

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ADRIANA DE SOUZA FERREIRA**

**BUSCA HEURÍSTICA E INFERÊNCIA**  
**DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES DE**  
**HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DIESEL A PARTIR DE**  
**DADOS EXPERIMENTAIS ESCASSOS**

**SÃO CARLOS**

**2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ADRIANA DE SOUZA FERREIRA**

**BUSCA HEURÍSTICA E INFERÊNCIA**  
**DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES DE**  
**HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DIESEL A PARTIR DE**  
**DADOS EXPERIMENTAIS ESCASSOS**

Exame de Defesa de Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientador: Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano (PPG-EQ-UFSCar)**

**SÃO CARLOS**

**2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F383bh

Ferreira, Adriana de Souza.

Busca heurística e inferência de parâmetros cinéticos de reações de hidrotreamento de óleo diesel a partir de dados experimentais escassos / Adriana de Souza Ferreira. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

220 f.

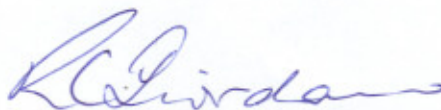
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Engenharia química. 2. Hidrodessulfurização. 3. Redes neurais. 4. Catálise heterogênea. I. Título.

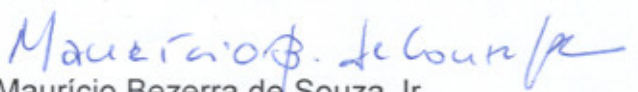
CDD: 660 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ADRIANA DE SOUZA FERREIRA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 30 DE JUNHO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



Roberto de Campos Giordano  
**Orientador / UFSCar**



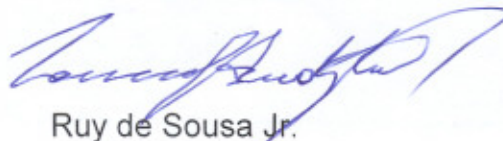
Maurício Bezerra de Souza Jr.  
**UFRJ**



Marcelo Edral Pacheco  
**PETROBRAS**



Maria do Carmo Nicoletti  
**UFSCar**



Ruy de Sousa Jr.  
**UFSCar**



Dedico este trabalho a Marcus Vinícius, amado esposo,  
pelo incentivo e carinho ao longo de toda esta jornada;  
aos meus pais, Adair e Maria, pelos ensinamentos e amor incondicional;  
à minhas irmãs Renata e Mônica e à minha querida sobrinha Beatriz.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano, orientador de excepcional competência, que com seu conhecimento, apoio, dedicação e paciência contribuiu para realização deste trabalho, e para meu aprimoramento profissional.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo Nicoletti pelas contribuições tão valiosas e pelas discussões que tanto enriqueceram este trabalho e ao Dr. João Bertini pela colaboração fundamental na reta final desta tese.

Ao CENPES/PETROBRAS S.A., na figura do seu Gerente Executivo, Carlos Tadeu da Costa Fraga, e pelo Gerente Geral do PDAB, Alípio Ferreira Pinto Jr., pela oportunidade de aumentar meus conhecimentos. Ao ex-gerente de Hidrorrefino e Processos Especiais (HPE), Fernando Santiago que deu início a esta grande aventura e à atual gerente, Raquel Coutinho pelo apoio e incentivo.

A Vivian e Carlos, que se transformaram em grandes amigos, e foram também grandes companheiros das diversas viagens entre o Rio de Janeiro e São Carlos.

À Raissa pelo fornecimento dos tão trabalhosos dados experimentais.

A todos os colegas da Planta-Piloto, operadores e técnicos, que desempenham seu trabalho com profissionalismo, grandes responsáveis pelos dados experimentais que possibilitaram a realização desde trabalho.

A todos os colegas do HPE, que no dia-dia colaboram para o meu crescimento profissional, e em especial ao Bauer, pelos momentos de descontração e bom humor que tornam a vida mais leve.

Aos colegas Kaká, Thiago e Pedro sempre prontos a ajudar, e pelos excelentes momentos durante as disciplinas cursadas.

À banca de qualificação, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo Nicoletti e Dr. Marcelo Edral, pela disposição contribuição ao trabalho e por estarem novamente aqui, para finalização desta etapa tão importante da minha vida. Agradeço também ao Prof. Dr. Maurício Bezerra e ao Prof. Dr. Ruy de Sousa Jr. por se juntarem a eles.

A todos os funcionários da UFSCAR e CENPES que viabilizaram a realização do trabalho, em especial à Vânia e à Patrícia (CENPES) e à Luciana (UFSCAR).

## Resumo

Atualmente, a presença de contaminantes como enxofre, nitrogênio e aromáticos no óleo diesel é severamente controlada, devido ao impacto destes contaminantes nas emissões de poluentes. O processo mais importante para atender às especificações relacionadas a esses contaminantes é a hidrogenação catalítica, especificamente o hidrotreatamento (HDT). A otimização do processo de HDT pode se beneficiar de modelos cinéticos confiáveis das reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN), entre outras.

A modelagem das reações de HDS e HDN é complexa, pois o processo ocorre em meio trifásico e devido à dificuldade da determinação da composição do óleo diesel. Modelos fenomenológicos demandam grande esforço experimental na geração de dados para estimação dos parâmetros de transporte ou a utilização de correlações empíricas nem sempre obtidas em condições semelhantes ao HDT. Além disso, a complexidade da mistura reacional torna inviável a utilização de modelos cinéticos detalhados. Em consequência, modelos pseudo-homogêneos, por sua simplicidade em comparação aos modelos heterogêneos, têm sido largamente empregados. As equações usadas para descrever a cinética das reações de HDS e HDN são do tipo lei de potências ou Langmuir-Hinshelwood. Seja na modelagem heterogênea ou homogênea, utilizando a cinética tipo lei de potências ou Langmuir-Hinshelwood, a caracterização dos compostos de enxofre ou nitrogênio por um único pseudo-componente não possibilita a extrapolação de modelos ajustados a uma carga a outras diferentes. A utilização de um único pseudo-componente heteroatômico, entretanto, é interessante, pois a carga analítica reduzida potencializa a sua aplicação, desde que seja superada a especificidade carga-modelo.

Neste trabalho, a generalização de modelos pseudo-homogêneos com cinética do tipo lei de potências foi conseguida através da inferência de seus parâmetros de cinética aparente a partir de sete macro-propriedades das cargas. As macro-propriedades utilizadas foram: densidade a 20°C, viscosidade a 20°C, concentração de enxofre total, concentrações de nitrogênio total e básico, aromáticos totais e temperatura 90% da destilação simulada. Redes neurais artificiais convencionais (*feedforward multilayer perceptrons*) foram aplicadas para inferência. Devido ao alto custo do levantamento de dados experimentais, estes são escassos, o que motivou o desenvolvimento de uma metodologia para ampliação das informações, com base

nas variabilidades estatísticas dos parâmetros cinéticos e das macro-propriedades. Após a ampliação dos dados, foi possível construir redes neurais independentes para cada parâmetro, que identificaram corretamente as correlações entre as macro-propriedades e os parâmetros cinéticos da reação de HDS. Dois grupos de redes foram construídos, um com maior complexidade, expressa no maior número de neurônios, e outro mais simples, com menos neurônios. Ambos foram capazes de identificar as correlações, porém as redes menos complexas filtram grande parte das perturbações impostas nas variáveis de entrada.

## Abstract

Currently, the amount of contaminants (such as sulfur, nitrogen and aromatics) in diesel oil is strictly controlled, due to their impact on pollutant emissions. The most important process used to meet fuel specifications regarding contaminants is the catalytic hydrogenation, specifically hydrotreatment (HDT). Optimization of the HDT process can benefit from reliable kinetic models of the hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN) reactions, among others.

