguras a e b das Figuras 5.15 a 5.18.

No entanto, mesmo as estimações usando apenas 4 pontos de quadratura apresentam resíduos absolutos pontuais inferiores a 5%, valor considerado por ELIZALDE *et al.* [32] como “bastante acurado”.

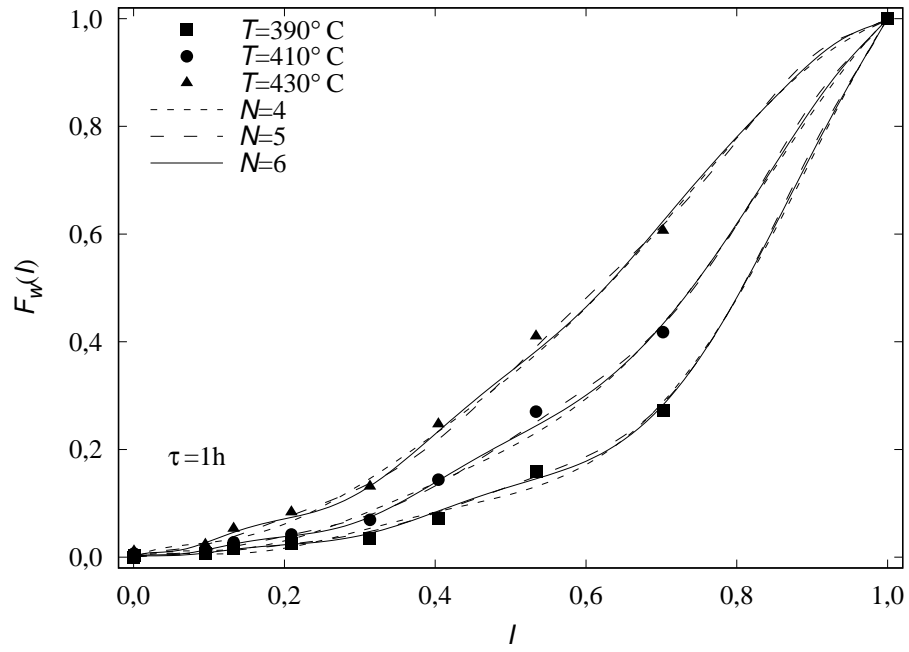


(a) $S = 10$

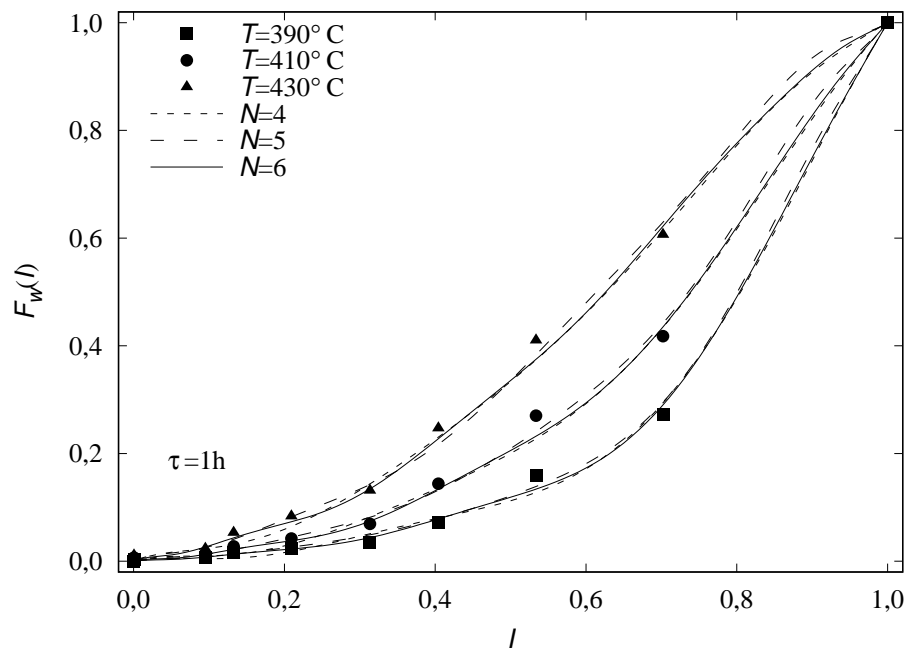


(b) $S = 50$

Figura 5.14: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 2h$

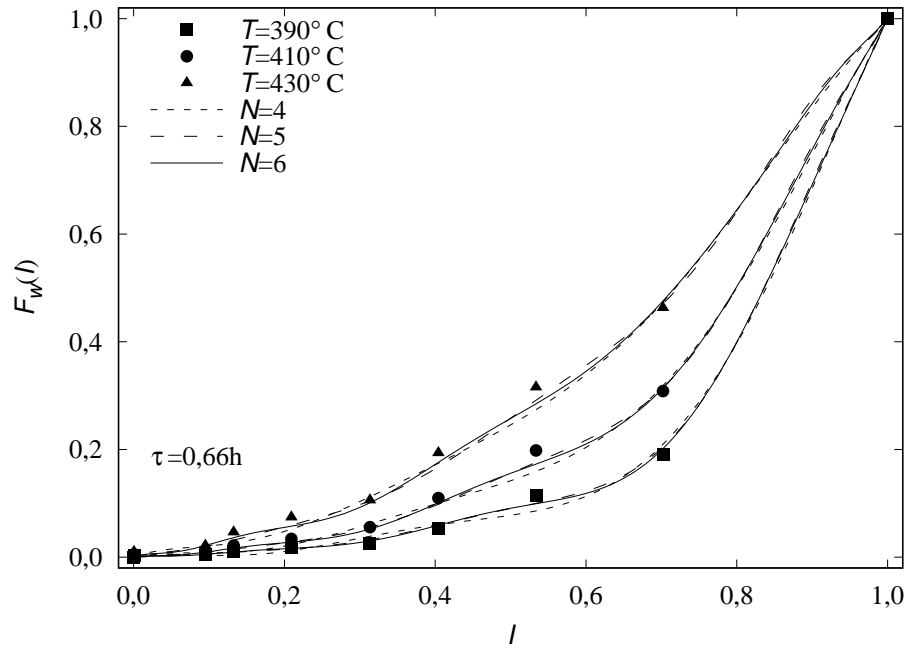


(a) $S = 10$

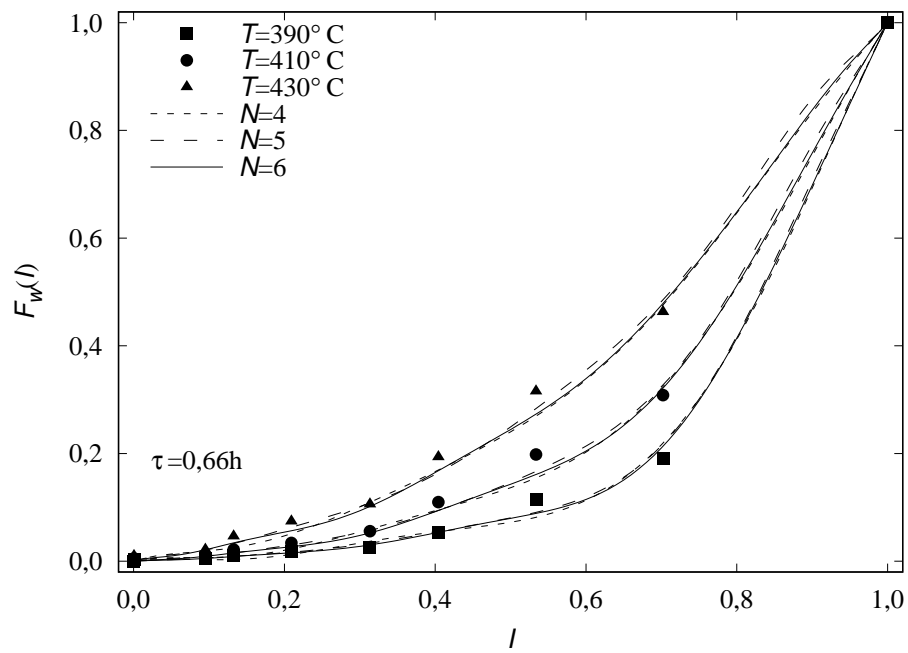


(b) $S = 50$

Figura 5.15: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 1h$

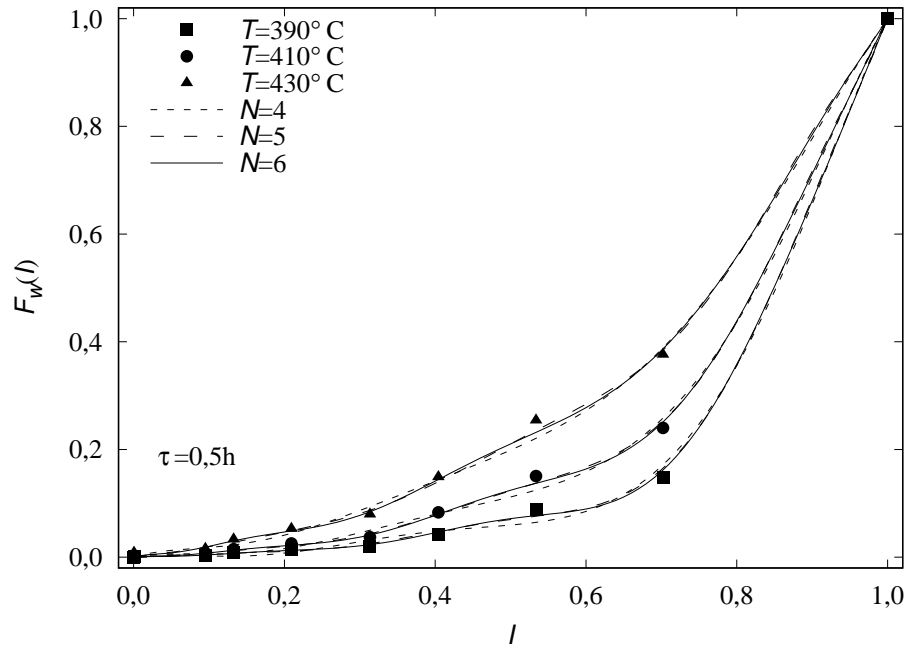


(a) $S = 10$

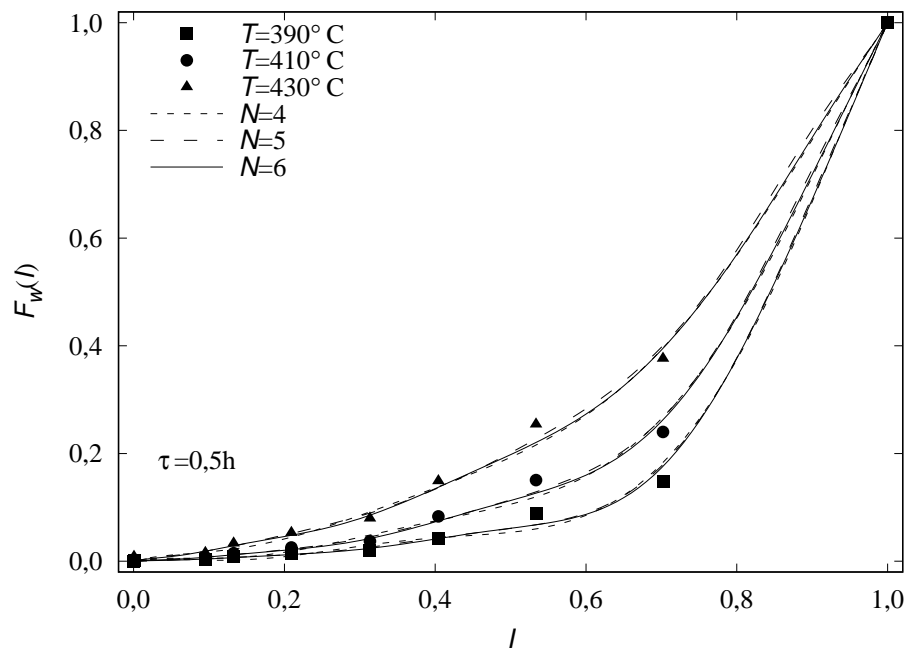


(b) $S = 50$

Figura 5.16: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 0,66h$

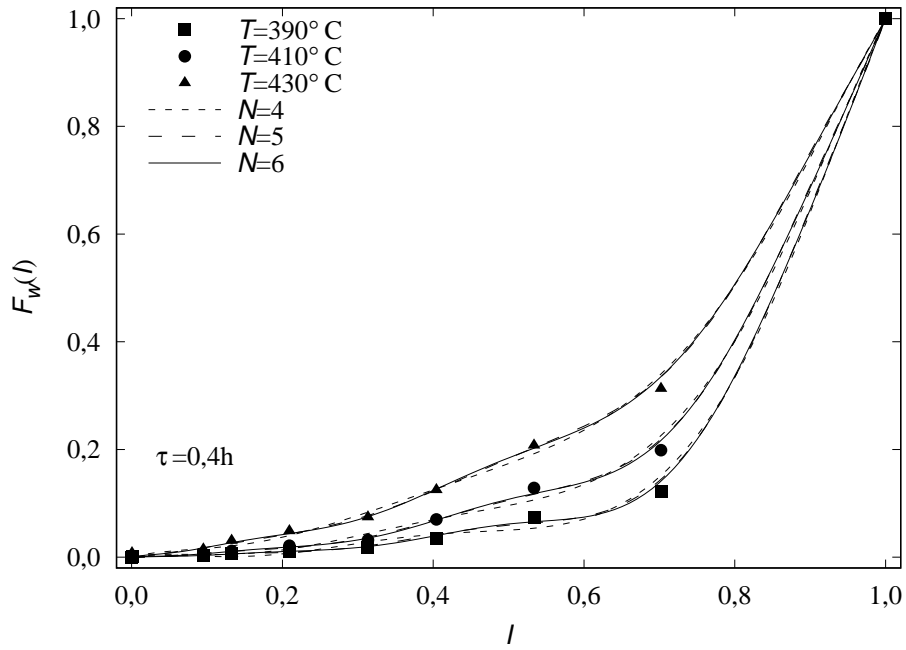


(a) $S = 10$

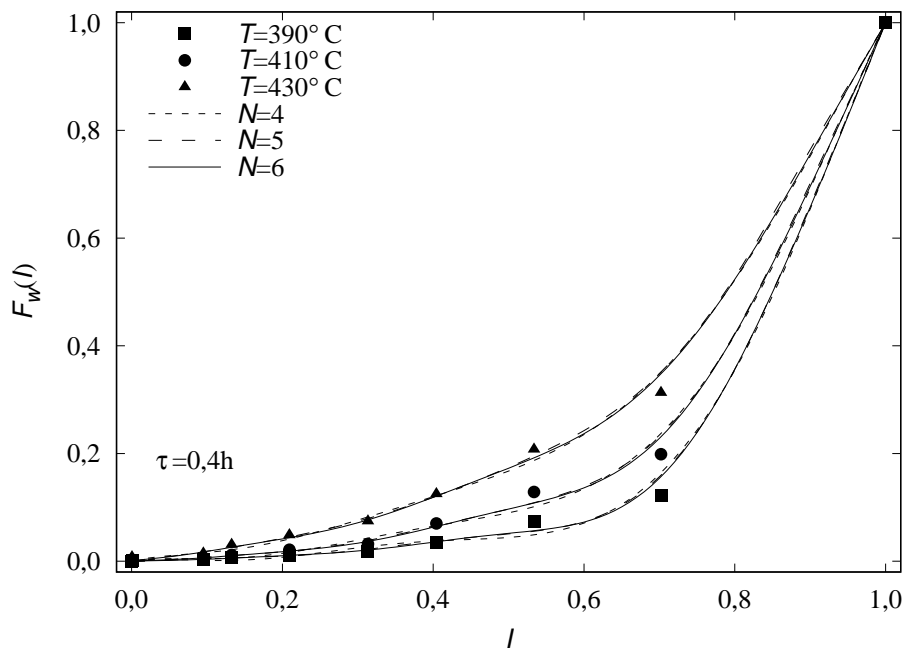


(b) $S = 50$

Figura 5.17: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 0,5h$



(a) $S = 10$



(b) $S = 50$

Figura 5.18: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos PEV: $\tau = 0,4h$

Vale observar que a estimacão do processo usando uma janela operacional tão ampla  de interesse acadmico e, na melhor das hipóteses, para projetos conceituais dessas unidades.

As unidades industriais normalmente são concebidas para operar no máximo a 50% de sua carga nominal, ou com uma relao de 2 vezes a velocidade espacial de projeto. Nesta estimacão foram utilizadas relaoes de até 5 vezes, que são

inconcebíveis a um reator industrial pelo risco de perda de molhamento e descontrole de temperatura.

5.4.3 Estimações com resíduos mistos

Na estimação com resíduos mistos são acrescentados à função objetivo F_{obj}^T , os resíduos relativos dos momentos de ordem 1, 2, 3 e 4 da distribuição mássica de componentes $f_w(\theta)$. Para as 15 curvas utilizadas na estimação, isto totaliza 60 novos resíduos e as estimações passam a ter 189 graus de liberdade.

Os momentos experimentais são calculados a partir das curvas PEV suavizadas. dessa forma, a suavização não atua somente na inicialização da solução, mas também na definição dos resíduos.

Os resultados das estimações para $S = 10$ e 50 seguindo o procedimento da Seção 4.5 é apresentado na Tabela 5.8

Para facilitar a comparação dos resultados a parcela correspondente aos desvios PEV, F_{obj}^T é apresentada separadamente da soma dos desvios quadráticos mistos F_{obj}^M .

Para um mesmo número de pontos de quadratura empregado na solução, a estimação com resíduos mistos possui o componente F_{obj}^T maior que o valor correspondente na estimação com resíduos PEV puros.

O aumento do número de pontos de quadratura continua a reduzir os erros em cada parâmetro estimado. A soma dos desvios quadráticos mistos, no entanto, volta a apresenta um mínimo para 5 pontos de quadratura, similar ao observado na estimação isotérmica da Tabela 5.5.

Nas estimações com fator de suavização $S = 10$ e 50 , a parcela da função objetivo relativa aos resíduos PEV (F_{obj}^T) é virtualmente a mesma nas estimações com 5 e 6 pontos de quadratura.

Verifica-se ainda que a estimação com resíduos mistos melhorou a **convergência dos parâmetros** em relação ao número de pontos de quadratura empregado. Há aumento da sobreposição dos intervalos identificados e até mesmo a identificação do mesmo valor médio de α , β_0 e, aproximadamente, de k_{max} .

Análise de sensibilidade da estimação com resíduos MISTOS

Para evidenciar a convergência paramétrica na estimação com resíduos mistos e identificar os parâmetros com maior impacto no valor da função objetivo foi realizada nova análise de sensibilidade, dessa vez usando os pontos ótimos identificados na Tabela 5.8.

O aumento da precisão da estimação/solução tem influência muito sutil na função objetivo dos resíduos mistos, da mesma forma que foi verificado para os resíduos

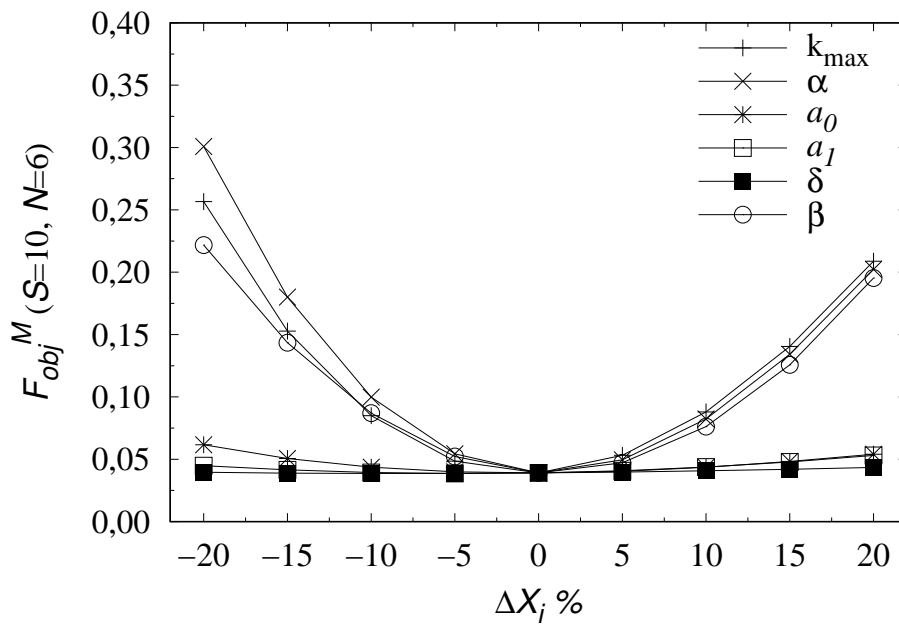
Tabela 5.8: Resultados estimação Modelo6P para F_{obj}^M (resíduos MISTOS)

Dados: T=390, 410 e 430°C, $\tau = 0,4; 0,5; 0,66; 1$ e 2 horas

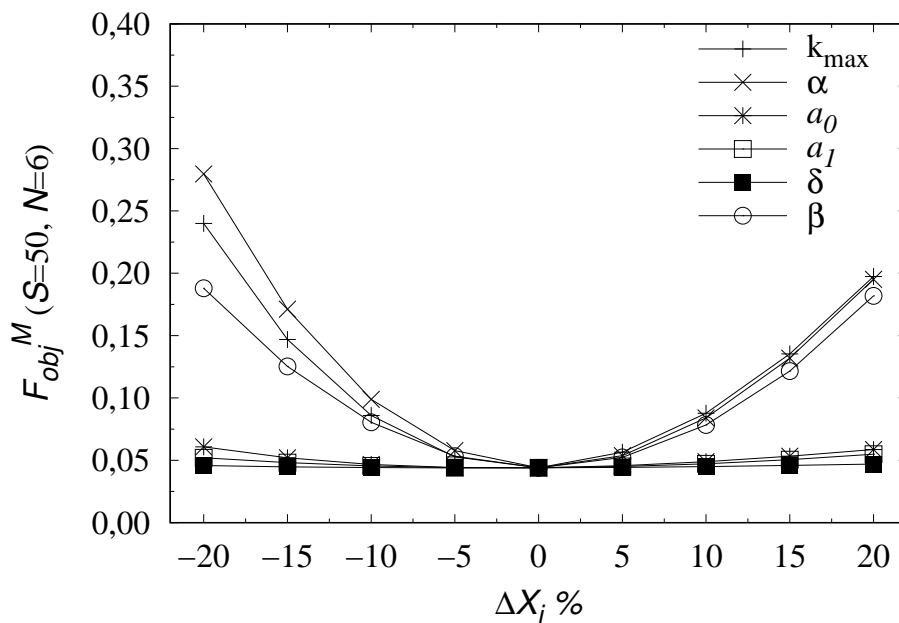
k_{max}	α	a_0	a_1	$\delta \times 10^4$	$\beta_0 \times 10$	η^*	$t_{cpu}(s)^*$	F_{OBJ}^T	F_{OBJ}^M	ν
				$S = 10$						
$0,55 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,04$	$0,88 \pm 0,18$	$35,33 \pm 10,00$	$0,14 \pm 0,08$	$0,29 \pm 0,01$	825	551	0,0332	0,0382	189
$0,60 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,02$	$45,71 \pm 2,30$	$0,18 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$	613	803	0,0208	0,0302	189
$0,67 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,02$	$46,55 \pm 0,85$	$0,24 \pm 0,00$	$0,30 \pm 0,01$	589	1327	0,0209	0,0390	189
				$S = 50$						
$0,61 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,11$	$20,90 \pm 8,50$	$0,56 \pm 0,21$	$0,29 \pm 0,01$	629	423	0,0471	0,0547	189
$0,68 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,00$	$0,53 \pm 0,00$	$30,19 \pm 0,90$	$0,57 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,01$	711	859	0,0335	0,0435	189
$0,67 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,00$	$0,54 \pm 0,002$	$31,27 \pm 0,60$	$0,54 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,01$	621	1268	0,0341	0,0439	189

*em que η é número de avaliações da função objetivo, t_{cpu} é o tempo de processamento da primeira etapa das estimações e ν é o número de graus de liberdade da estimação

PEV da Figura 5.11. Em razão disso, são apresentados apenas os resultados de maior precisão, $N = 6$, na Figura 5.19.



(a) Solução N=6



(b) Solução N=6

Figura 5.19: Análise de sensibilidade para as estimações com resíduos mistos e $N = 6$

A função objetivo com resíduos mistos (F_{obj}^M) é mais sensível à perturbação nos parâmetros do que a proposta com resíduos PEV (F_{obj}^T), como pode ser observado na comparação da Figura 5.19 com a Figura 5.11.

Para ambas as suavizações empregadas, pode-se verificar que os parâmetros α ,

k_{max} e β_0 apresentam os maiores impactos na função objetivo, e esses são muito similares para perturbações na faixa de -5% a +10%. Por sua vez, a_0 , a_1 e δ permanecem sem influência significativa nos resultados para a faixa de perturbação avaliada.

Através da análise de sensibilidade confirma-se a obtenção de um ótimo local pela aplicação direta dos procedimentos de estimação propostos neste trabalho, também para o caso de resíduos mistos.

Análise dos resíduos da estimação

A análise dos resíduos mistos é ilustrada apenas para a solução/estimação utilizando 6 pontos de quadratura, que apresentou melhores resultados na avaliação dos resíduos PEV.

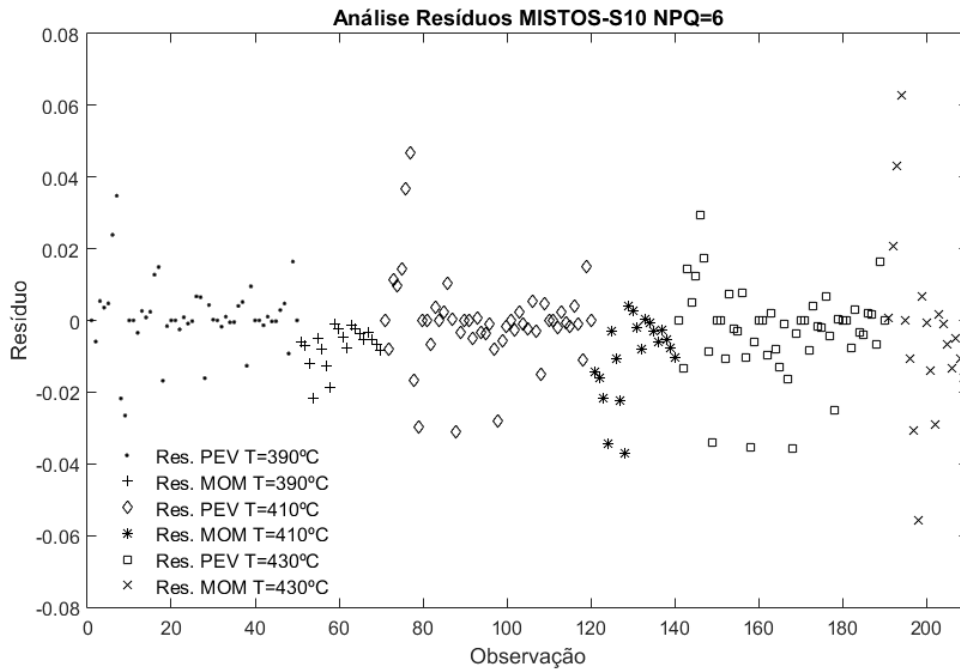
Pela importância da suavização na estimação com resíduos mistos, são apresentados na Figura 5.19 os resíduos da estimação para as curvas experimentais tratadas com $S = 10$ e 50.

Para determinada temperatura, há cinco curvas experimentais variando no tempo espacial. Os conjuntos de 10 resíduos de cada uma dessas curvas são apresentados sequencialmente, em ordem decrescente do tempo espacial: $\tau = 2, 1, 0,66, 0,5$ e $0,4h$.

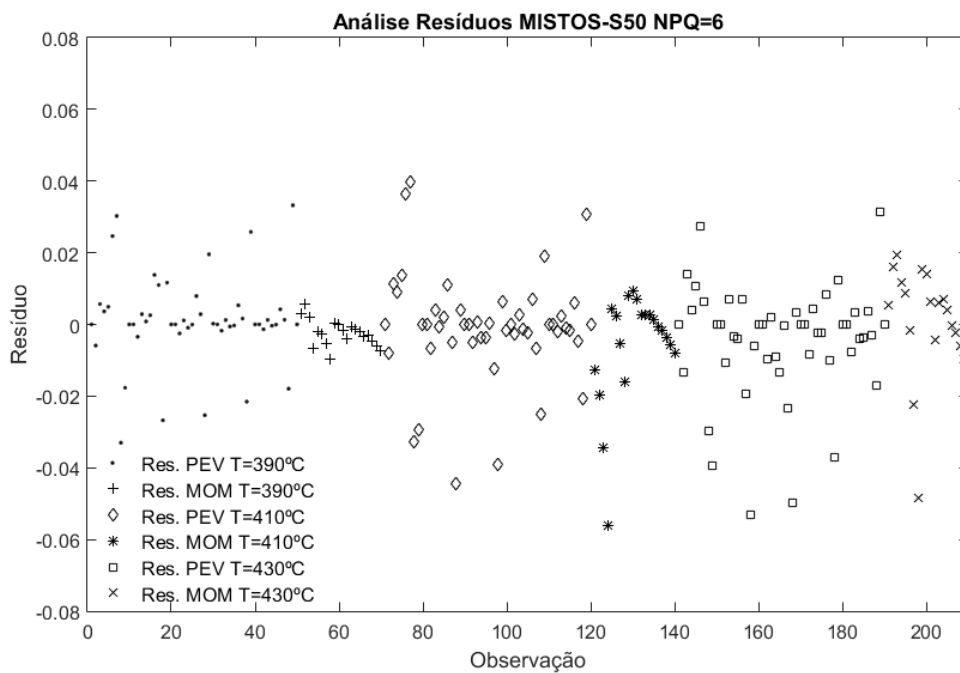
Ao observar a sequência de apresentação dos dados, verifica-se que os maiores desvios na PEV ocorrem exatamente para os pontos de elevado tempo espacial/menor conversão, que correspondem aos 10 primeiros pontos de cada curva.

A dispersão de todo o conjunto de resíduos é satisfatória. No entanto, graças à segregação dos valores é possível perceber que existe uma tendência à subestimar os momentos relativos na estimação com $S = 10$. Esta tendência melhora ligeiramente nas estimações das curvas tratadas com $S = 50$, apesar do aumento da função objetivo (piora do ajuste) de forma geral.

Em termos numéricos, do total de 195 resíduos não nulos, na estimação com $S = 10$, 124 foram negativos. No caso $S = 50$ foram apenas 105, mantendo a tendência do modelo a subestimar os resultados experimentais, também verificada na estimação com resíduos PEV.