Modeling the HDS and HDN reactions is a complex task, as these occur in triphasic media and it is difficult to determine the composition of diesel oil. Phenomenological models demand a huge experimental effort on generation of data to estimate transport parameters or the utilization of empirical correlations, frequently developed under conditions dissimilar to those of an HDT process. Additionally, utilization of detailed kinetic models is unfeasible, due to the complexity of the reactional mixture. Consequently, pseudo-homogeneous models are largely employed, as they are simpler than heterogeneous models. The equations used to describe HDS and HDN kinetics are based on power-law or Langmuir-Hinshelwood terms. Lumping of sulfur or nitrogen compounds into a single pseudo-component does not allow for extrapolation of a model adjusted to a given feed to other feeds, independently of the type of model (homo- or heterogeneous) and equation of reaction rate (power-law or Langmuir-Hinshelwood) employed. However, it is interesting to use a single heteroatomic pseudo-component in the models, as a reduced demand for experimental data enhances the potential for application of the models, given that the model-feed specificity is overcome.

In the present work, generalization of pseudo-homogeneous models employing power-law based kinetic rates was accomplished through the inference of apparent kinetics parameters using seven macro-properties of the feeds, which were: density at 20°C; viscosity at 20°C; total sulfur concentration; total and basic nitrogen concentrations; total aromatics content; and temperature of 90% vaporization of the simulated distillation curve. Conventional artificial neural networks (feedforward multilayer perceptrons) performed the inference. Experimental data are scarce, mainly due to the high cost of experimentation, inducing the development of a methodology for dataset enlargement, based on statistical variability of the kinetic parameters and

macro-properties. Dataset enlargement made possible the development of independent neural networks for prediction of each kinetic parameter, correctly capturing correlations among macro-properties and the parameters. Two different groups of neural networks were developed, one with higher complexity networks (expressed by a larger number of hidden neurons) and another with simpler ones (possessing fewer hidden neurons). Both were capable of capturing the aforementioned correlations, even though the simpler networks filter out the majority of the disturbances applied to the inputs.

# Sumário

<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>7</b>
2.1 Demanda energética e qualidade do óleo diesel.	7
2.2 Influência da composição do óleo diesel nas emissões.	14
2.3 Produção de óleo diesel.	16
2.3.1 Processos de destilação atmosférica e de destilação a vácuo.	18
2.3.2 Processos de conversão: craqueamento catalítico fluido e coqueamento retardado.	20
2.3.3 Processo de hidrotratamento.	23
2.4 Unidade industrial de hidrotratamento de destilados médios.	26
2.5 Cinética das reações de hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação.	27
2.5.1 Hidrodessulfurização.	28
2.5.2 Hidrodessnitrogenação.	33
2.6 Características gerais de catalisadores convencionais de hidrotratamento de destilados médios.	38
2.7 Modelagem das reações de hidrotratamento.	40
2.7.1 Caracterização físico-química de destilados médios: aspectos relevantes na modelagem das reações de hidrotratamento.	41
2.7.2 Levantamento de dados experimentais das reações de HDT em planta piloto.	44
2.7.3 Modelagem das reações de HDT através da abordagem heterogênea.	47
2.7.4 Modelagem das reações de HDT através da abordagem pseudo-homogênea.	49
2.7.5 Modelagem das reações de HDT através da abordagem empírica: redes neurais.	52
2.7.5.1 Conceitos básicos das redes neurais <i>Multilayer Perceptron</i> .	52
2.7.5.2 Generalização das redes neurais	57
2.7.5.3 Modelagem das reações de HDT via redes neurais	61
2.7.6 Incorporação da reatividade de diferentes cargas	62
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>67</b>
3.1 Unidade experimental.	67
3.2 Procedimento experimental.	68
3.2.1 Carregamento do reator.	68
3.2.2 Testes de pressão, secagem e sulfetação do catalisador.	69
3.2.3 Estabilização da atividade catalítica.	70
3.2.4 Execução do teste .	71
3.3 Critérios para seleção dos dados experimentais e métodos analíticos de caracterização.	71
3.4 Propriedades físico-químicas das cargas.	75
3.5 Condições operacionais.	78
3.6 Análise dos dados experimentais disponíveis.	80
<b>4 Metodologia para identificação da correlação entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos utilizando <i>simulated annealing</i> e redes neurais.</b>	<b>84</b>
4.1 Descrição do vetor de caracterização estendido das cargas.	85
4.1.1 Fechamento do balanço de massa.	88

4.1.2 Estimativa da pressão parcial de hidrogênio.	90
4.2 Fase 1: Modelagem das reações de HDT para as cargas isoladas.	91
4.2.1 Hipóteses do modelo.	91
4.2.2 Balanço material e equação cinética.	92
4.2.3 Estimativa da concentração de hidrogênio dissolvido no hidrocarboneto.	94
4.2.4 Estimação dos parâmetros cinéticos.	95
4.2.4.1 Re-parametrização da equação de Arrhenius e normalização dos parâmetros.	95
4.2.4.2 Função objetivo.	97
4.2.4.3 Algoritmo de otimização para estimação paramétrica.	100
4.2.4.4 Estimação das regiões e dos intervalos de confiança.	104
4.3 Fase 2: metodologia para ampliação dos dados.	107
4.4 Fase 3: desenvolvimento das redes neurais.	112
4.4.1 Pré-processamento das variáveis de entrada.	113
4.4.2 Redes neurais artificiais.	115
<b>5 Resultados e discussão</b>	<b>117</b>
5.1 Modelagem pseudo-homogênea com cinética segundo lei de potências das reações de HDS e HDN.	117
5.1.1 Modelagem das reações de HDS para as cargas isoladas - primeiro conjunto de parâmetros cinéticos.	117
5.1.2 Modelagem das reações de HDS para as cargas isoladas - segundo conjunto de parâmetros cinéticos.	124
5.1.3 Modelagem das reações de HDN para as cargas isoladas	130
5.2 Aplicação da metodologia de ampliação dos dados para modelagem das reações de HDS	135
5.3 Redes neurais para o aprendizado da correlação entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos das reações de HDS e posterior inferência de valores de parâmetros para reações de HDS	144
5.3.1 Redes neurais - conjunto de redes RNA <sub>1</sub>	145
5.3.2 - Redes neurais - conjunto de redes RNA <sub>2</sub>	146
<b>6 Conclusões e recomendações</b>	<b>158</b>
Referências bibliográficas	162
ANEXO I – Macro-propriedades das cargas	173
ANEXO II HDS – Primeiro conjunto de parâmetros cinéticos	175
ANEXO III HDS – Segundo conjunto de parâmetros	193
ANEXO IV - HDN	200
ANEXO V – Características do conjunto de dados ampliado para o HDS	205