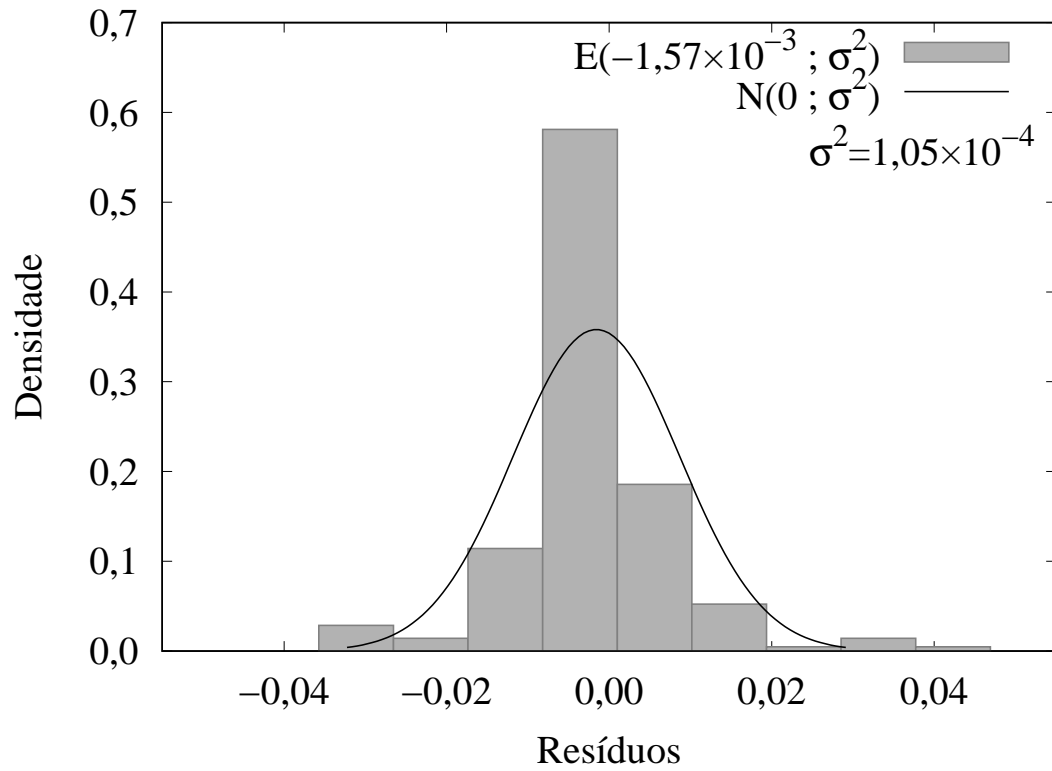
(a) $S = 10$



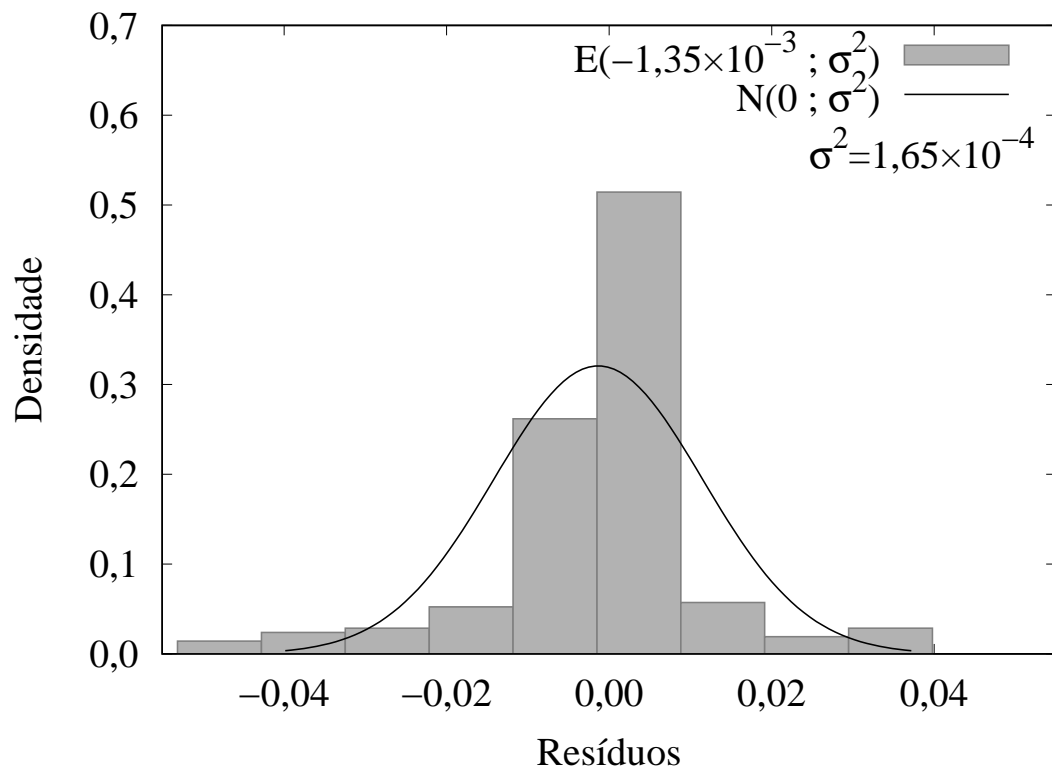
(b) $S = 50$

Figura 5.20: Análise de sensibilidade para as estimações com resíduos mistos e solução $N=6$

Os histogramas com os resíduos dessas estimações também foram preparados seguindo os procedimentos da Seção 4.6. As Figuras 5.21a e 5.21b apresentam os resultados para curvas PEV experimentais tratadas com $S=10$ e 50 , respectivamente, para as soluções na máxima precisão avaliada, $N = 6$.



(a) $S = 10$



(b) $S = 50$

Figura 5.21: Histograma dos resíduos mistos para a solução $N=6$

O aumento do fator de suavização promoveu ligeira redução da média dos desvios

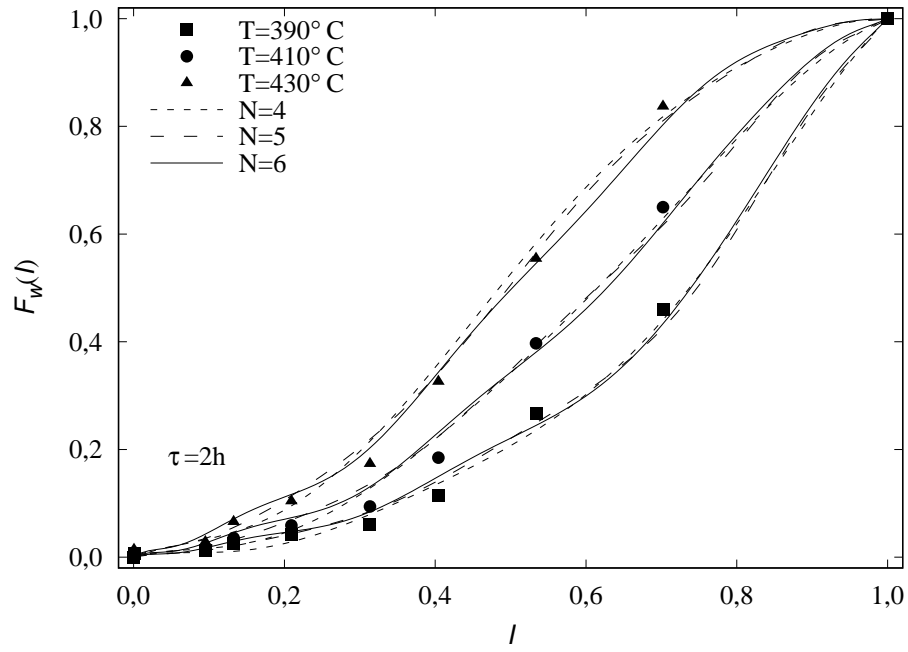
(de $-1,57 \times 10^{-3}$ para $-1,35 \times 10^{-3}$) e o aumento considerável de sua variância (de $1,05 \times 10^{-4}$ para $1,65 \times 10^{-4}$, respectivamente, para $S = 10$ e 50). O maior fator de suavização gera momentos mais representativos do aspecto médio das curvas PEV, que quando empregados na estimação com resíduos mistos auxilia a reduzir a tendência dos resíduos PEV a perseguir exatamente os valores das curvas experimentais. Em termos estatísticos, os resíduos mistos aparentemente são os mais interessantes. Com a inclusão de um fator de ponderação entre os resíduos dos momentos e os resíduos PEV possivelmente seriam obtidos resíduos com distribuição mais próxima da normal, ficando esta sugestão para trabalhos futuros.

PEVs numéricas obtidas na estimação com resíduos MISTOS

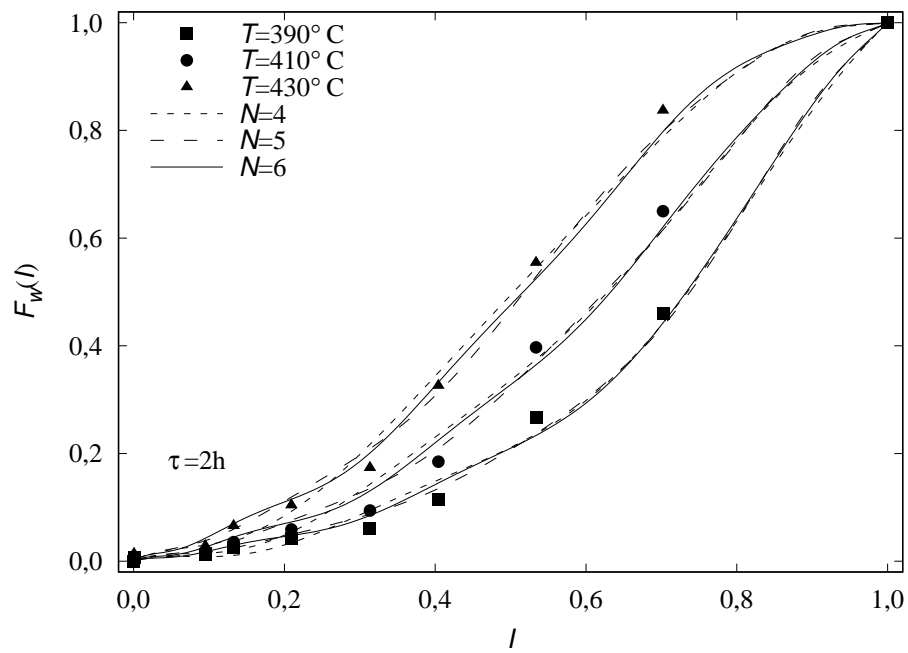
As PEVs numéricas foram geradas a partir dos resultados da estimação por resíduos mistos apresentados na Tabela 5.8. Os resultados são mostrados nas Figuras 5.22 a 5.26. Não há grandes diferenças nas curvas reconstruídas a partir das estimações com resíduos mistos ou resíduos PEV. Aparentemente a estimação com resíduos mistos suaviza os resultados, reduzindo as inflexões na curva reconstruída.

Para todas as temperaturas, os maiores desvios na PEV ocorrem para $\tau = 2\text{h}$, concentrando-se nos 7 primeiros pontos, ou até o ponto inicial do querosene (150°C). Os ajustes sobre estimam o rendimento dos componentes leves e subestimam os rendimentos dos pesados, indicando na prática mais craqueamento que o resultado experimental.

A redução da janela operacional na estimação é uma opção para aplicações que exijam maior rigor nos rendimentos estimados.

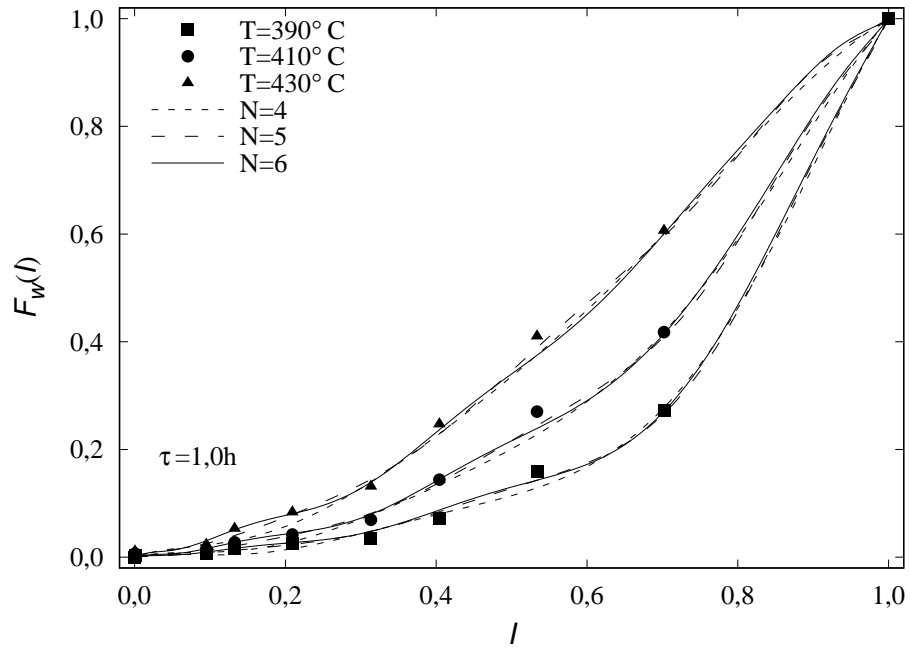


(a) $S = 10$

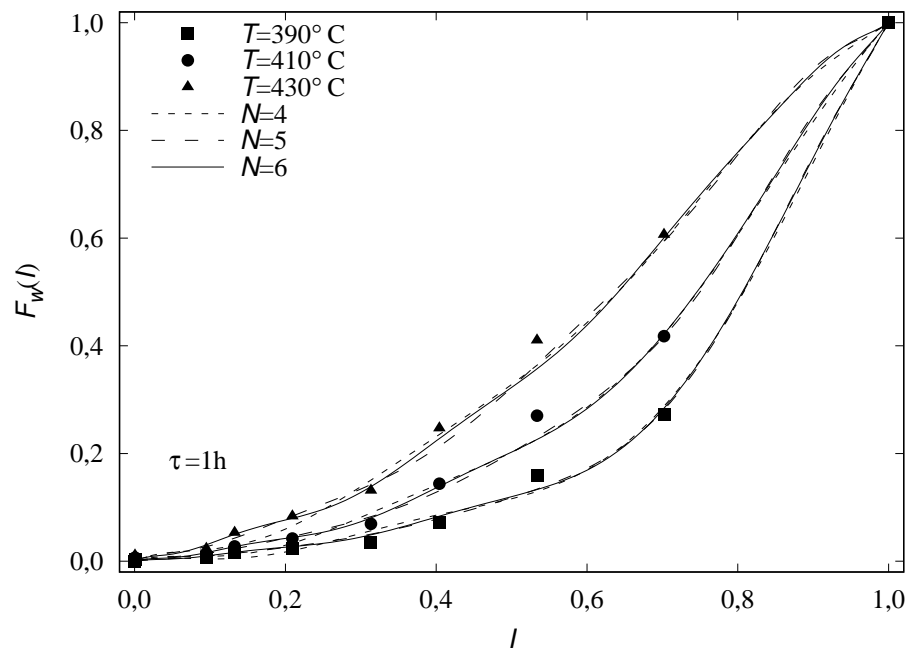


(b) $S = 50$

Figura 5.22: Resultados estimação Modelo 6P com resíduos mistos: resultados $\tau = 2h$

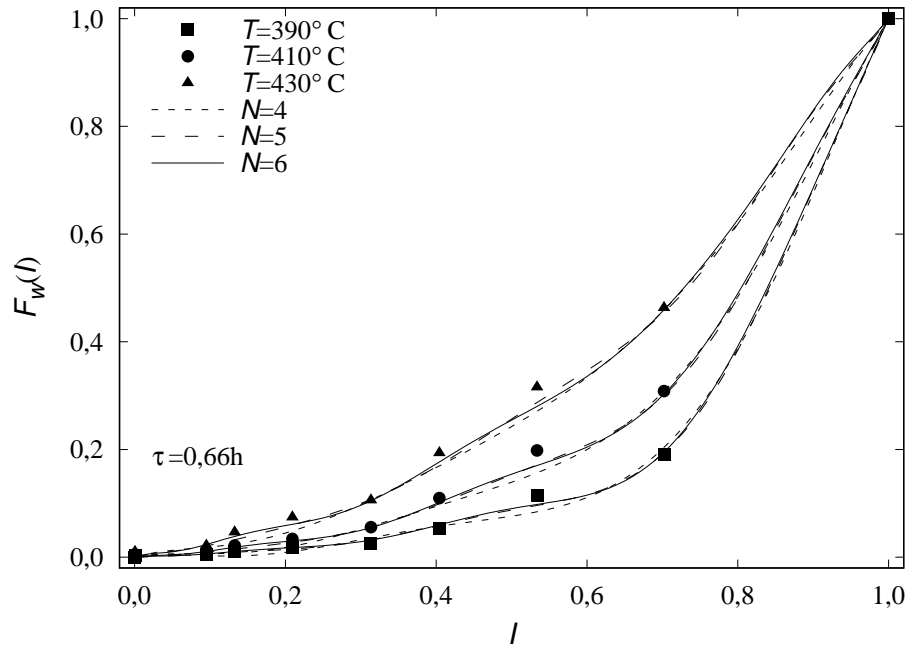


(a) $S = 10$

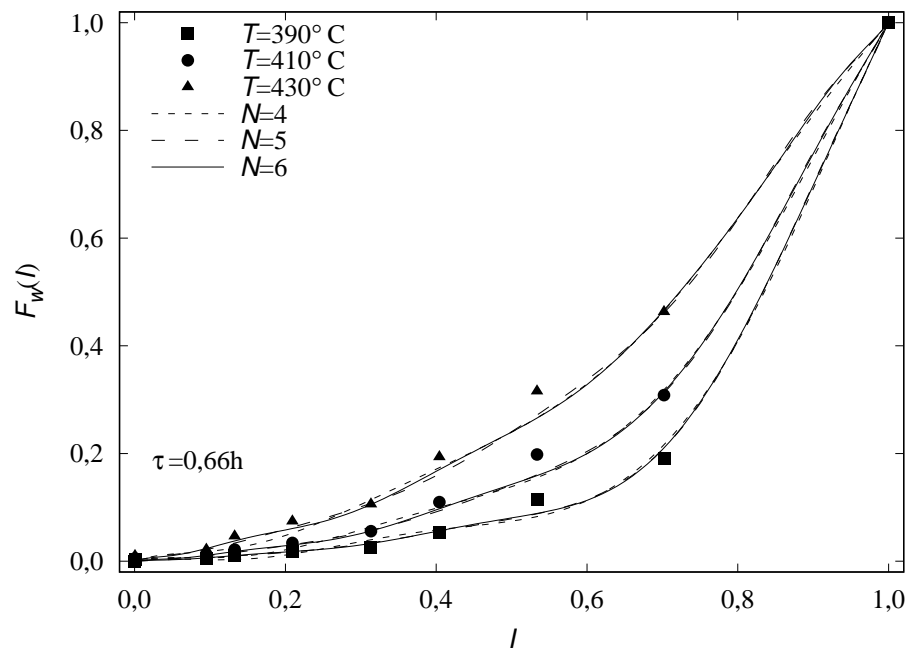


(b) $S = 50$

Figura 5.23: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos mistos: resultados $\tau = 1\text{ h}$

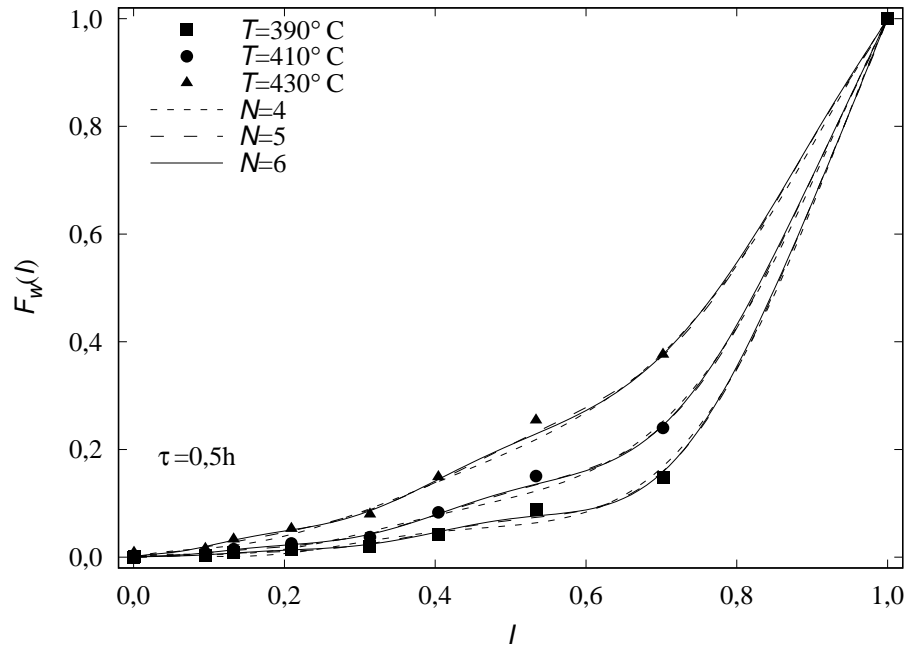


(a) $S = 10$

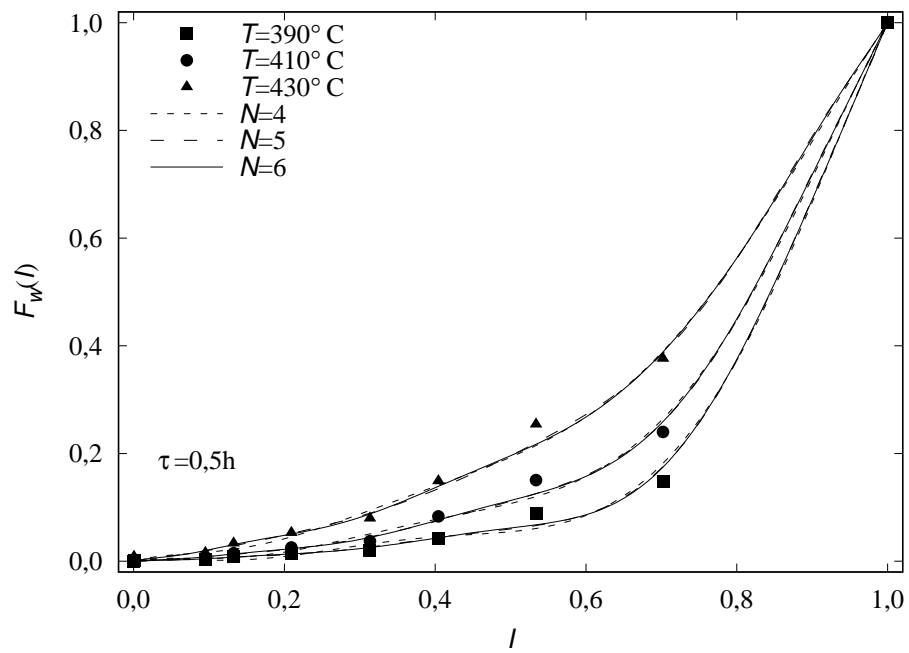


(b) $S = 50$

Figura 5.24: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos mistos: resultados $\tau = 0,66\text{ h}$

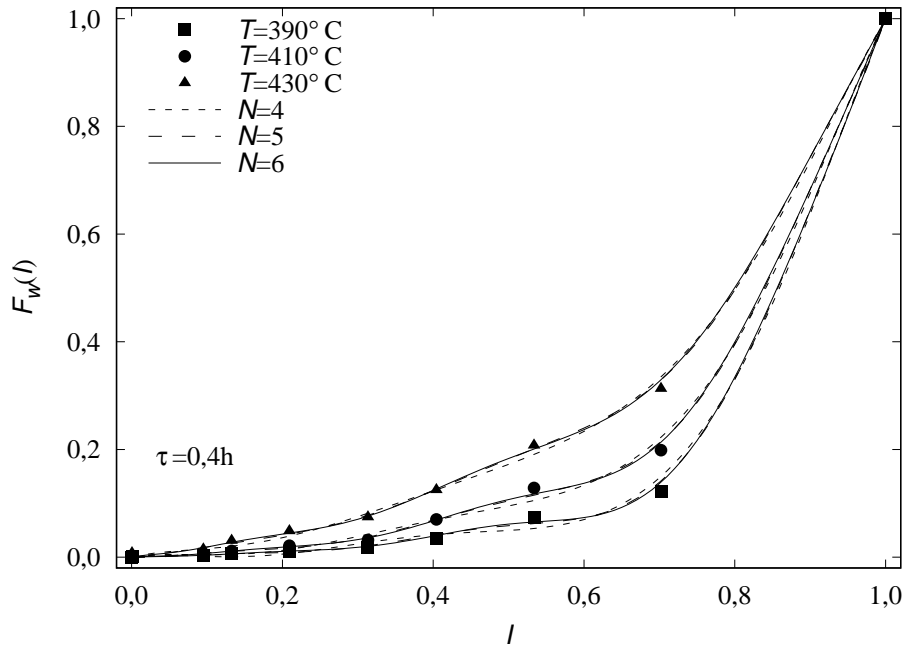


(a) $S = 10$

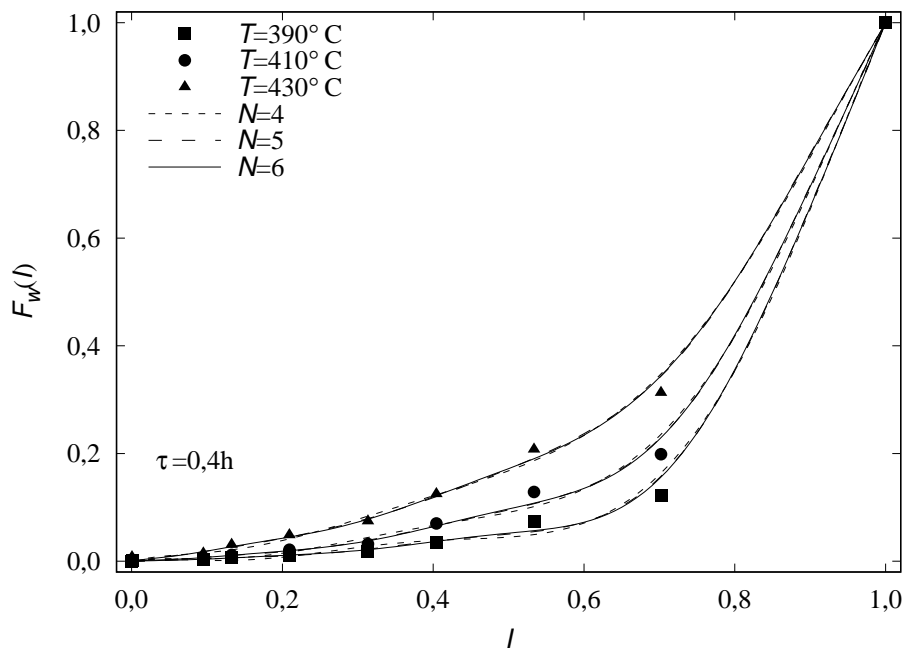


(b) $S = 50$

Figura 5.25: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos mistos: $\tau = 0,5\text{ h}$



(a) $S = 10$



(b) $S = 50$

Figura 5.26: Resultados estimacão Modelo 6P com resíduos mistos: $\tau = 0,4 h$

5.4.4 Comparaco dos rendimentos em faixas de produto

Os rendimentos em faixas de produto foram determinados a partir dos resultados das estimacões e são apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10, a primeira com os tempos espaciais $\tau = 2$ e $1 h$ e a segunda $\tau = 0,5$ e $0,4 h$. O rendimento experimental de cada caso também  apresentado para facilitar a avaliacão dos resultados.

Tabela 5.9: Rendimentos de produtos das estimações, para $\tau = 2h$ e $1h$

$T(^{\circ}C)$	Origem	$\tau = 2h$						$\tau = 1h$					
		gases+NL	nafta	QAV	diesel	resíduo	gases+NL	nafta	QAV	diesel	resíduo		
390°C	EXP	6,03	5,47	15,15	19,35	54,00	3,51	3,75	8,72	11,25	72,77		
	PEV10	7,66	6,85	10,37	20,47	54,62	4,44	4,12	5,97	13,72	71,73		
	PEV50	7,60	6,12	10,20	21,71	54,35	4,38	3,46	5,54	15,63	70,97		
	MIST10	8,41	6,56	9,49	18,87	56,65	4,78	3,96	5,54	12,77	72,92		
	MIST50	8,49	6,03	8,82	20,88	55,76	4,89	3,46	4,94	15,08	71,60		
410°C	EXP	9,41	9,07	21,23	25,28	35,01	6,93	7,47	12,64	14,75	58,21		
	PEV10	12,01	10,54	16,22	25,67	35,54	7,44	6,76	10,17	18,92	56,68		
	PEV50	12,35	9,83	16,27	26,02	35,51	7,44	5,97	9,79	20,28	56,50		
	MIST10	13,07	10,10	14,88	23,95	37,99	7,96	6,48	9,47	17,54	58,53		
	MIST50	13,05	9,40	13,99	25,59	37,95	8,03	5,86	8,69	19,58	57,81		
430°C	EXP	17,34	15,26	22,84	28,26	16,30	13,14	11,57	16,32	19,62	39,35		
	PEV10	19,00	14,65	21,96	26,77	17,60	13,19	10,19	14,85	24,12	37,63		
	PEV50	20,37	14,16	22,30	25,82	17,32	13,43	9,30	14,75	24,70	37,8		
	MIST10	20,29	14,05	20,21	25,74	19,69	13,90	9,75	13,82	22,55	39,95		
	MIST50	20,08	13,14	19,22	27,30	20,24	13,84	8,92	12,95	24,33	39,94		

Tabela 5.10: Rendimentos de produtos das estimações, para $\tau = 0,5h$ e $0,4h$

$T(^{\circ}C)$	Origem	$\tau = 0,5 h$					$\tau = 0,4 h$				
		gases+NL	nafta	QAV	diesel	resíduo	gases+NL	nafta	QAV	diesel	resíduo
390°C	EXP	2,01	2,18	4,73	5,97	85,11	1,73	1,83	3,91	4,82	87,71
	PEV10	2,32	2,33	3,06	8,45	83,81	1,97	2,03	2,56	7,52	85,89
	PEV50	2,40	1,8	2,55	10,86	82,37	2,07	1,53	2,05	10,02	84,30
	MIST10	2,41	2,28	2,95	8,18	84,15	2,01	2,01	2,51	7,38	86,06
	MIST50	2,54	1,81	2,41	10,7	82,52	2,15	1,53	1,98	9,93	84,38
410°C	EXP	3,71	4,62	6,73	8,94	76,00	3,19	3,82	5,84	7,01	80,14
	PEV10	4,12	3,87	5,72	11,38	74,90	3,53	3,35	4,92	9,86	78,32
	PEV50	4,22	3,24	5,16	13,62	73,74	3,67	2,77	4,36	12,28	76,89
	MIST10	4,25	3,78	5,52	10,91	75,52	3,59	3,30	4,82	9,61	78,64
	MIST50	4,41	3,23	4,89	13,36	74,08	3,77	2,77	4,22	12,14	77,07
430°C	EXP	7,95	6,95	10,51	12,21	62,38	7,44	5,06	8,25	10,55	68,7
	PEV10	8,44	5,98	8,75	15,50	61,32	7,52	5,12	7,58	13,26	66,49
	PEV50	8,54	5,19	8,30	17,48	60,46	7,68	4,40	7,10	15,59	65,20
	MIST10	8,63	5,81	8,44	14,77	62,33	7,62	5,03	7,42	12,86	67,05
	MIST50	8,77	5,12	7,81	17,14	61,13	7,80	4,37	6,85	15,39	65,55

Observa-se nas Tabelas 5.9 e 5.10 a tendência a subestimar os rendimentos de QAV e resíduo (exceto para $\tau = 2$ h), e sobrestimar o rendimento em gases e nafta leve.