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> - Capacidade de hidrorrefino em doze países em 2007.	2
<b>Tabela 2.1</b> - Evolução do consumo de combustíveis na América do Sul, na América Central e Mundial.	8
<b>Tabela 2.2</b> - Consumo de combustíveis no Brasil.	8
<b>Tabela 2.3</b> - Especificação ANP do óleo diesel S10.	10
<b>Tabela 2.4</b> – Número de cetano de hidrocarbonetos.	13
<b>Tabela 2.5</b> – Propriedades dos óleos diesel.	15
<b>Tabela 2.6</b> - Faixa de destilação típica das correntes de petróleo provenientes da unidade de destilação atmosférica .	19
<b>Tabela 2.7</b> - Rendimentos de destilados em função da origem do petróleo processado.	19
<b>Tabela 2.8</b> - Propriedades de correntes provenientes da destilação atmosférica e a vácuo.	20
<b>Tabela 2.9</b> - Especificação diesel S500 e S50.	20
<b>Tabela 2.10</b> - Propriedades típicas do gasóleo de vácuo .	20
<b>Tabela 2.11</b> - Propriedades típicas das correntes provenientes do FCC.	21
<b>Tabela 2.12</b> - Propriedades típicas das correntes provenientes de processos de conversão.	22
<b>Tabela 2.13</b> - Efeito da temperatura, pressão parcial de H <sub>2</sub> , LHSV e carga nas reações de HDS, HDN e HDA.	25
<b>Tabela 2.14</b> - Condições operacionais típicas do processo de HDT de óleo diesel.	25
<b>Tabela 2.15</b> - Reatividade de compostos metil-substituídos.	30
<b>Tabela 2.16</b> - Modelos cinéticos de reações de HDS.	32
<b>Tabela 2.17</b> - Condições operacionais típicas para HDS e HDN de gasóleos.	35
<b>Tabela 2.18</b> - Composição típica de catalisadores de HDT.	38
<b>Tabela 2.19</b> - Magnitude relativa das resistências ao transporte de massa.	47
<b>Tabela 2.20</b> - Propriedades da carga, equação cinética e parâmetros cinéticos e de adsorção.	48
<b>Tabela 2.21</b> - Propriedades do LCO, do gasóleo de destilação direta e das misturas A e B.	50
<b>Tabela 2.22</b> - Ordens de reação em relação ao enxofre e energias de ativação aparentes.	50
<b>Tabela 2.23</b> - Propriedades das cargas no estudo da influência da origem do petróleo.	51
<b>Tabela 2.24</b> - Parâmetros cinéticos no estudo de influência da origem do petróleo nas reações de HDS.	51
<b>Tabela 2.25</b> - Conjunto de dados utilizados para desenvolvimento das redes de classificação de Brown <i>et al.</i>	61
<b>Tabela 2.26</b> - Propriedades selecionadas para definição da correlação entre propriedades e reatividade.	65
<b>Tabela 3.1</b> - Análises experimentais para caracterização das cargas e produtos e métodos.	73
<b>Tabela 3.2</b> - Reprodutibilidade da curva de destilação pelo método ASTM D2887.	73
<b>Tabela 3.3</b> - Composição volumétrica das cargas.	76
<b>Tabela 3.4</b> - Propriedades físico-químicas dos componentes da carga provenientes	77

do processo de destilação direta.	
<b>Tabela 3.5</b> - Propriedades físico-químicas dos componentes das cargas provenientes do processo de coqueamento retardado.	77
<b>Tabela 3.6</b> - Propriedades físico-químicas dos componentes das cargas provenientes do processo de craqueamento catalítico fluido.	77
<b>Tabela 3.7</b> - Propriedades físico-químicas da carga.	78
<b>Tabela 3.8</b> - Condições operacionais de hidrogenação da carga C <sub>1</sub> .	79
<b>Tabela 3.9</b> - Condições operacionais de hidrogenação das cargas C <sub>2</sub> a C <sub>5</sub> .	79
<b>Tabela 3.10</b> - Condições operacionais de hidrogenação das cargas C <sub>6</sub> a C <sub>7</sub> .	80
<b>Tabela 3.11</b> - Enxofre e nitrogênio residuais experimentais (ppmw) dos testes de hidrogenação catalítica realizados com as sete cargas.	81
<b>Tabela 3.12</b> - Conversões de enxofre e nitrogênio (%m) dos testes de hidrogenação catalítica realizados com as sete cargas.	82
<b>Tabela 3.13</b> - Diferença da pressão parcial de hidrogênio entre a entrada e saída do reator (kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> ).	83
<b>Tabela 4.1</b> - Identificação das macro-propriedades.	86
<b>Tabela 5.1</b> - Desempenho do modelo de HDS com um único conjunto de parâmetros para todas as cargas.	118
<b>Tabela 5.2</b> - HDS – Parâmetros cinéticos otimizados e desempenho do modelo com o primeiro conjunto de parâmetros cinéticos	120
<b>Tabela 5.3</b> - HDS – Matriz de correlação dos parâmetros dimensionais para carga C <sub>5</sub> .	121
<b>Tabela 5.4</b> - HDS – Matriz de correlação dos parâmetros modificados (re-parametrizados e normalizados) para carga C <sub>5</sub> .	121
<b>Tabela 5.5</b> - Erros percentuais e erros entre os enxofres residuais estimado pelo modelo com o primeiro conjunto de parâmetros e os experimentais.	124
<b>Tabela 5.6</b> - HDS – Parâmetros cinéticos otimizados e desempenho do modelo para o segundo conjunto de parâmetros.	126
<b>Tabela 5.7</b> - HDS - Erros percentuais e simples entre os enxofres residuais estimado pelo modelo com o segundo conjunto de parâmetros e os experimentais.	127
<b>Tabela 5.8</b> - HDS - Simulação das cargas C <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> e C <sub>7</sub> com os parâmetros cinéticos da carga C <sub>4</sub> .	128
<b>Tabela 5.9</b> - HDS - Desempenho do modelo com conjunto de parâmetros médios (ppmw).	128
<b>Tabela 5.10</b> - HDS - Matriz de correlação dos parâmetros dimensionais do segundo conjunto para carga C <sub>1</sub> .	130
<b>Tabela 5.11</b> - HDS - Matriz de correlação dos parâmetros modificados do segundo conjunto para carga C <sub>1</sub> .	130
<b>Tabela 5.12</b> - HDN -Parâmetros cinéticos otimizados e desempenho do modelo de HDN.	131
<b>Tabela 5.13</b> - Matriz de correlação dos parâmetros dimensionais para carga C <sub>1</sub> .	133
<b>Tabela 5.14</b> - HDN – Erros percentuais e erros entre os nitrogênios residuais estimado pelo modelo e os experimentais.	134
<b>Tabela 5.15</b> - HDS -Dados consolidados para as reações de HDS obtidos nas fases um e dois.	136
<b>Tabela 5.16</b> - HDS – Faixa de variação das macro-propriedades das cargas artificiais.	136
<b>Tabela 5.17</b> - HDS – Faixa de variação dos parâmetros cinéticos das cargas artificiais, função objetivo do conjunto de parâmetros real e intervalo das funções objetivo dos conjuntos de parâmetros artificiais	139

<b>Tabela 5.18</b> - HDS - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga $C_2$ .	140
<b>Tabela 5.19</b> - Matriz de correlação das macro-propriedades.	144
<b>Tabela 5.20</b> - HDS - Características da rede e do treinamento das redes do conjunto $RNA_1$ .	146
<b>Tabela 5.21</b> - HDS - Características da rede e do treinamento das redes do conjunto $RNA_2$ .	152
<b>Tabela AII.1</b> - Matrizes de correlação do primeiro conjunto de parâmetros cinéticos dimensionais.	193
<b>Tabela AII.2</b> - Matrizes de correlação do primeiro conjunto de parâmetros cinéticos modificados.	193
<b>Tabela AIII.1</b> - Matrizes de correlação do segundo conjunto de parâmetros cinéticos dimensionais.	199
<b>Tabela AIII.2</b> - Matrizes de correlação do segundo conjunto de parâmetros cinéticos modificados.	199
<b>Tabela AV.1</b> - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga $C_1$ .	218
<b>Tabela AV.2</b> - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga $C_3$ .	219
<b>Tabela AV.3</b> - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga $C_4$ .	219
<b>Tabela AV.4</b> - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga $C_5$ .	219
<b>Tabela AV.5</b> - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga $C_6$ .	220
<b>Tabela AV.6</b> - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga $C_7$ .	220

## Lista de Quadros

<b>Quadro 2.1</b> - Mecanismo de transferência de hidrogênio.	21
<b>Quadro 2.2</b> - Reações de craqueamento térmico do decano.	22
<b>Quadro 2.3</b> - Estruturas químicas do benzotiofeno e dibenzotiofeno e mecanismos de reação.	29
<b>Quadro 2.4</b> - Estrutura química da acridina e 1,4 dimetil carbazol.	31
<b>Quadro 2.5</b> - Principais características das reações de HDS.	33
<b>Quadro 2.6</b> - Mecanismos de reações de hidrogenação de compostos nitrogenados .	34
<b>Quadro 2.7</b> - Estrutura química e índice de acidez de compostos nitrogenados típicos em destilados médios e seus intermediários hidrogenados	36
<b>Quadro 2.8</b> - Principais características das reações de HDN.	37

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b> - Curva de destilação típica do óleo diesel (método ASTM D86).	11
<b>Figura 2.2</b> - Funcionamento do motor Ciclo Diesel.	12
<b>Figura 2.3</b> - Esquema de refino típico para a produção de óleo diesel.	17
<b>Figura 2.4</b> - Fluxograma simplificado de uma unidade industrial de hidrotratamento de destilados médios.	27
<b>Figura 2.5</b> - Estrutura de um neurônio.	52
<b>Figura 2.6</b> - Estrutura de rede Feedforward Multilayer Perceptron para uma rede com 2 entradas e uma saída. com 2 neurônios na primeira camada e 1 neurônio na segunda camada.	54
<b>Figura 2.7</b> - Correlação da densidade, concentração de enxofre total e massa molar com a ordem de reação em relação ao enxofre (n) e a energia de ativação (E <sub>a</sub> ).	64
<b>Figura 3.1</b> - Fluxograma da unidade piloto de HDT.	68
<b>Figura 3.2</b> - Diagrama esquemático do carregamento do reator.	69
<b>Figura 3.3</b> - (3a) Distribuição das concentrações de enxofre total entre as cargas e (3b) entre a concentração de enxofre e densidade entre as cargas. (●) é o valor experimental e ( ) é o erro experimental.	78
<b>Figura 4.1</b> - Conjunto de cargas {C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , ..., C <sub>N</sub> } cada uma descrita por K propriedades. Neste trabalho K = 7 e N = 7.	86
<b>Figura 4.2</b> - Fluxograma do levantamento dos dados experimentais.	88
<b>Figura 4.3</b> - Algoritmo SA para determinação do conjunto de parâmetros ótimos da reação de HDS para carga C <sub>i</sub> .	104
<b>Figura 4.4</b> - Associação de diferentes p conjuntos de parâmetros cinéticos a uma carga C <sub>i</sub> .	107
<b>Figura 4.5</b> - Associação de p cargas C <sub>i</sub> modificadas a p conjuntos de parâmetros.	108
<b>Figura 4.6</b> - Probabilidades da curva de distribuição normal.	110
<b>Figura 4.7</b> - Ampliação dos dados experimentais por carga para as reações de HDS.	112
<b>Figura 5.1</b> - HDS - Projeções das regiões de confiança no plano k <sub>0</sub> × E <sub>a</sub> e intervalos de confiança lineares das reações de HDS para carga C <sub>5</sub> , (1-α) = 0,975. (a) parâmetros dimensionais e (b) modificados (re-parametrizados e normalizados).	121
<b>Figura 5.2</b> - HDS - Correlação entre o fator pré-exponencial de frequência k <sub>0</sub> (primeiro conjunto de parâmetros) da reação de HDS e as macro-propriedades.	123
<b>Figura 5.3</b> - HDS - Correlação entre o fator pré-exponencial de frequência k <sub>0</sub> da reação de HDS (primeiro conjunto) e as macro-propriedades.	129
<b>Figura 5.4</b> - Correlação entre o fator pré-exponencial de frequência k <sub>0</sub> da reação de HDN e as macro-propriedades.	133
<b>Figura 5.5</b> - HDS - Macro-propriedades das cargas artificiais e reais.	137
<b>Figura 5.6</b> - HDS - Histogramas das macro-propriedades das cargas CA <sub>1p=2...110</sub> .	138
<b>Figura 5.7</b> - HDS - Projeção da região de confiança ((1-α) % = 94,5%) no plano k <sub>0</sub> × E <sub>a</sub> para carga C <sub>2</sub> . (a) Linear e (b) representação parcial da região não linear através dos parâmetros selecionados pela metodologia de ampliação de dados. A região (b) constitui 2% da região (a).	140
<b>Figura 5.8</b> - HDS - Distribuição do enxofre residual calculado com os	141

parâmetros artificiais para os seis testes da carga $C_2$ .	
<b>Figura 5.9</b> - HDS -Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas $CA_{1p=2...110}$ .	142
<b>Figura 5.10</b> - HDS - Histograma da ordem de reação em relação hidrogênio (m) da cargas $CA_{5p=2...110}$ .	142
<b>Figura 5.11</b> - HDS - Parâmetros cinéticos reais e artificiais.	143
<b>Figura 5.12</b> - Principais componentes - (a) cargas reais e (b) cargas artificiais	145
<b>Figura 5.13</b> - Principais componentes das cargas artificiais.	145
<b>Figura 5.14</b> - HDS - Evolução do erro de treinamento para as quatro redes do conjunto $RNA_1$ .	147
<b>Figura 5.15</b> - HDS - Região de elevação do erro do conjunto de teste para rede do parâmetro $k_0$ , critério de parada do treinamento. (•) conjunto de treinamento, (*) conjunto de teste.	147
<b>Figura 5.16</b> - HDS - Predições do conjunto de redes $RNA_1$ para a carga de validação $C_2$ . Histogramas em cinza dados originais e histogramas abertos os dados simulados.	149
<b>Figura 5.17</b> - HDS - Desempenho do conjunto de redes $RNA_1$ na predição dos parâmetros cinéticos. (•) parâmetros simulados e (o) parâmetros originais.	150
<b>Figura 5.18</b> - HDS - Desempenho do conjunto de redes $RNA_1$ na predição dos parâmetros cinéticos para as cargas reais.	151
<b>Figura 5.19</b> - HDS - Enxofres residuais calculados com o conjunto de redes $RNA_1$ para carga de validação $C_2$ .	151
<b>Figura 5.20</b> - HDS - Evolução do erro de treinamento para as quatro redes do conjunto $RNA_2$ .	153
<b>Figura 5.21</b> - HDS - Predições do conjunto de redes $RNA_2$ para a carga de validação $C_2$ . Histogramas em cinza dados originais e histogramas abertos os dados simulados.	154
<b>Figura 5.22</b> - HDS - Desempenho do conjunto de redes $RNA_2$ na predição dos parâmetros cinéticos. (•) parâmetros simulados e (o) parâmetros originais.	155
<b>Figura 5.23</b> - HDS - Desempenho do conjunto de redes $RNA_2$ na predição dos parâmetros cinéticos para as cargas reais.	156
<b>Figura 5.24</b> - HDS - Enxofres residuais calculados com o conjunto de redes $RNA_2$ para carga de validação $C_2$	157
<b>Figura AII.1</b> - Macro-propriedades físico-químicas das cargas.	174
<b>Figura AII.1</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga $C_1$ , $(1-\alpha)=0,975$ .	176
<b>Figura AII.2</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga $C_2$ , $(1-\alpha)=0,975$ .	177
<b>Figura AII.3</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga $C_3$ , $(1-\alpha)=0,975$ .	178
<b>Figura AII.4</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga $C_4$ , $(1-\alpha)=0,975$ .	179
<b>Figura AII.5</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga $C_5$ , $(1-\alpha)=0,975$ .	180
<b>Figura AII.6</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga $C_6$ , $(1-\alpha)=0,975$ .	181
<b>Figura AII.7</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga $C_7$ , $(1-\alpha)=0,975$ .	182
<b>Figura AII.8</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros	183

modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga $C_1$ , $(1-\alpha) = 0,975$ .	
<b>Figura AII.9</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga $C_2$ , $(1-\alpha) = 0,975$ .	184
<b>Figura AII.10</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga $C_4$ , $(1-\alpha) = 0,975$ .	185
<b>Figura AII.11</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga $C_5$ , $(1-\alpha) = 0,975$ .	186
<b>Figura AII.12</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga $C_6$ , $(1-\alpha) = 0,975$ .	187
<b>Figura AII.13</b> - Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga $C_7$ , $(1-\alpha) = 0,975$ .	188
<b>Figura AII.14</b> - Correlação entre o energia de ativação (kcal/kmol) das reações de HDS, primeiro conjunto de parâmetros, e as macro-propriedades das cargas.	189
<b>Figura AII.15</b> - Correlação entre a ordem de reação em relação ao enxofre das reações de HDS, primeiro conjunto de parâmetros, e as macro-propriedades.	190
<b>Figura AII.16</b> - Correlação entre a ordem de reação em relação ao hidrogênio das reações de HDS (primeiro conjunto de parâmetros) e as macro-propriedades.	191
<b>Figura AII.17</b> - Desempenho dos modelos pseudo-homogêneos com parâmetros cinéticos primeiro conjunto.	192
<b>Figura AIII.1</b> - Desempenho dos modelos pseudo-homogêneos com o segundo conjunto de parâmetros cinéticos.	195
<b>Figura AIII.2</b> - Correlação entre a energia de ativação (kcal/kmol) das reações de HDS (segundo conjunto) e as macro-propriedades das cargas.	196
<b>Figura AIII.3</b> - Correlação entre a ordem de reação em relação ao enxofre HDS (segundo conjunto) e as macro-propriedades das cargas.	197
<b>Figura AIII.4</b> - Correlação entre a ordem de reação em relação ao hidrogênio HDS (segundo conjunto) e as macro-propriedades das cargas.	198
<b>Figura AIV.1</b> - Correlação entre a energia de ativação (kcal/kmol) das reações de HDN e as macro-propriedades das cargas.	201
<b>Figura AIV.2</b> - Correlação entre a ordem de reação em relação ao nitrogênio das reações de HDN e as macro-propriedades das cargas.	202
<b>Figura AIV.3</b> - Correlação entre a ordem de reação em relação ao hidrogênio das reações de HDN e as macro-propriedades das carga.	203
<b>Figura AIV.4</b> - HDN - Desempenho dos modelos pseudo-homogêneos.	204
<b>Figura AV.1</b> - Histogramas das macro-propriedades das cargas $CA_2$ .	206
<b>Figura AV.2</b> - Histogramas das macro-propriedades das cargas $CA_3$ .	206
<b>Figura AV.3</b> - Histogramas das macro-propriedades das cargas $CA_4$ .	207
<b>Figura AV.4</b> - Histogramas das macro-propriedades da carga $CA_5$ .	207
<b>Figura AV.5</b> - Histogramas das macro-propriedades das cargas $CA_6$ .	208
<b>Figura AV.6</b> - Histogramas das macro-propriedades das cargas $CA_7$ .	208
<b>Figura AV.7</b> - Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas $CA_{2p=2...110}$ .	209
<b>Figura AV.8</b> - Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas $CA_{3p=2...110}$ .	209
<b>Figura AV.9</b> - Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas $CA_{4p=2...110}$ .	210
<b>Figura AV.10</b> - Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas $CA_{5p=2...110}$ .	210

<b>Figura AV.11</b> - Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas CA <sub>6p=2...110</sub> .	211
<b>Figura AV.12</b> - Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas CA <sub>7p=2...110</sub> .	211
<b>Figura AV.13</b> - Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para as sete da carga C <sub>1</sub> .	212
<b>Figura AV.14</b> - Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para as sete da carga C <sub>3</sub> .	213
<b>Figura AV.15</b> - Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para as sete da carga C <sub>4</sub> .	214
<b>Figura AV.16</b> - Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para as sete da carga C <sub>5</sub> .	215
<b>Figura AV.17</b> - Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para as sete da carga C <sub>6</sub> .	216
<b>Figura AV.18</b> - Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para as sete da carga C <sub>7</sub> .	217
<b>Figura AV.19</b> - Principais componentes das cargas artificiais.	218



## 1 Introdução

O tema desta tese é o desenvolvimento de modelos cinéticos estacionários para as reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodensnitrogenação (HDN) de frações de destilados médios de petróleo, especificamente, frações com faixa de destilação similar às do óleo diesel.

O enxofre e o nitrogênio influenciam as propriedades do óleo diesel, podendo inviabilizar sua comercialização, uma vez que seus teores são regulamentados (direta ou indiretamente) por legislação específica do setor de combustíveis, como, por exemplo, a resolução ANP n°31, de 14.10.2009 [1]. Compostos organossulfurados e organonitrogenados prejudicam o funcionamento dos motores Ciclo Diesel, aumentando as emissões de compostos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente [2,3]. As emissões provenientes da combustão do óleo diesel consistem em nitrogênio, oxigênio, vapor de água, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e, em menor quantidade, materiais particulados, compostos orgânicos voláteis, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) [4].

O Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) foi criado em 1986, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Este programa fixa limites máximos de emissões, estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores nacionais e importados. Os compostos monitorados para motores de Ciclo Diesel são o monóxido de carbono (CO), metano ( $\text{CH}_4$ ), outros hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e material particulado. Para atender aos limites permitidos, as indústrias de fabricação de motores e de refino de petróleo têm desenvolvido tecnologias para melhorar o desempenho dos motores e a qualidade do combustível. Em relação ao controle de emissões realizadas por veículos pesados (ônibus e caminhões), que utilizam como combustível óleo diesel, o PRONCOVE foi estruturado em sete fases. Em janeiro de 2009 entrou em vigor a fase seis, exigindo da indústria de refino o início da comercialização, em determinadas regiões do país, de óleo diesel rodoviário com concentração máxima de enxofre de 50 ppmw (diesel S50) [5].

O hidrotreatamento (HDT) é o processo mais utilizado em todo o mundo para atender às exigências de qualidade de frações de petróleo, sendo empregado em unidades industriais há mais de 70 anos [6]. A Tabela 1.1 mostra a capacidade de hidrorrefino (HDR)

de alguns países expressa pela relação entre a capacidade de hidrotreatamento e a capacidade total de refino, deixando clara a opção por esta tecnologia para a especificação de combustíveis. A capacidade de hidrorrefino brasileira é inferior à média mundial, mas o cenário deverá mudar devido aos investimentos da PETROBRAS em novas unidades de HDR de nafta e destilados médios [7].

**Tabela 1.1:** Capacidade de hidrorrefino em doze países em 2007 [7].

<b>País</b>	<b>HDR(%)</b>
Japão	97
Alemanha	97
Estados Unidos	85
França	67
Itália	66
Canadá	62
Coreia do Sul	46
Rússia	42
Arábia Saudita	33
Brasil	22
Índia	13
China	8
Média Mundial	56

A otimização das unidades de HDT, no que se refere ao seu desempenho em relação às reações de HDS e HDN, necessita de modelos cinéticos confiáveis. O maior obstáculo para a construção destes modelos é a dificuldade de identificação e quantificação dos compostos organossulfurados e organonitrogenados [8]. A abordagem de modelagem cinética mais simples é baseada na discriminação dos átomos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo, através das análises experimentais de enxofre total e nitrogênio total, atribuindo a todos os elementos químicos da mesma espécie a mesma reatividade em relação à hidrogenação. Entretanto, as cinéticas globais do enxofre e nitrogênio são dependentes da reatividade e da concentração do hidrocarboneto ao qual o heteroátomo esteja ligado. Este fato inviabiliza, na maioria dos casos, a utilização de um mesmo modelo cinético global a diferentes frações de destilados médios, devido aos diferentes perfis composicionais existentes nestas frações.

Análises experimentais com maior capacidade de discriminação estão disponíveis e, em geral, são técnicas cromatográficas com sensores específicos para identificação dos heteroátomos de interesse [9]. O maior custo de operação e manutenção, e a necessidade de mão de obra especializada dificultam a implantação destas análises em unidades industriais. Desta forma, modelos cinéticos para cargas reais baseados em análises de enxofre e nitrogênio totais são extremamente úteis, pois as informações são de fácil

obtenção, potencializando sua utilização, desde que seja superado o problema da especificidade modelo-carga.