De forma geral, o desempenho na predição dos rendimentos acompanha o da predição das curvas PEV, com os piores resultados obtidos para resíduos mistos e fator de suavização $S = 50$.

Como foram obtidos bons ajustes das curvas PEV para as duas funções objetivo avaliadas, os rendimentos nas faixas de produtos são previstos satisfatoriamente. Os desvios ficaram abaixo dos 5%, sendo a única exceção o rendimento do querosene para $\tau = 2$ h e $T = 390^\circ C$, quando a estimativa foi realizada por resíduos mistos e a carga suavizada com $S = 50$.

5.4.5 Comparação entre resultados das estimativas

De maneira geral, o Modelo 6P apresentou resultados bastante satisfatórios na predição do efeito de temperatura sobre os rendimentos do hidrocraqueamento, tanto na estimativa com resíduos PEV como para resíduos mistos. Este modelo emprega a relação exponencial entre o parâmetro k_{max} e a temperatura, conforme proposta de BOOSARI *et al.* [21].

Na realidade, BOOSARI *et al.* [21] propuseram a dependência exponencial com a temperatura para cada um dos 5 parâmetros do modelo de hidrocraqueamento de LAXMINARASIMHAN *et al.* [47], gerando um modelo com 10 parâmetros cinético. Esse modelo foi empregado para tratar os mesmos dados avaliados nesse trabalho e, adicionalmente, os dados à temperatura de $450^\circ C$. Porém, o método de solução empregado foi a discretização uniforme, descrita em ELIZALDE *et al.* [32], onde recomenda-se a integração temporal do modelo por um método de passo fixo.

Dessa forma, o Modelo 6P deste trabalho apresenta parâmetros equivalentes ao modelo de BOOSARI *et al.* [21], o que permite a comparação dos resultados das estimativas dos dois trabalhos, que é apresentada na Tabela 5.11. Observa-se que o Modelo 6P apresenta redução expressiva no comprimento dos intervalos de confiança dos parâmetros, o que é um resultado bastante positivo.

Tabela 5.11: Comparação estimacões do Modelo 6P ao de BOOSARI *et al.* [21]

	BOOSARI <i>et al.</i> [21]		F_{obj}^T *		F_{obj}^T **	
	média	L_{ic}	média	L_{ic} *	média	L_{ic}
$kmax$	2,28	0,91	0,76	0,02	0,62	0,04
α	0,61	0,14	0,21	0,02	0,34	0,02
a_0	57,27	45,96	0,53	0,02	1,10	0,06
a_1	87,52	59,19	24,79	0,80	31,82	1,00
$\delta \times 10^5$	2,26	4,68	5,26	0,24	2,42	0,08
$\beta_0 \times 10^2$	0,99	0,87	3,04	0,24	3,30	0,11

*estimacão para $N = 6$ e $S = 10$. Não inclui $T = 450^\circ C$.

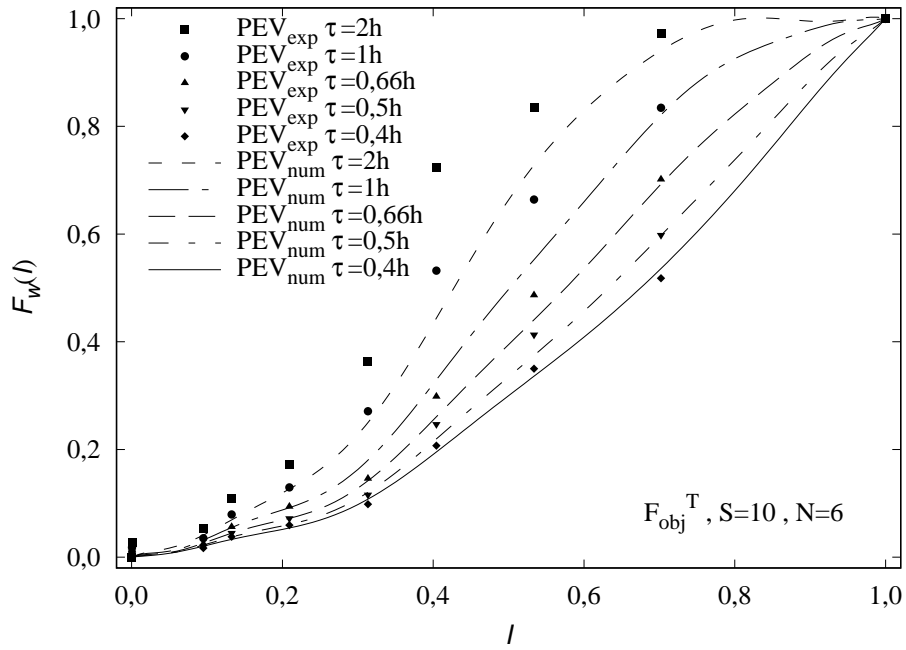
**estimacão para $N = 6$ e $S = 10$. Incluindo $T = 450^\circ C$.

L_{ic} é o comprimento do intervalo de confiança dos parâmetros (de 5% a 95%) e corresponde a duas vezes seu erro na estimacão

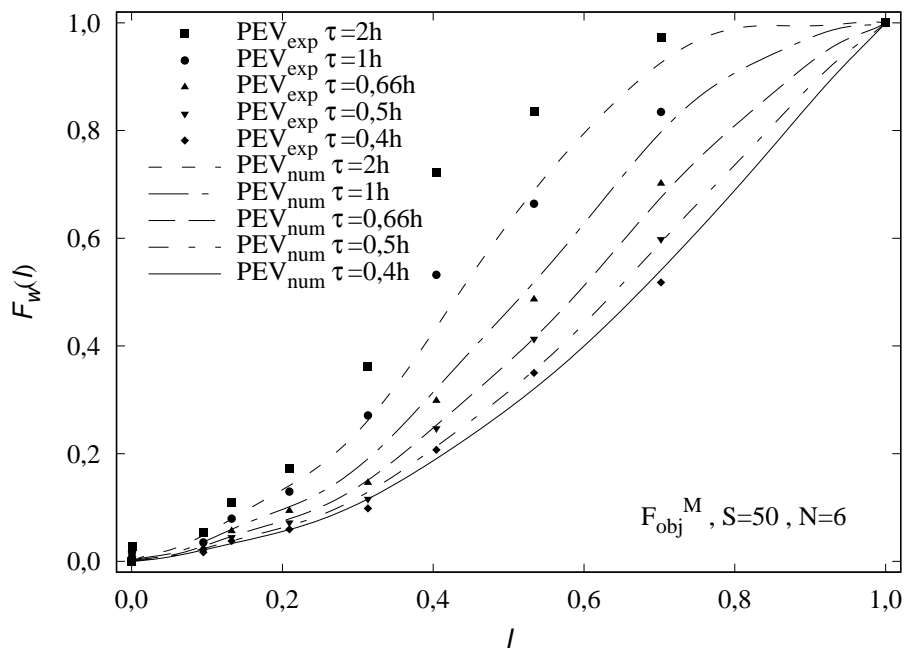
Contribuem para o melhor desempenho do Modelo 6P: o menor número de parâmetros cinéticos, velocidade da solução DQMOGeM e controle do erro de integração temporal realizado pela rotina DASSLC. Para garantir que a segregacão dos dados a $T = 450^\circ C$ não tenha participacão significativa nos resultados obtidos, foi realizada uma estimacão com resíduos PEV incluindo estes dados experimentais, apresentada nas últimas colunas da Tabela 5.11. Observa-se que os parâmetros identificados para o conjunto completo de dados experimentais mantém a ordem de grandeza tanto da média como dos intervalos de confiança dos parâmetros, o que garante que o melhor desempenho nas estimacões com o Modelo 6P seja genuinamente fruto de sua implementacão.

5.4.6 Avaliacão da capacidade de extrapolacão

As estimacões com o Modelo 6P apresentadas nesta seçao não empregaram os dados experimentais na temperatura de operacão de $450^\circ C$ para permitir a avaliacão de sua capacidade de extrapolacão.



(a) F_{obj}^T , $S = 10$, $N = 6$



(b) F_{obj}^M , $S = 50$, $N = 6$

Figura 5.27: Extrapolações do Modelo 6P para a $T = 450^\circ\text{C}$

As Figuras 5.27a e 5.27b apresentam os resultados desta extrapolação para as estimações com resíduos PEV e suavização $S = 10$ e resíduos mistos e suavização $S = 50$. O comportamento nos dois casos é semelhante e a capacidade de extrapolação em termos de seletividade dos produtos é razoável para tempos espaciais de até $0,66\text{ h}$.

É interessante notar que a predição do rendimento acumulado até o ponto

final do diesel $I = 0,7$ ou $380^{\circ}C$ é satisfatória em todos os casos, o que significa que a conversão é prevista adequadamente. Portanto, uma previsão incorreta da seletividade é observada para os tempos espaciais de 1 e 2 horas. De fato, observa-se que a própria curva experimental desses casos apresenta um crescimento acentuado da produção de nafta (ponto final $I = 0,4$ ou $150^{\circ}C$) em relação aos tempos espaciais mais baixos. EL-KARDY [29] atribuem essa mudança do perfil de produção a um aumento acentuado da atividade de hidrogenação e craqueamento em função do tempo de contato. Segundo os autores, devido ao maior tempo de contato parte do gasóleo formado seria consumido para gerar nafta e gases. Como os autores mantiveram uma relação da vazão volumétrica de H_2 por óleo constante em 1000 l/l para todos os casos, também pode ter ocorrido a redução da disponibilidade de hidrogênio e favorecimento de outros mecanismos reacionais, como o craqueamento térmico por exemplo. Dessa forma pode-se dizer que a capacidade de extrapolação do modelo tenha sido limitada pela alteração acentuada do perfil de rendimento observado para a temperatura de $450^{\circ}C$ e tempos espaciais 1 e 2 h.

Capítulo 6

Conclusões e sugestões

6.1 Conclusões

Ao tratar de frações de petróleo, o preparo da informação experimental para gerar os pseudocomponentes nas simulações de engenharia costuma ser um procedimento moroso, não raro artesanal.

Nesse trabalho, as cúbicas suavizantes permitiram transformar pontos discretos da curva PEV em pesos e abscissas da quadratura da Gauss-Christoffel para a distribuição correspondente de forma confiável e reproduzível.

Por sua vez, as séries de Fourier generalizadas transformaram pesos e abscissas em PEVs numéricas contínuas, que podem ser discretizadas analiticamente para gerar pseudocomponentes, caso desejado.

Em relação à estimação dos modelos, verificou-se a importância da acurácia da solução na obtenção de boas determinações. Esta acurácia foi obtida com o controle do erro da integração temporal e emprego de número adequado de pontos de quadratura.

A utilização de resíduos mistos reduziu o intervalo de confiança dos parâmetros mas levou a maiores desvios na F_{obj}^T , que são de fato o resultado de interesse prático no modelo.

O modelo apresentou capacidade de extrapolação para conversões mais elevadas, limitada pela modificação abrupta observada nos perfis de rendimento experimental para a temperatura de operação de $450^{\circ}C$ e tempos espaciais de 1 e 2h.

A introdução de um único parâmetro β_0 para determinar o efeito da temperatura sobre os rendimentos das reações de hidrocraqueamento permitiu descrever o processo com erro absoluto máximo de 5%. O valor é critério usual de aceite de modelagens do processo na literatura, para modelos isotérmicos. Logo, pode-se dizer que o Modelo 6P associado à solução por quadraturas adaptativas apresenta resultados muito satisfatórios.

6.2 Sugestões de trabalhos futuros

Para a consolidação da aplicação do DQMoGeM à cinética contínua com frações de petróleo seria importante desenvolver a obtenção das distribuições inicial e a cada tempo espacial pelo método da máxima entropia, que constitui uma alternativa à proposta deste trabalho de empregar funções splines cúbicas suavizantes e séries de Fourier.

O Modelo 6P permite prever a seletividade do hidrocraqueamento em relação à temperatura de operação e pode ser empregado na modelagem adiabática de um reator industrial, permitindo a realização de estudos de processo como acompanhamento da vida útil do catalisador ou otimização da produção. Sua aplicabilidade restrita a cargas fixas é um limitante neste sentido e fica a sugestão para o desenvolvimento da aplicação do DQMoGeM para o modelo de hidrocraqueamento com famílias de compostos PNA [56][15], nos quais esta limitação é superada.

Ainda em termos da solução por métodos de momentos fechados por quadratura, seria muito interessante realizar sua aplicação para o caso não linear, de forma a possibilitar a aplicação a outros processos de refino, permitindo a obtenção de modelos globais de refinarias baseados na caracterização adaptativa.

A obtenção de parâmetros significativos e redução do intervalo de confiança das estimações foram as métricas perseguidas no presente estudo. Apesar destes resultados terem sido satisfatórios, a avaliação dos histogramas dos resíduos das estimações em relação à distribuição normal com variância equivalente indicou ligeiro sobreajuste. Os resíduos concentraram-se em valores baixos, o que poderia ter sido minimizado pela modificação das funções objetivo ou redução das tolerâncias empregadas na estimação. Uma maior suavização das curvas PEV experimentais melhorou a distribuição dos resíduos mistos e este aspecto pode ser potencializado com a introdução de um fator de ponderação entre os resíduos PEV (que ajustam exatamente os valores experimentais) e os resíduos dos momentos das PEVs suavizadas. A avaliação destas alternativas também fica como sugestão para futuros desenvolvimentos.