O desenvolvimento de modelos cinéticos das reações de hidrotreatamento que possam ser utilizados em diferentes cargas frequentemente utiliza algoritmos matemáticos para, a partir de uma caracterização composicional parcial, definir grupamentos moleculares com base em reatividades similares. Modelos cinéticos desenvolvidos empregando estes grupamentos são chamados composicionais, e são fundamentados no desenvolvimento de métodos analíticos apropriados (como espectrometria de massas) e na criação de modelos matemáticos que transformam estas propriedades físico-químicas em informação molecular [10]. Os modelos composicionais são de implantação mais difícil em comparação aos modelos que utilizam apenas informações macroscópicas (como densidade e curva de destilação), por necessitarem de análises complexas, tornando-os adequados para estudo de processos e sistemas catalíticos em centros de pesquisas que tenham recursos para realização das análises experimentais necessárias à sua utilização.

As reações de hidrotreatamento de destilados médios ocorrem em meio trifásico em reatores de leito fixo gotejante (“*trickle bed reactors* – TBR”) [11], e os fenômenos de transferência de massa e energia envolvidos são complexos. A inclusão destes efeitos em modelos matemáticos demanda grande esforço experimental para o levantamento dos parâmetros de transporte ou o emprego de correlações, nem sempre determinadas em condições similares às encontradas durante o processo de HDT. Na literatura existem duas abordagens [12]: (1) modelos heterogêneos, os quais utilizam correlações para discriminar os fenômenos de transferência de massa e energia a nível inter e/ou intra-partícula acessando a cinética intrínseca do reagente em relação ao catalisador [13] e, (2) modelos pseudo-homogêneos, os quais englobam os fenômenos de transferência de massa e energia nos parâmetros cinéticos (caso existam), acessando a cinética aparente do sistema [14].

A opção por uma representação mais complexa ou mais simplificada do reator não influi na generalização do modelo cinético (aplicabilidade a diferentes cargas). Modelos heterogêneos com descrição dos compostos organossulfurados ou organonitrogenados por um único pseudo-componente (um para cada tipo de heteroátomo) são específicos para a carga em estudo, bem como os modelos pseudo-homogêneos baseados na mesma caracterização composicional. A vantagem dos modelos pseudo-homogêneos consiste em seu fácil desenvolvimento e implantação em comparação aos modelos heterogêneos; porém, existe a possibilidade de incorporação de fenômenos não relacionados com a cinética química nos parâmetros de cinética aparente. Os modelos heterogêneos podem não contribuir para o

isolamento dos efeitos cinéticos, caso as correlações utilizadas não sejam apropriadas para determinação dos coeficientes de transferência de massa nas condições operacionais em que se realizam as reações de HDT. A alternativa da estimação conjunta dos parâmetros cinéticos e dos coeficientes de transferência de massa exige maior quantidade de testes experimentais, que quase sempre não está disponível.

As equações cinéticas mais utilizadas são as de Langmuir-Hinshelwood e a do tipo lei de potências [15]. A primeira busca identificar o mecanismo pelo qual a reação ocorre, além de estabelecer a influência das variáveis operacionais (temperatura de reação, pressão, tempo de residência) na cinética química. A segunda limita-se a descrever a influência das variáveis operacionais na cinética química.

Nesta tese foram desenvolvidos modelos cinéticos estacionários simplificados que podem ser aplicados a diferentes cargas para as reações de HDS. A representação dos compostos organossulfurados foi feita através da medição experimental da concentração total de enxofre. A superação da especificidade modelo-carga, inerente a este tipo de abordagem, foi realizada através da identificação da correlação entre um conjunto de macro-propriedades e o comportamento cinético global dos organossulfurados, expresso pelo conjunto de parâmetros de cinética aparente. Desta forma, foi possível estimar o comportamento cinético de diferentes frações de destilados médios a partir de suas macro-propriedades. Além disso, foram desenvolvidos modelos simplificados para as reações de HDN para cada uma das cargas utilizadas.

Dois fatores dificultam a identificação da correlação entre as macro-propriedades da carga e os parâmetros de cinética aparente em modelos simplificados: (1) a complexidade composicional da carga, sendo necessário um conjunto mínimo de macro-propriedades para trazer informações suficientes para inferir o comportamento cinético da fração, e (2) a estimação dos parâmetros de cinética aparente, uma vez que os fenômenos de resistência à transferência de massa tornam menos evidente a correlação entre os parâmetros cinéticos e as macro-propriedades. Alguns trabalhos de identificação destas correlações por regressão não-linear múltipla são encontrados na literatura [16], mas, quando as correlações se tornam muito difusas, devido à qualidade dos dados disponíveis, dos modelos do reator e equações cinéticas empregadas, técnicas computacionais com maior poder de mapeamento são necessárias.

O emprego de técnicas computacionais como redes neurais artificiais, com alta eficiência em identificar correlações entre variáveis se torna fundamental para generalização dos modelos cinéticos simplificados, embora necessite de um volume de dados relativamente

grande. Esta característica ocorre devido ao caráter puramente empírico da técnica de redes neurais, que descreve apenas os comportamentos a ela apresentados. Além disso, um número reduzido de dados favorece o sobre-ajuste, dificultando a correta descrição de situações novas [17]. O levantamento de dados das reações de HDT de destilados médios é demorado, necessitando de uma estrutura operacional complexa e com custo elevado. Os dados disponíveis, portanto, são escassos, não estando disponível na literatura nenhuma aplicação de redes neurais que utilize apenas dados experimentais levantados em planta piloto para desenvolvimento de modelos cinéticos de HDS e HDN.

A metodologia desenvolvida nesta tese possibilitou a ampliação dos dados experimentais disponíveis (levantados em planta piloto) de forma a viabilizar a utilização da técnica de redes neurais artificiais, conferindo maior robustez aos modelos em relação aos encontrados atualmente na literatura. Os dados experimentais utilizados fazem parte do banco de dados de hidrotreamento de destilados médios da gerência de Hidrorrefino e Processos Especiais do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras, e não foram obtidos pelo autor deste trabalho. Este banco possui dados históricos de composição de cargas das unidades de HDT, bem como o comportamento destas cargas durante a hidrogenação com catalisadores e condições operacionais típicas. Sete cargas deste banco de dados foram selecionadas, referentes a testes de hidrogenação catalítica realizados em duas unidades pilotos diferentes, com um mesmo catalisador. O trabalho apresentado nesta tese foi realizado em três fases:

1) Modelagem individual das reações de HDS e HDN das sete cargas disponíveis, através da estimação de um conjunto de parâmetros de cinética aparente de modelos pseudo-homogêneos com cinética do tipo lei de potências. Os modelos resultantes identificaram a influência da temperatura, pressão e tempo de residência nas reações de HDS e HDN de cada carga

2) Desenvolvimento e implementação de metodologia de ampliação dos dados para superação da escassez dos dados experimentais. A metodologia foi baseada nas variabilidades estatísticas das macro-propriedades e dos parâmetros cinéticos. A implementação de tal metodologia foi realizada somente para as reações de HDS.

3) Identificação da correlação entre parâmetros cinéticos (HDS) e macro-propriedades utilizando redes neurais com arquitetura convencional.

Os principais objetivos a alcançar com a realização das três fases citadas são:

1) Avaliar o desempenho dos modelos simplificados na descrição das reações de HDS e HDN de cada uma das sete cargas isoladamente. Além da capacidade do modelo

simplificado em descrever os dados experimentais, pretende-se avaliar estatisticamente a qualidade dos parâmetros de cinética aparente estimados, fundamental no desenvolvimento da correlação entre os mesmos e as macro-propriedades.

2) Desenvolver e consolidar metodologia para ampliação dos dados experimentais para utilização da técnica de redes neurais artificiais na identificação da correlação entre macro-propriedades e parâmetros de cinética aparente.

3) Desenvolver os modelos de redes neurais para as reações de HDS utilizando os dados ampliados e avaliar o desempenho destes modelos na predição dos parâmetros cinéticos de uma carga de validação. O conjunto de macro-propriedades foi definido baseado em características das reações relatadas na literatura, não fazendo parte do escopo deste trabalho o estudo de diferentes conjuntos de macro-propriedades.

4) Avaliar o desempenho dos parâmetros de cinética aparente estimados pelas redes neurais a partir das macro-propriedades na descrição das reações de HDS.

A tese é constituída de seis capítulos com a seguinte estrutura:

Capítulo 2: É apresentada revisão bibliográfica das principais características composicionais do óleo diesel e aspectos da sua produção, características do processo e das reações de HDT e aspectos relevantes na modelagem das reações de HDT;

Capítulo 3: São apresentadas a metodologia experimental utilizada para o levantamento de dados, a formulação das cargas e as condições operacionais empregadas. Neste capítulo também é realizada uma análise da qualidade dos dados experimentais disponíveis;

Capítulo 4: É apresentada a metodologia matemática para desenvolvimento do modelo generalizado, incluindo a descrição da metodologia de ampliação dos dados para identificação da correlação entre parâmetros cinéticos e macro-propriedades por redes neurais;

Capítulo 5: São apresentados os resultados das três fases do desenvolvimento do modelo de HDS generalizado e dos modelos de HDN.

Capítulo 6: São apresentadas as principais conclusões e as recomendações para continuidade do trabalho.

## 2 Revisão Bibliográfica

O capítulo está organizado da seguinte forma: Na Seção 2.1 serão apresentados o perfil da demanda mundial de combustíveis, ressaltando o papel do óleo diesel neste cenário, e as principais propriedades do óleo diesel exigidas por lei como requisito para sua comercialização. Na Seção 2.2 será apresentado um breve resumo da influência das propriedades do óleo diesel nas emissões. Na Seção 2.3 os principais processos de produção e tratamento de óleo diesel (com destaque para o hidrotreamento) serão apresentados, bem como as principais características composicionais das correntes originárias destes processos. Na Seção 2.4 será descrito o processo industrial de hidrotreamento. Nas Seções 2.5 e 2.6 as cinéticas das reações de hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação e as características principais dos catalisadores convencionais de HDT serão apresentadas. A Seção 2.7 tem como objetivo a apresentação dos pontos relevantes da modelagem das reações de HDS e HDN de óleo diesel. Os pontos abordados serão a caracterização físico-química do óleo diesel; características da unidade piloto para levantamento dos dados; a abordagem heterogênea; pseudo-homogênea e empírica *via* redes neurais para modelagem; e o desenvolvimento de modelos simplificados aplicáveis a diferentes cargas.

### 2.1 Demanda energética e qualidade do óleo diesel

A demanda energética mundial, principalmente de combustíveis para fins de transporte, apresentou nos últimos anos crescimento contínuo. O consumo aumentou de 70 milhões de barris/dia em 1995 para 80 milhões de barris/dia em 2005, e estimativas projetam para 2020 um consumo de 90 milhões de barris diários. Para atender a demanda, a indústria petrolífera tem ampliado e construído refinarias, aumentando a sua capacidade instalada, com uma expectativa para 2015 de acréscimo na produção mundial entre 12 e 13 milhões de barris/dia [6].

A Tabela 2.1 mostra o consumo de combustíveis na América do Sul, na América Central e mundial entre os anos de 2005 e 2009, subdividido em categorias de

derivado de petróleo. Tanto na América do Sul e Central quanto no mundo, os destilados médios como querosene e diesel representam a maior parte dos combustíveis consumidos, cerca de 4%v acima do consumo de destilados leves como a gasolina. Entre 2005 e 2008, todos os derivados citados tiveram aumento de consumo, e a retração em 2009 (exceto para os destilados leves) ocasionada pela crise financeira, tende a não se manter com a recuperação da economia mundial. Os demais combustíveis representam cerca de 30%v do total, justificando a preocupação mundial ser mais forte em relação à produção de destilados leves e médios.

**Tabela 2.1:** Evolução do consumo de combustíveis na América do Sul, na América Central e Mundial [18].

Milhares de barril/dia	2005	2006	2007	2008	2009	2009 % em relação ao total
<b>Américas do Sul e Central</b>						
Destilados Leves <sup>1</sup>	1535	1619	1714	1776	1812	32,0%
Destilados Médios <sup>2</sup>	1796	1840	1989	2041	2011	35,6%
Óleo Combustível <sup>3</sup>	719	736	793	802	791	14,0%
Outros <sup>4</sup>	997	1016	1037	1062	1040	18,4%
<b>Total</b>	5047	5210	5533	5681	5653	100,0%
<b>Mundial</b>						
Destilados Leves <sup>1</sup>	26285	26488	27011	26893	27173	32,3%
Destilados Médios <sup>2</sup>	29777	30409	30837	31091	30146	35,9%
Óleo Combustível <sup>3</sup>	9913	9661	9623	9386	8797	10,5%
Outros <sup>4</sup>	17537	17809	18147	17869	17961	21,4%
<b>Total</b>	83513	84367	85619	85239	84077	100,0%

<sup>1</sup> Gasolina de aviação e motor.

<sup>2</sup> Querosene de aviação e aquecimento, gasóleos, óleo diesel e bunker.

<sup>3</sup> Bunker e óleo cru usado diretamente como combustível.

<sup>4</sup> Gás de refinaria, gás liquefeito de petróleo, solventes, coque, lubrificantes, betume, ceras e outros produtos refinados.

No Brasil, o óleo diesel corresponde a 47%v do combustível consumido, percentual muito acima da média mundial, e mais que o dobro do consumo de gasolina (Tabela 2.2). Desta forma, grande parte dos investimentos para aumento de produção tem como objetivo fornecer ao mercado um maior volume deste derivado.

**Tabela 2.2:** Consumo de combustíveis no Brasil [19].

Ano	2009	
	10 <sup>3</sup> tep <sup>1</sup>	%
Óleo Diesel	36911	47
Óleo Combustível	5986	8
Gasolina	14722	19
Gás Liquefeito de Petróleo	7423	9
Querosene	2839	4
Outros	11035	14
<b>Total</b>	78916	100

<sup>1</sup> tonelada equivalente de petróleo

Junto com o aumento da demanda, uma forte preocupação com questões



ambientais vem pressionando o setor de refino de petróleo. Legislações mais restritivas em relação às emissões de óxido de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis e materiais particulados, têm como consequência uma legislação mais rigorosa quanto à especificação dos combustíveis. Além da necessidade de aumento de produção, é necessário que os derivados de petróleo, principalmente o óleo diesel, devido ao seu grande consumo, possuam baixos teores de contaminantes e representem um menor risco ambiental e à saúde.

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos (cicloalcanos) e aromáticos usado em motores de compressão denominados motores Ciclo Diesel. São seis os diferentes tipos de uso do óleo diesel: (1) transporte rodoviário; (2) transporte ferroviário; (3) transporte em estradas (*off-road*); (4) transporte marítimo; (5) geração de energia elétrica e (6) transporte para fins militares [20]. A especificação exigida pelos órgãos governamentais depende da utilização do óleo diesel e, de forma geral, o óleo diesel rodoviário é o que mais sofre restrições em termos de qualidade, por ser consumido em grandes centros urbanos, afetando um maior número de pessoas concentradas em um menor espaço geográfico.

No óleo diesel rodoviário ou automotivo, o enxofre e a água são atualmente as únicas propriedades controladas que expressam diretamente a concentração de um elemento ou composto químico. Em 2013, quando entrar em comercialização o óleo diesel com teor de enxofre de 10 ppmw (S10), se juntará a eles o controle de poli-aromáticos. As demais propriedades controladas são propriedades físico-químicas macroscópicas, que representam qualidades indispensáveis para o bom funcionamento do motor. A Tabela 2.3 apresenta a especificação do óleo diesel automotivo S10 conforme resolução ANP N°31, de 14.10.2009 [21].

Em relação à aparência, são especificações a cor e o aspecto geral da amostra, indicativos da presença de contaminantes. O produto deve ser límpido e sem impurezas. A coloração deve ser amarelada com possíveis variações de tons de marrons a alaranjado devido à adição do biodiesel. A determinação da cor é tanto visual quanto seguindo os procedimentos estabelecidos pelos métodos ASTM D1500 ou D6045 ou NBR14483. O procedimento consiste em comparar a coloração da amostra a uma escala de filtros óticos de valores entre 0,5 e 8,0 unidades com incrementos de 0,5 unidades [22]. A escala varia do amarelo claro (0,5) ao vermelho escuro (8,0).