Referências Bibliográficas

- [1] ALCÁZAR, L. A., ANCHEYTA, J., 2007, “Sensitivity analysis based methodology to estimate the best set of parameters for heterogeneous kinetic models”, *Chemical Engineering Journal*, v. 128, pp. 85–93.
- [2] ALMEIDA, R. M. D., GUIRARDELLO, R., 2005, “Hydroconversion kinetics of Marlim vacuum residue”, *Catalysis Today*, v. 109, pp. 104–111.
- [3] ANCHEYTA, J., SÁNCHEZ, S., RODRÍGUEZ, M. A., 2005, “Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: a review”, *Catalysis Today*, v. 109, pp. 76–92.
- [4] ARIS, R., GAVALAS, G. R., 1966, “On the theory of reactions in continuous mixtures”, *Phil. Trans. R. Soc. London*, v. A260, pp. 351.
- [5] ARIS, R., 1968, “Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions II. some addenda”, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v. 27, pp. 356–364.
- [6] ARIS, R., 1989, “Reactions in continuous mixtures”, *AIChE Journal*, v. 35, n. 4, pp. 539–548.
- [7] ARIS, R., ASTARITA, G., 1989, “Continuous lumping of nonlinear chemical kinetics”, *Chem. Eng. Process.*, v. 26, pp. 63–69.
- [8] ASTARITA, G., 1989, “Lumping nonlinear kinetics: apparent overall order of reaction”, *AIChE Journal*, v. 35, n. 4, pp. 529–532.
- [9] ASTARITA, G., OCONE, R., 1988, “Lumping nonlinear kinetics”, *AIChE Journal*, v. 34, n. 8, pp. 1299–1309.
- [10] ASTM STANDARD D2887, 2018, *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*. Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponível em: <<https://www.astm.org>>.

- [11] ASTM STANDARD D2892, 2018a, *Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)*. Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponível em: <<https://www.astm.org>>.
- [12] ASTM STANDARD D86, 2018, *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure*. Standard, ASTM International, West Conshohocken, PA. Disponível em: <<https://www.astm.org>>.
- [13] BALASUBRAMANIAN, P., PUSHPAVANAM, S., 2008, “Model discrimination in hydrocracking of vacuum gas oil using discrete lumped kinetics”, *Fuel*, v. 87, pp. 1660–1672.
- [14] BECKER, P. J., SERRAND, N., CELSE, B., et al., 2016, “Comparing hydrocracking models: continuous lumping vs. single events”, *Fuel*, v. 165, pp. 306–315.
- [15] BECKER, P. J., CELSE, B., GUILLAUME, D., et al., 2015, “Hydrotreatment modelling for a variety of VGO feedstocks: a continuous lumping approach”, *Fuel*, v. 139, pp. 133–143.
- [16] BECKER, P. J., CELSE, B., GUILLAUME, D., et al., 2016, “A continuous lumping model for hydrocracking on a zeolite catalysts: model development and parameter identification”, *Fuel*, v. 164, pp. 73–82.
- [17] BENNETT, R. N., BOURNE, K. H., 1972, “Hydrocracking for middle distillates - A study of process reactions and corresponding product yields and qualities”. In: *ACS Symposium on Advances in distillate and Residual Oil Technology*, New York.
- [18] BHUTANI, N., RAY, A. K., RANGAIAH, G. P., 2006, “Modeling, simulation and multi-objective optimization of an industrial hydrocracking unit”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 1354–1372.
- [19] BOGGS, P. T., ROGERS, J. E., 1990, *The computation and use of the asymptotic covariance matrix for measurement error models*. Internal Report 89-4102, Applied and Computational Mathematics Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [20] BOOR, C. D., 2001, *A practical guide to splines (Revised Edition)*. New York, Springer-Verlag.

- [21] BOOSARI, S. S. H., MAKOU EI, N., STEWART, P., 2017, “Application of bayesian approach in the parameter estimation of continuous lumping kinetic model of hydrocracking process”, *Advances in Chemical Engineering and Science*, v. 7, pp. 257–269.
- [22] BROWARZIK, D., KEHLEN, H., 1994, “Hydrocracking process of n-alkanes by continuous kinetics”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 6, pp. 923–926.
- [23] CAMPOS FILHO, F. F., 2014, *Algoritmos numéricos*. Rio de Janeiro, LTC.
- [24] CATALÁ, F., FLORES DE LA FUENTE, R., GARDZINSKI, W., et al., 2013, *Oil refining in the EU in 2020, with perspectives to 2030*. Relatório técnico, CONCAWE.
- [25] CHIRALLA, F. C., 2017, *Desenvolvimento de método simultâneo para a destilação de misturas contínuas usando caracterização adaptativa*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ.
- [26] CHOU, M. Y., HO, T. C., 1988, “Continuum theory for lumping nonlinear reactions”, *AIChE Journal*, v. 34, n. 9, pp. 1519–1527.
- [27] CHOU, M. Y., HO, T. C., 1989, “Lumping coupled nonlinear reactions in continuous mixtures”, *AIChE Journal*, v. 35, n. 4, pp. 533–538.
- [28] DAUBERT, T. E., DANNER, R. P., 1978, *Technical Data Book-Petroleum Refining*. 3 ed. Washington, D.C., American Petroleum Institute (API).
- [29] EL-KARDY, F. Y., 1979, “Hydrocracking of vac. distillate fraction over bi-functional molybdenum-nickel/silica-alumina catalysts”, *Indian J Technology*, v. 17, pp. 176–183.
- [30] EL-TEM TAMY, S. A., GENDY, T. S., 2014, “Economic evaluation and sensitivity analysis of some fuel oil upgrading processes”, *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 23, pp. 397–407.
- [31] ELIZALDE, I., ANCHEYTA, J., 2011, “On the detailed solution and application of the continuous kinetic lumping modeling to hydrocracking of heavy oils”, *Fuel*, v. 90, pp. 3542–3550.
- [32] ELIZALDE, I., RODRÍGUEZ, M. A., ANCHEYTA, J., 2009, “Application of continuous kinetic lumping modeling to moderate hydrocracking of heavy oil”, *Applied Catalysis A: General*, v. 365, pp. 237–242.

- [33] ESMAEEL, S. A., GHENI, S. A., JARULLAH, A. T., 2016, “5-Lumps kinetic modeling, simulation and optimization for hydrotreating of atmospheric crude oil residue”, *Appl Petrochem Res*, v. 6, pp. 117–133.
- [34] FINKEL, D. E., 2003. “DIRECT optimization algorithm user guide” . .
- [35] GAUTSCHI, W., 1968, “Construction of gauss-christoffel quadrature formulas.” *Mathematics of Computation*, v. 22, pp. 251–270.
- [36] GAUTSCHI, W., 1981, “E.B. Christoffel - The Influence of his Work on Mathematics and the Physical Sciences”. Birkhäuser, cap. A survey of Gauss-Christoffel quadrature formulae, pp. 72–147.
- [37] GOLUB, G. H., WELCH, J. H., 1969, “Calculation of Gauss quadrature rules”, *Math. Comp.*, v. 23, pp. 221–230. doi: 10.1090/S0025-5718-69-99647-1.
- [38] GORDON, R. G., 1968, “Error bounds in equilibrium statistical Mechanics”, *Journal of Mathematical Physics*.
- [39] GOVINDHAKANNAN, J., RIGGS, J. B., 2007, “On the construction of a continuous concentration - reactivity function for the continuum lumping approach”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, pp. 1653–1656.
- [40] HO, T., ARIS, R., 1987, “On apparent second-order kinetics”, *AIChE Journal*, v. 33, n. 6, pp. 1050–1051.
- [41] JATOBA, L. F. C., 2014, *Desenvolvimento de métodos numéricos para a simulação da transferência de massa no escoamento de misturas multicomponentes semicontínuas com caracterização adaptativa*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- [42] JOHN, V., ANGELOV, I., ÖNCÜL, A., et al., 2007, “Techniques for the reconstruction of a distribution from a finite number of its moments”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 2890–2904.
- [43] KUMAR, V., BALASUBRAMANIAN, P., 2009, “Kinetic parameter estimation in hydrocracking using hybrid particle swarm optimization”, *Fuel*, v. 88, pp. 2171–2180.
- [44] LABABIDI, H. M. S., ALHUMAIDAN, F. S., 2011, “Modeling the hydrocracking kinetics of atmospheric residue in hydrotreating processes by the continuous lumping approach”, *Energy&Fuels*, v. 25, pp. 1939–1949.

- [45] LAGE, P., RANGEL, R., 1993, “Total thermal radiation adsorption by a single spherical droplet”, *Journal of thermophysics and heat transfer*, v. 7, pp. 101–109.
- [46] LAGE, P. L. C., 2007, “The quadrature method of moments for continuous thermodynamics”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, pp. 782–799.
- [47] LAXMINARASIMHAN, C. S., VERMA, R. P., RAMACHANDRAN, P. A., 1996, “Continuous lumping model for simulation of hydrocracking”, *AIChE Journal*, v. 42, n. 9, pp. 2645–2653.
- [48] LIU, J. L., WONG, D. S. H., 1997, “Rigorous implementation of continuous thermodynamics using orthonormal polynomials”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 129, pp. 113–127.
- [49] MARCHISIO, D. L., FOX, R. O., 2005, “Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments”, *Journal of Aerosol Science*, v. 36, n. 1, pp. 43–73. ISSN: 0021-8502.
- [50] MARCHISIO, D. L., VIGIL, R. D., FOX, R. O., 2003, “Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 258, pp. 322–334.
- [51] MCCOY, B. J., 1996, “Continuous kinetics of cracking reactions thermolysis and pyrolysis”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 11, pp. 2903–2908.
- [52] MCCOY, B. J., WANG, M., 1994, “Continuous-mixture fragmentation kinetics: particle size reduction and molecular cracking”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 22, pp. 3773–3785.
- [53] MCGRAW, R., 1997, “Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments”, *Aerosol Science and Technology*, v. 27, pp. 255–265.
- [54] MEAD, L. R., PAPANICOLAOU, N., 1984, “Maximum entropy in the problem of moments”, *J. Math. Phys.*, v. 25, pp. 2404–2417.
- [55] MOHANTY, S., SARAF, D. N., KUNZRU, D., 1991, “Modeling of a hydrocracking reactor”, *Fuel Processing Technology*, v. 29, pp. 1–17.
- [56] NARASIMHAN, C. S. I., SAU, M., VERMA, R. P., 1999, “An integrated approach for hydrocracker modeling”. In: Delmon, B., Grange, G. F. (Eds.), *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions Proceeding of the*

2nd International Symposium/7th European Workshop, v. 127, *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 297–306, Amsterdam. Elsevier.

- [57] RAMKRISHNA, D., 2000, *Population balances - Theory and applications to particulate systems in engineering*. San Diego, Academic Press.
- [58] ROCHA, D. C., LAGE, P. L. C., 2019, “The adaptive characterization of reacting continuous mixtures”, *Submetido*.
- [59] RODRIGUES, R. C., 2010, *Simulação da destilação de misturas contínuas utilizando o método dos momentos fechado por quadratura*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ.
- [60] SACK, R. A., DONOVAN, A. F., 1972, “An algorithm for gaussian quadratura given modified moments”, *Numer. Math.*, v. 18, pp. 465–478.
- [61] SADIGHI, S., AHMAD, A., MOHADDECY, S. R. S., 2010, “6-lump kinetic model for a commercial vacuum gas oil hydrocracker”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 8. Article A1.
- [62] SANTOS, F. P., 2010, *Resolução da equação de balanço populacional pelo método de quadratura direta baseado em momentos generalizados*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ.
- [63] SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de dados experimentais, I: fundamentos de estatística e estimação de parâmetros*. Rio de Janeiro, E-papers.
- [64] SECCHI, A., 2007. “User’s manual -v3.2 (differential-algebraic system solver in c)”. .
- [65] SEO, S., 2006, *A review and comparison of methods for detecting outlier in univariate data sets*. Tese de Mestrado, University of Pittsburgh.
- [66] SILDIR, H., ARKUN, Y., CAKAL, B., et al., 2012, “A dynamic non-isothermal model for a hydrocracking reactor: Model development by the method of continuous lumping and application to an industrial unit”, *Journal of Process Control*, v. 22, pp. 1956–1965.
- [67] SILVA, L. F. L. R., RODRIGUES, R. C., MITRE, J. F., et al., 2010, “Comparison of the accuracy and performance of quadrature-based methods for population balance problems with simultaneous breakage and aggregation”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 34, pp. 286–297.

- [68] SILVA, L. N. D. C., 1998, *Análise e síntese de estratégias de aprendizado para redes neurais artificiais*. Tese de Mestrado, FEEC/UNICAMP.
- [69] SILVA, R. M. C. F. D., 2007, *Modelagem composicional e cinética de hidrocraqueamento de frações de petróleo*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [70] SÁNCHEZ, S., ANCHEYTA, J., MCCAFFREY, W. C., 2007, “Comparison of probability distribution functions for fitting distillation curves of petroleum”, *Energy & Fuels*, v. 21, pp. 2955–2963.
- [71] STANGELAND, B. E., 1974, “A kinetic model for the prediction of hydrocracker yields”, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, v. 13, n. 1, pp. 71–76.
- [72] SUGAYA, M. D. F., 1994, *Cinética e modelagem de craqueamento térmico de frações residuais de petróleo*. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP.
- [73] TOVAR, L. P., MACIEL, M. R. W., FILHO, R. M., et al., 2012, “Overview and Computational Approach for Studying the Physicochemical Characterization of High-Boiling-Point Petroleum Fractions (350°C+)”, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles*, v. 67, pp. 451–477.
- [74] UPADHYAY, R. R., 2012, “Evaluation of the use of Chebyshev algorithm with the quadrature method of moments for simulating aerosol dynamics”, *Journal of Aerosol Science*, v. 44, pp. 11–23.
- [75] VILAS, T. G. D., 2012, *Identificação de componentes de frações de petróleo através de massas moleculares para formação de modelos moleculares*. Tese de Mestrado, Escola Politécnica/USP.
- [76] ZHOU, H., LU, J., CAO, Z., et al., 2011, “Modeling and optimization of an industrial hydrocracking unit to improve the yield of diesel or kerosene”, *Fuel*, v. 90, pp. 3521–3530.
- [77] ZIFF, R. M., 1991, “New solutions to the fragmentation equation”, *J Phys A Math Gen*, v. 24, pp. 2821–2828.

Apêndice A

Integração numérica utilizando quadraturas de Gauss-Christofel

No modelo de hidrocraqueamento contínuo, o termo de geração é a integral do produto entre a função de distribuição de produtos, $p(\theta, \Theta)$, e a função de distribuição de componentes, $f_w(\theta)$. A solução do modelo exige a determinação numérica deste integral a cada intervalo de tempo da integração e para isso são utilizadas técnicas de integração numérica, mais especificamente, regras de quadratura.

A.1 Quadraturas

GAUTSCHI [36] reporta que as bases deste método foram introduzidas por Newton e Cotes, desenvolvidas por Gauss, simplificadas e sistematizadas por Jacobi e, por fim, estendidas por Christoffel para integrais ponderadas por funções peso arbitrárias. Estas últimas são de maior interesse nesse trabalho, mas convém uma breve introdução geral.

Sejam n pontos distintos x_i no intervalo $[a, b]$ onde os valores da função $f(x_i)$ são conhecidos. Define-se um polinômio interpolador, p_{N-1} , de ordem $N - 1$ e que fornece o valor exato da função $f(x_i)$ nesses n pontos. Tal polinômio é único e sua construção é facilitada pelo uso dos polinômios da base de Lagrange, $l_i(t)$, conforme Equações A.1.1 e A.1.2 [23].

$$p_{N-1}(f) = \sum_{i=1}^N l_i(t) f(x_i) \quad (\text{A.1.1})$$

$$l_i(t) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{t - x_j}{x_i - x_j} \quad (\text{A.1.2})$$

Como o polinômio é único, a aproximação é exata se $f(t)$ também for um polinômio de grau $\leq N - 1$. Para o caso geral, introduz-se na Equação A.1.3 o resto da aproximação, $r_N(f; t)$.

$$f(t) = p_{N-1}(f; t) + r_N(f; t) \quad (\text{A.1.3})$$

A regra de quadratura surge da integração dessa aproximação polinomial. O desenvolvimento da Equação A.1.4 mostra como a integral desconhecida é substituída pela integração dos polinômios interpoladores e determinação discreta da função $f(t)$.

$$\begin{aligned} I(f) &= \int_a^b f(t) dt = \int_a^b \sum_{i=1}^N l_i(t) f(x_i) dt + \int_a^b r_N(f, t) dt \\ &= \sum_{i=1}^N f(x_i) \int_a^b l_i dt + R_N(f) \\ &= \sum_{i=1}^N f(x_i) w_i + R_N(f) \end{aligned} \quad (\text{A.1.4})$$

Utilizando-se a nomenclatura apropriada, define-se na Equação A.1.5 uma **fórmula de quadratura de n pontos**, onde Q_N é a soma da quadratura, R_N é o resto, x_i são as abscissas e w_i são os pesos da quadratura[36].

$$I(f) = Q_N(f) + R_N(f), \quad Q_N(f) = \sum_{i=1}^N f(x_i) w_i \quad (\text{A.1.5})$$

Como o interpolador é único, o resto é zero se $f(t)$ for um polinômio de grau $\leq N - 1$. Diz-se que tal quadratura (com abscissas arbitrárias) tem grau de exatidão $N - 1$.

Para seguir com a determinação dos pesos é conveniente expressar as abscissas como raízes do polinômio nodal $\psi_N(t)$, conforme Equação A.1.6.

$$\psi_N(t) = \prod_{i=1}^N (t - x_i) \quad (\text{A.1.6})$$

O polinômio nodal é utilizado para escrever os multiplicadores de Lagrange l_i e assim permite a determinação dos pesos, de acordo com a Equação A.1.7 [36].

$$w_i = \int_a^b \frac{\psi_N(t)}{\psi'_N(x_i)(t - x_i)} dt \quad (\text{A.1.7})$$

A fórmula de quadratura da Equação A.1.5 cujos pesos são calculados de acordo

com a Equação A.1.7 é chamada de quadratura de Newton-Cotes [36] e x_i são suas abscissas.

GAUTSCHI [36] relata que a contribuição de Gauss no desenvolvimento da técnica foi verificar a possibilidade de aumentar o grau de exatidão das quadraturas para $2N - 1$, através da escolha adequada das abscissas. Jacobi demonstrou que para qualquer inteiro $k \leq N$, a regra de quadratura Q_N pode ter grau de exatidão $N - 1 + k$ se for obtida pelos polinômios interpoladores e os polinômios nodais forem ortogonais a qualquer polinômio p de grau $\leq k - 1$ [36].

Nesse ponto a escolha das abscissas deixa de ser livre e passa a ser determinada pelas bases ortogonais conforme descritos na próxima seção.

A.2 Quadraturas de Gauss-Christoffel

De acordo com GAUTSCHI [36], Christoffel sistematizou a aplicação das quadraturas de Gauss a integrais ponderadas. Tal ponderação considerava uma medida de Stieltjes $d\Lambda(t)$, ou seja, uma função não decrescente e contínua pela direita, em um intervalo $[a, b]$ finito ou infinito.

De particular interesse para esse trabalho são as integrais ponderadas por funções peso diferenciáveis, $d\Lambda(t) = W(t)dt$, que podem ser integradas de acordo com o seguinte teorema.[37]

Teorema A.2.1 *Seja $f(t) \in \mathbb{C}^{2N}[a, b]$, então*

$$\int_a^b W(t)f(t)dt = \sum_{i=1}^N w_i f(x_i) + \frac{f^{(2N)}(\xi)}{(2N)!k_N^2}, \quad (a \leq \xi \leq b) \quad (\text{A.2.1})$$

O nome quadratura de Gauss-Christoffel é atribuído a estas regras quando são capazes de calcular exatamente integrais ponderados de funções polinomiais $f(t)$ de ordem até $2N - 1$. Estas regras são únicas se a função peso $W(t)$ for não negativa e f for integrável e possuir todos os seus momentos [36].

A função **distribuição de concentração molar** $f_c(\theta)$ da teoria de misturas contínuas atende a estes requisitos e LAGE [46] mostrou que esta seria a escolha ótima de função peso na aplicação a problemas da termodinâmica contínua.

Posteriormente, a aplicação à cinética contínua foi introduzida por ROCHA e LAGE [58], que também apresentaram o caso da solução direta do modelo de hidrocraqueamento contínuo, levando a uma redução muito expressiva do tempo computacional.

Na solução pelo DQMOGeM, os pesos e abscissas da distribuição de frações mássicas de componentes da carga do hidrocraqueamento $f_w(\theta)$ são acompanhados no tempo. Os detalhes de sua determinação são apresentados na próxima Seção.

A.3 A geração das regras de quadratura de Gauss-Christoffel

Uma quadratura de N pontos requer a determinação de N pesos e N abscissas. Para um número pequeno de elementos, é possível recorrer à solução direta de um sistema formado pela aplicação da própria regra de quadratura à determinação dos momentos da função peso $W(t)$, conforme Equação A.3.1.

$$\mu_k = \int_0^\infty W(t)t^k dt = \sum_{i=1}^N w_i x_i^k, \quad k = 0, 1, \dots, 2n - 1 \quad (\text{A.3.1})$$

No entanto, GAUTSCHI [35] mostra que esse sistema algébrico é demasiadamente mal condicionado, limitando a aplicação prática do procedimento.

Algoritmos mais eficientes transformam esse problema de identificação de raízes de um polinômio no de determinação de autovalores e autovetores de uma matriz tridiagonal simétrica, que é melhor condicionado [35, 37, 62].

Essa transformação é baseada na relação de recorrência de três termos de polinômios mônicos ortonormais com respeito a uma medida $d\Lambda(t)$, expressa na Equação A.3.2 [62].

$$\sqrt{\beta_{j+1}}\tilde{P}_{j+1}(t) = (I - \alpha_j)\tilde{P}_j(t) - \sqrt{\beta_j}\tilde{P}_{j-1}(t), \quad j = 0, 1, \dots, N - 1 \quad (\text{A.3.2})$$

A Equação A.3.2 pode ser escrita na forma matricial da Equação A.3.3, quando separa-se o polinômio de maior ordem \tilde{P}_N dos demais, $\tilde{\mathbf{P}}(t) = [\tilde{P}_0(t), \tilde{P}_1(t), \dots, \tilde{P}_{N-1}(t)]^T$.

$$I\tilde{\mathbf{P}}(t) = \mathbf{J}_N(d\lambda)\tilde{\mathbf{P}}(t) + \sqrt{\beta_N}\tilde{P}_N(I)e_N \quad (\text{A.3.3})$$

A matriz \mathbf{J}_N resultante é tridiagonal e recebe o nome de **matriz de Jacobi**, apresentada na Equação A.3.4

$$\mathbf{J}_n = \begin{bmatrix} \alpha_0 & \sqrt{\beta_1} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \sqrt{\beta_1} & \alpha_1 & \sqrt{\beta_2} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\beta_2} & \alpha_2 & \sqrt{\beta_3} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & \sqrt{\beta_n} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \sqrt{\beta_n} & \alpha_n \end{bmatrix} \quad (\text{A.3.4})$$

Os parâmetros α_j e β_j são determinados a partir da Equação A.3.2, através de produtos internos e da ortogonalidade com $d\Lambda$; cujas expressões são apresentadas

nas Equações A.3.5 e A.3.6.

$$\alpha_j = \frac{(tP_j, P_j)_{d\lambda}}{(P_j, P_j)_{d\lambda}} \quad j = 0, 1, \dots, N \quad (\text{A.3.5})$$

$$\beta_j = \frac{(P_j, P_j)_{d\lambda}}{(P_{j-1}, P_{j-1})_{d\lambda}} \quad j = 0, 1, \dots, N \quad (\text{A.3.6})$$

Na prática, as relações de recorrência são calculadas utilizando as propriedades de ortogonalidade e informações dos momentos da função peso, por algoritmos apropriados. Um dos mais eficientes é o algoritmo de Chebyshev apresentado no Apêndice B.

A.3.1 Obtenção dos pesos e abscissas da de Gauss-Christoffel

A Equação A.3.3 é a base para determinação das **abscissas** da quadratura. Quando avaliada nas raízes do polinômio \tilde{P}_N , obtem-se um problema de determinação dos autovalores da matriz de Jacobi, conforme a Equação A.3.7

$$\mathbf{J}_N(d\Lambda)\tilde{\mathbf{P}}(x_i) - x_i\tilde{\mathbf{P}}(x_i) = 0 \quad (\text{A.3.7})$$

Portanto, as N **abscissas** I_i são os autovalores da matriz de Jacobi.

Os **pesos** da quadratura de Gauss-Christoffel estão relacionados aos autovetores da matriz de Jacobi. A relação é desenvolvida por GOLUB e WELCH [37] a partir da Equação A.3.8.

$$w_j[\mathbf{p}(x_j)]^T[\mathbf{p}(x_j)] = 1, j = 1, 2 \dots N \quad (\text{A.3.8})$$

em que $\mathbf{p}(x_j)$ é o autovetor associado ao autovalor x_j . Se $\mathbf{q}(x_j)$ for o autovetor normalizado, ou seja, $\mathbf{q}_j^T \mathbf{q}_j = 1$, a Equação A.3.8 permite estabelecer a relação A.3.9, entre o primeiro elemento de cada vetor e o peso da quadratura w_j .

$$q_{1,j}^2 = w_j(p_0(x_j))^2 \quad (\text{A.3.9})$$

Como $p_0(x)$ é constante e igual a $\mu_0^{-0.5}$ pela definição de ortogonalidade, o peso da quadratura associado ao autovalor x_j pode ser determinado pela Equação A.3.10.

$$w_j = \frac{q_{1,j}^2}{(p_0(x_j))^2} = q_{1,j}^2 \mu_0 \quad (\text{A.3.10})$$

Apêndice B

Algoritmo de Chebyshev modificado

No algoritmo de Chebyshev modificado, SACK e DONOVAN [60] procuraram estabelecer a matriz de Jacobi a partir de um conjunto de momentos generalizados, definidos pela Equação B.1.1 [62].

$$\mu_k^\phi = \mu_k^\phi(d\Lambda(\theta)) \cong \int_{\mathbb{R}} p_k(\theta) d\Lambda(\theta), k = 0, 1, 2, \dots, \mu_0 > 0 \quad (\text{B.1.1})$$

Segundo SACK e DONOVAN [60], os momentos regulares utilizados nos algoritmos alternativos não fornecem boa descrição da função a ser integrada. A razão disso é que à medida que l aumenta, os monômios x^l tenderiam a apresentar um máximo em ao menos um dos extremos do intervalo, gerando a instabilidade numérica.

São propostas duas bases mônicas ortogonais $\{p_k(\theta)\}$ e $\{\pi_k(\theta)\}$ definidas pelas relações de recorrência das Equações B.1.2 e B.1.3.

$$p_{k+1}(\theta) = (\theta - \alpha'_k)p_k(\theta) - \beta'_k p_{k-1}(\theta), k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.1.2})$$

$$\pi_{k+1}(\theta) = (\theta - a_k)\pi_k(\theta) - b_k p_{k-1}(\theta), k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.1.3})$$

Estas duas bases são utilizadas na definição do que SANTOS [62] chamou de **momentos mistos**, apresentados na Equação B.1.4.

$$\sigma_{kl} = \int_{\mathbb{R}} \pi_k(\theta) p_l(\theta) d\Lambda; k, l \geq -1 \quad (\text{B.1.4})$$

A relação entre os coeficientes das duas bases pode ser estabelecida pela aplicação

da definição de ortogonalidade. Como as bases são mônicas, a relação da Equação B.1.5 pode ser estabelecida [62].

$$\theta p_{k-1}(\theta) = \pi_k(\theta) + \sum_{j=0}^{k-1} c_j \theta^j \quad (\text{B.1.5})$$

Por ortogonalidade $\sigma_{k-1,k+1} = 0$. A partir dessa Equação, da definição dos momentos mistos e da relação na Equação B.1.5 obtém-se o desenvolvimento da Equação B.1.6 [62].

$$\begin{aligned} \sigma_{k-1,k+1} = 0 &= \int_{\mathbb{R}} \theta \pi_k(\theta) p_{k-1}(\theta) d\Lambda = \int_{\mathbb{R}} [(\theta - \alpha_k) \pi_k(\theta) - \beta_k \pi_{k-1}(\theta)] p_{k-1}(\theta) d\Lambda \\ 0 &= \int_{\mathbb{R}} \pi_k(\theta) \pi_k(\theta) d\Lambda - \beta_k \int_{\mathbb{R}} \pi_{k-1}(\theta) p_{k-1}(\theta) d\Lambda \end{aligned} \quad (\text{B.1.6})$$

O resultado da Equação B.1.6 permite a obtenção de β_k através da Equação B.1.7.

$$\beta_k = \frac{\sigma_{k,k}}{\sigma_{k-1,k-1}} \quad (\text{B.1.7})$$

Aplicando-se a mesma idéia a $\sigma_{k+1,k} = 0$, após algumas manipulações apresentadas por SANTOS [62], obtém-se a Equação B.1.8.

$$\alpha_k = \alpha'_k - \frac{\sigma_{k-1,k}}{\sigma_{k-1,k-1}} + \frac{\sigma_{k,k+1}}{\sigma_{k,k}} \quad (\text{B.1.8})$$

As Equações B.1.7 e B.1.8 são avaliadas para $k = 0$ nas Equações B.1.9 e B.1.10, respectivamente.

$$\beta_0 = \frac{\sigma_{0,0}}{\sigma_{-1,-1}} = \mu_0^\phi \quad (\text{B.1.9})$$

$$\alpha_0 = \alpha'_0 - \frac{\sigma_{0,1}}{\sigma_{0,0}} = \alpha'_0 - \frac{\mu_1^\phi}{\mu_0^\phi} \quad (\text{B.1.10})$$

Por fim, a relação de recorrência entre os termos de σ é apresentada na Equação B.1.11

$$\sigma_{k,l} = \sigma_{k-1,l+1} - (\alpha_{k-1} - \alpha'_l) \sigma_{k-1,l} - \beta_{k-1} \sigma_{k-2,l} + \beta'_l \sigma_{k-1,l-1} \quad (\text{B.1.11})$$

SACK e DONOVAN [60] apontaram a necessidade de informações de $\sigma_{-1,j}$ e $\sigma_{0,j}$ para inicializar a relação de recorrência da Equação B.1.11. Os autores utilizam as condições da Equação B.1.12. A primeira condição decorre da Equação B.1.5: com $l > k$, $\sigma_{-1,l} = 0$. A segunda é a relação entre momentos mistos e momentos

generalizados, obtida da Equação B.1.4 para $k = 0$.

$$\sigma_{-1,j} = 0, \sigma_{0,j} = \frac{\mu_j^\phi}{\mu_0^\phi} \quad (\text{B.1.12})$$

Como a quadratura de N pontos exige a definição de $2N$ linhas da matriz de Jacobi, são necessárias informações dos momentos generalizados de ordem até $2N-1$.

Apêndice C

Determinação das splines cúbicas suavizantes

De acordo com BOOR [20], a solução da aproximação 3.5.1 para $j = 4$ é o conjunto de bases splines cúbicas, s_i , representadas pela Equação C.1.1, que atendem a determinadas condições de continuidade e terminação.

$$s_i(x) = a_i + b_i(x - x_i) + c_i(x - x_i)^2 + d_i(x - x_i)^3 \quad (\text{C.1.1})$$

A condição de continuidade determina que as splines cúbicas adjacentes e suas derivadas primeira e segunda apresentem o mesmo valor nos nós, que são os pontos que delimitam internamente os intervalos, conforme a Equação C.1.2.

$$s_{i+1}^{(m)}(x_{i+1}) = s_i^{(m)}(x_{i+1}) \quad n < 3 \quad (\text{C.1.2})$$

Seja h_i o intervalo considerado entre dois nós, tal que $x_{i+1} = x_i + h_i$, para o caso $m = 1$, a substituição da Equação C.1.1 na Equação C.1.2 permite escrever:

$$a_{i+1} = a_i + b_i(x_{i+1} - x_i) + c_i(x_{i+1} - x_i)^2 + d_i(x_{i+1} - x_i)^3 \quad a_{i+1} = a_i + b_i h_i + c_i h_i^2 + d_i h_i^3 \quad (\text{C.1.3})$$

Para a aplicação das demais condições de continuidade serão necessárias as derivadas primeira e segunda da Equação C.1.1, apresentadas nas Equações C.1.4 e C.1.5, respectivamente.

$$s_i'(x) = b_i + 2c_i(x - x_i) + 3d_i(x - x_i)^2 \quad (\text{C.1.4})$$

$$s_i''(x) = 2c_i + 6d_i(x - x_i) \quad (\text{C.1.5})$$

Substituindo a Equação C.1.4 na Equação C.1.2 para o caso $m = 1$ obtém-se a Equação C.1.6.

$$b_{i+1} = b_i + 2c_i(x_{i+1} - x_i) + 3d_i(x_{i+1} - x_i)^2 = b_i + 2c_i h_i + 3d_i h_i^2 \quad (\text{C.1.6})$$

Para a derivada segunda, a Equação C.1.5, é substituída na Equação C.1.2 para $m = 2$, o que leva à Equação C.1.7, que é rearranjada na Equação C.1.8.

$$2c_{i+1} = 2c_i + 6d_i(x_{i+1} - x_i) \quad (\text{C.1.7})$$

$$d_i = \frac{c_{i+1} - c_i}{3h_i} \quad (\text{C.1.8})$$

A Equação C.1.8 permite eliminar das Equações C.1.3 e C.1.6 a dependência em d_i , levando às Equações C.1.9 e C.1.10, respectivamente.

$$a_{i+1} = a_1 + b_i h_i + c_i h_i^2 + \frac{h_i^2}{3}(2c_i + c_{i+1}) \quad (\text{C.1.9})$$

$$b_{i+1} = b_i + h_i(c_i + c_{i+1}) \quad (\text{C.1.10})$$

A partir da Equação C.1.9 obtém-se uma expressão alternativa para o coeficientes b_i , apresentada na Equação C.1.11.

$$b_i = \frac{a_{i+1} - a_i}{h_i} - \frac{h_i}{3}(2c_i - c_{i+1}) \quad (\text{C.1.11})$$

O índice da Equação C.1.10 é atrasado para que a expressão fique em função de b_i e b_{i-1} , estes coeficientes então são substituídos pela Equação C.1.11, e após alguns arranjos obtém-se a Equação C.1.12.

$$h_{i-1}c_{i-1} + 2(h_{i-1} + h_i)c_i + h_i c_{i+1} = \frac{3}{h_i}(a_{i+1} - a_i) - \frac{3}{h_{i-1}}(a_i - a_{i-1}) \quad (\text{C.1.12})$$

Definindo as diferenças nos coeficientes $\Delta a_i = a_{i+1} - a_i$ e empregando o condição de terminação natural ($c_1 = c_{NP} = 0$) obtém-se o sistema da Equação C.1.13, apresentado em BOOR [20], no qual os coeficientes c_i são determinados em função dos a_i .

$$\begin{aligned}
c_1 &= 0 \\
h_{i-1}c_{i-1} + 2(h_{i-1} + h_i)c_i + h_ic_{i+1} \\
&= \frac{3}{h_i}\Delta a_i - \frac{3}{h_{i-1}}\Delta a_{i-1} \quad i = 2, \dots, NP - 1 \\
c_{NP} &= 0
\end{aligned} \tag{C.1.13}$$

Tomando os vetores $\mathbf{c} = \{c_i\}_2^{NP-1}$ e $\mathbf{a} = \{a_i\}_1^{NP}$, a Equação C.1.13 pode ser escrita na forma matricial na Equação C.1.14 [20].

$$R\mathbf{c} = 3Q^T\mathbf{a} \tag{C.1.14}$$

em que R é uma matriz tridiagonal simétrica de ordem $NP - 2$ apresentada na Equação C.1.15 e Q^T é uma matriz tridiagonal de ordem $(NP - 2) \times NP$, apresentada na Equação C.1.16.

$$R = \begin{bmatrix} 2(\Delta x_1 + \Delta x_2) & \Delta x_2 & & & 0 \\ \Delta x_2 & \ddots & \ddots & & \\ & \ddots & \ddots & & \Delta x_{NP-2} \\ 0 & & \Delta x_{NP-2} & 2(\Delta x_{NP-2} + \Delta x_{NP-1}) & \end{bmatrix} \tag{C.1.15}$$

$$Q^T = \begin{bmatrix} 1/\Delta x_1 & -(1/\Delta x_1 + 1/\Delta x_2) & 1/\Delta x_2 & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & & 1/\Delta x_{NP-2} & -(1/\Delta x_{NP-2} + 1/\Delta x_{NP-1}) & 1/\Delta x_{NP-1} \end{bmatrix} \tag{C.1.16}$$

As splines cúbicas suavizantes são determinadas pela minimização da Equação C.1.17, que pode ser escrita em termos de \mathbf{a} e \mathbf{c} empregando-se a aproximação da Equação C.1.18, que segundo BOOR [20] é válida para qualquer reta $l(t)$.

$$\alpha_s \sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{y_i - f_{p_i}(x_i)}{\delta y_i} \right)^2 + (1 - \alpha_s) \int_{x_1}^{x_{NP}} (f_p^{(2)}(x))^2 dx \tag{C.1.17}$$

$$\int_0^h (l(x))^2 dx = (h/3)[(l(0))^2 + l(0)l(h) + (l(h))^2] \tag{C.1.18}$$

Com a substituição da Equação C.1.18 na C.1.17, obtém-se a Equação C.1.19,

que pode ser representada na forma matricial pela Equação C.1.20 [20].

$$\alpha_s \sum_{i=1}^{NP} \left[\frac{y_i - a_i}{\delta y_i} \right]^2 + \frac{4(1 - \alpha_s)}{3} \sum_{i=1}^{NP-1} \Delta x_i (c_i^2 + c_i c_{i+1} + c_{i+1}^2) \quad (\text{C.1.19})$$

$$\alpha_s (\mathbf{y} - \mathbf{a})^T D^{-2} (\mathbf{y} - \mathbf{a}) + \frac{2}{3} (1 - \alpha_s) \mathbf{c}^T R \mathbf{c} \quad (\text{C.1.20})$$

em que \mathbf{D} é a matriz diagonal dos desvios padrão $[\delta y_1, \dots, \delta y_{NP}]$ e $\mathbf{y} = \{y_i\}$ é o vetor com os valores experimentais para os quais se deseja a aproximação.

A Equação C.1.14 permite escrever $\mathbf{c} = 3R^{-1}Q^T \mathbf{a}$, que pode ser substituída na Equação C.1.20 para tornar a equação de definição das splines suavizantes em função dos coeficientes \mathbf{a} , o que é apresentado na Equação C.1.21 [20].

$$\alpha_s (\mathbf{y} - \mathbf{a})^T D^{-2} (\mathbf{y} - \mathbf{a}) + 6(1 - \alpha_s) (R^{-1}Q^T \mathbf{a})^T R (R^{-1}Q^T \mathbf{a}) \quad (\text{C.1.21})$$

De acordo com BOOR [20], como D^{-2} e $(R^{-1}Q^T \mathbf{a})^T R (R^{-1}Q^T \mathbf{a})$ são matrizes simétricas e positivo definidas, o que permite sua derivada analítica, que é apresentada Equação C.1.22 já igualada a zero para determinar o conjunto de coeficientes \mathbf{a} que garante o melhor ajuste para as splines suavizantes.

$$-2\alpha_s D^{-2} (\mathbf{y} - \mathbf{a}) + 12(1 - \alpha_s) (R^{-1}Q^T)^T R (R^{-1}Q^T) \mathbf{a} = 0 \quad (\text{C.1.22})$$

Como R é simétrica, a expressão acima pode ser simplificada, levando à Equação C.1.23

$$\alpha_s D^{-2} (\mathbf{y} - \mathbf{a}) = 2(1 - \alpha_s) Q \mathbf{c} \quad (\text{C.1.23})$$

A Equação C.1.23 permite determinar o parâmetro de suavização em função de \mathbf{c} , conforme Equação C.1.24

$$S(f) = (\mathbf{y} - \mathbf{a})^T D^{-2} (\mathbf{y} - \mathbf{a}) = \left[\frac{2(1 - \alpha_s)}{\alpha_s} \right]^2 \|DQ\mathbf{c}\|_2^2 \quad (\text{C.1.24})$$

Para obter um sistema para encontrar os valores de \mathbf{c} , a Equação C.1.23 é multiplicada em ambos os lados por $3Q^T D^2$, gerando a Equação C.1.25, que pode ser rearranjada para levar à Equação C.1.26 [20].

$$\alpha_s (3Q^T \mathbf{y} - R\mathbf{c}) = 6(1 - \alpha_s) Q^T D^2 \mathbf{c} \quad (\text{C.1.25})$$

$$(6(1 - \alpha_s) Q^T D^2 Q + \alpha_s R) \mathbf{c} = 3\alpha_s Q^T \mathbf{y} \quad (\text{C.1.26})$$

Introduz-se \mathbf{u} de tal forma que $\mathbf{c} = 3\alpha_s \mathbf{u}$ que aplicada à Equação C.1.23 permite

determinar os coeficientes \mathbf{a} através da Equação C.1.27.

$$\mathbf{a} = \mathbf{y} - 6(1 - \alpha_s)D^2Q\mathbf{u} \quad (\text{C.1.27})$$

Desta forma, para um valor S escolhido pelo usuário, as Equações C.1.26 e C.1.24 são empregadas para determinar os valores de α_s e \mathbf{c} , com os quais se calcula o vetor \mathbf{u} , que é empregado na Equação C.1.27 para a determinação do vetor \mathbf{a} . A partir destes resultados são obtidas as informações necessárias para escrever a aproximação na forma de polinômios seccionados, apresentadas na Equação C.1.28

$$\begin{aligned} s(x_i) &= a_i \\ s'(x_i) &= \Delta a_i / \Delta x_i - [s''(x_i)/2]\Delta x_i - (s'''(x_i^+)/6)(\Delta x_i)^2 \\ s''(x_i) &= 6\alpha_s u_i \\ s'''(x_i^+) &= [s''(x_{i+1}) - s''(x_i)] / \Delta x_i \end{aligned} \quad (\text{C.1.28})$$

A rotina *smooth.f* retorna os valores da Equação C.1.28 para cada ponto experimental. Com esses valores, a spline suavizante e suas derivadas podem ser construídas como funções contínuas (polinômios) a partir da Equação 3.5.4. Este desenvolvimento é implementado na rotina *ppvalu.f*, apresentada na página 72 de BOOR [20]. A rotina permite obter os valores da aproximação e suas derivadas em qualquer ponto intermediário de seu domínio. Ambas as rotinas foram implementadas originalmente em precisão simples e a única alteração que foi necessária a aplicação proposta nesse trabalho foi a alteração de seus cálculos para dupla precisão.

Apêndice D

Algoritmo de Levenberg-Marquardt

A descrição do algoritmo de Levenberg-Marquardt apresentada é baseada no trabalho de SILVA [68]. Seja a função objetivo da Equação D.1.1, que corresponde a um somatório dos erros quadráticos entre os resultados do modelo e as observações experimentais, em que múltiplas respostas são observadas para cada amostra experimental.

$$F_{obj}(\beta) = \sum_{j=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{n_g} (g_{ij}^{exp}(\mathbf{x}) - g_{ij}^{num}(\mathbf{x}, \beta))^2 = \sum_{k=1}^n r_k^2 \quad (\text{D.1.1})$$

Define-se o jacobiano da função objetivo J na Equação D.1.2, e em função dele são definidas as derivadas primeira e segunda da função objetivo, nas Equações D.1.3 e D.1.4 [68].

$$J = \begin{bmatrix} \nabla r_1^T \\ \vdots \\ \nabla r_q^T \end{bmatrix} \quad (\text{D.1.2})$$

$$\nabla F = 2J^T \mathbf{r} = 2 \sum_{k=1}^q r_k \nabla \mathbf{r}_k \quad (\text{D.1.3})$$

$$\nabla^2 F = 2 \left(J^T J + \sum_{k=1}^q r_k \nabla^2 \mathbf{r}_k \right) \quad (\text{D.1.4})$$

A Equação D.1.4 representa a matriz hessiana dos erros da modelagem, e no caso de resíduos pequenos pode ser aproximada pelo primeiro termo, o que é apresentado na Equação D.1.5 [68].

$$\nabla^2 F \approx 2J^T J \quad (\text{D.1.5})$$

Escrevendo a função objetivo até sua aproximação de segunda ordem, obtem-se a Equação D.1.6 [68].

$$F_{quad}(\beta) = F(\beta_i) + \nabla J(\beta_i)^T(\beta - \beta_i) + (\beta - \beta_i)^T \nabla^2 J(\beta)(\beta - \beta_i) \quad (\text{D.1.6})$$

Se o vetor β_{i+1} é o mínimo da Equação D.1.6, deve atender à condição de otimalidade da equação D.1.7, que leva à lei de atualização dos parâmetros apresentada na Equação D.1.8 [68].

$$\frac{\partial J_{quad}(\beta_{i+1})}{\partial \beta_{i+1}} = 0 \quad (\text{D.1.7})$$

$$\beta_{i+1} = \beta_i - [\nabla^2 J(\beta_i)]^{-1} \nabla J(\beta_i) \quad (\text{D.1.8})$$

Substituindo a expressão da hessiana da equação D.1.5 na lei de atualização da Equação D.1.8, obtem-se a base do chamado método de Gauss-Newton, apresentada na equação D.1.9 [68].

$$\Delta\beta = [J^T J]^{-1} J^T \mathbf{r} \quad (\text{D.1.9})$$

A inversão da hessiana exige que todos seus autovalores sejam positivos. Para permitir essa operação e assim garantir a obtenção de uma direção de busca decrescente, a modificação de Levenberg-Marquardt propõem um pequeno incremento nos autovalores de $J^T J$, levando à lei de atualização da Equação D.1.10 [68].

$$\Delta\beta = [J^T J + \epsilon I]^{-1} J^T \mathbf{r} \quad (\text{D.1.10})$$

O valor de ϵ controla a influência da informação de segunda ordem no algoritmo: quanto maior for seu valor, menor essa influência e o algoritmo se aproxima de um método de primeira ordem [68]. Há diversas regras heurísticas para a escolha do valor de ϵ , que naturalmente deve ser o menor valor possível para evitar a perda da informação de segunda ordem. SILVA [68] sugere mantê-lo em zero nas iterações em que a matriz hessiana não for singular e utilizar o valor $\epsilon = 10^{-4} \sum_{i=1}^N (J^T J)_{ii}$ quando o problema for identificado.

O algoritmo de Levenberg-Marquardt é mais robusto que o método de Gauss-Newton, e por isso mais popular na estimação de modelos não lineares.