O teor de biodiesel é estabelecido pela legislação podendo substituir de forma parcial ou total o diesel. O biodiesel é um produto obtido, principalmente, pela reação química de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool na presença de catalisador. Teores de até 5%v do biodiesel não exigem alterações no motor [23].

**Tabela 2.3:** Especificação ANP do óleo diesel S10 [21].

Característica	Unidade	Limite	Método ASTM
<b>Aparência</b>			
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Visual
Cor	-	obs <sup>1</sup>	Visual
Cor ASTM, máx.	-	3,0	D1500 / D6045
<b>Composição</b>			
Teor de biodiesel	%v	Conforme estabelecido pela legislação vigente	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	D2622 / D5453 / D7039 D7212 D7220
<b>Destilação</b>			
10%v recuperados, mín.	°C	180,0	D86
50%v recuperados, mín.	°C	245,0 a 295,0	D86
95%v recuperados, mín.	°C	370,0	D86
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	820 a 850	D1298 / D4052
Ponto de Fulgor, mín.	°C	38,0	D56 / D93 / D3828
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,0 a 4,5	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Variável conforme a região e estação do ano <sup>2</sup>	D6371
Número de cetano, mín., ou número de cetano derivado (NCD), mín.	- / -	48 / 48	D613 / D6890 D7170 (ambas propriedades)
Resíduo de carbono Ramsbotton no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	%m	0,25	D524
Cinzas, máx.	%m	0,01	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	D130
Água, máx.	mg/kg	200	D6304
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	
Água e sedimento, máx.	%v	0,05	D2709
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	%m	11	D5186 / D6591
Estabilidade a oxidação, máx.	mg /100mL	2,5	D2274 / D5304
Índice de neutralização, máx.	mg KOH/g	Anotar <sup>3</sup>	D974
Lubricidade, máx.	µm	obs <sup>2</sup>	obs <sup>2</sup>
Condutividade elétrica, mín.	pS/m	25	D2624 / D4308

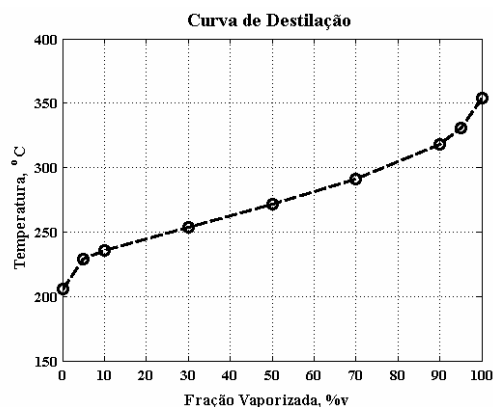
<sup>1</sup> Usualmente incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.

<sup>2</sup> Ver documento completo resolução ANP N° 31, de 14.10.2009 - DOU 15.10.2009 [21].

<sup>3</sup> Recomenda-se manter um registro dos valores encontrados para a propriedade visando o estabelecimento futuro de um valor para especificação.

Sendo uma mistura de hidrocarbonetos, o óleo diesel não vaporiza em uma temperatura específica, mas ao longo de uma faixa de temperaturas, originando uma curva de

destilação. A Figura 2.1 mostra um exemplo de curva de destilação obtida pelo método ASTM D86. A destilação é uma medida de volatilidade fortemente correlacionada à composição do óleo. Os pontos controlados no diesel S10 em 2013 serão as temperaturas de 10%v (T10%), 50%v (T50%) e 95%v (T95%) vaporizados. O controle da T10% limita a incorporação de hidrocarbonetos leves e o controle da T95% a incorporação de hidrocarbonetos pesados. A T50% também tem um caráter de restrição da presença de determinados hidrocarbonetos. A imposição de uma curva de destilação específica define, em grande parte, a distribuição de hidrocarbonetos na fração.



**Figura 2.1:** Curva de destilação típica do óleo diesel (método ASTM D86). Fonte: Banco de dados de HDT destilados médios do CENPES.

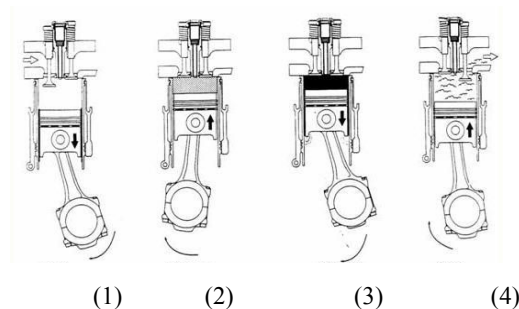
Os motores possuem uma razão entre a massa de combustível e a massa de ar fixa de projeto; a injeção de uma massa constante garante uma queima eficiente. Como a injeção é feita em volume, é necessário que a massa específica varie o menos possível para que a massa injetada flutue pouco. Por esta razão, a massa específica do diesel é regulada em uma faixa bem estreita, entre  $0,82 \text{ g/cm}^3$  e  $0,85 \text{ g/cm}^3$  na especificação homologada para o S10 [24]. A redução no valor absoluto desta propriedade, cujo valor máximo no S500 é  $0,865 \text{ g/cm}^3$  [25], busca limitar a incorporação de hidrocarbonetos pesados. Para moléculas da mesma classe de hidrocarbonetos, a massa específica aumenta com o aumento do número de carbonos. Para compostos com o mesmo número de carbonos, a massa específica aumenta na seguinte ordem: parafínicos, naftênicos e aromáticos [20].

O ponto de fulgor, segundo definição encontrada no *Guidelines for Engineering Design for Safety Process* [26] citada por Liaw *et al.* [27], é a menor temperatura na qual o combustível vaporiza em quantidade suficiente para formar uma mistura explosiva com o ar. Mede a presença de compostos leves e está relacionado à segurança no manuseio.

A viscosidade expressa a capacidade de escoamento do líquido. Um combustível deve escoar facilmente do tanque até a bomba injetora, sendo eficientemente pulverizado por ela. Durante o percurso tanque-bomba injetora, deve também proteger do desgaste partes importantes do sistema de bombeamento e injeção. A viscosidade está mais relacionada ao número de carbonos na molécula do que à sua classe; compostos naftênicos possuem, entretanto, viscosidade levemente superior a compostos parafínicos e aromáticos, considerando moléculas com mesmo número de carbonos [20].

O ponto de entupimento é definido como a maior temperatura na qual o combustível flui através de um filtro padrão quando resfriado. Indica o início da cristalização das parafinas. Um alto ponto de entupimento prejudica o escoamento do combustível e ocasiona o entupimento de filtros [28]. Como o país possui diferentes climas, a especificação do ponto de entupimento é regional.

O número de cetano e, como alternativa para o S10 o número de cetano derivado, medem a qualidade de ignição. O motor Ciclo Diesel funciona em quatro tempos, como pode ser observado na Figura 2.2 [29]: (1) abertura da válvula de admissão de ar na câmara de combustão forçando o pistão para baixo; (2) compressão do ar, elevando a pressão e a temperatura na câmara de combustão, através do deslocamento do pistão para cima; (3) injeção do combustível que, ao encontrar pressão e temperatura elevadas, inicia o processo de combustão, elevando ainda mais a pressão na câmara, empurrando o pistão novamente para baixo, transformando energia térmica em trabalho e (4) liberação do gás de combustão através da abertura da válvula de escapamento [30].



**Figura 2.2:** Funcionamento do motor Ciclo Diesel [29].

O bom funcionamento do motor depende da quase imediata ignição do combustível após a injeção. O retardo de ignição faz com que uma quantidade de combustível superior à necessária seja admitida e, quando a detonação ocorrer, a energia liberada seja

maior do que a estabelecida no projeto do motor. O pistão neste caso desce com velocidade superior à desejada e fora de sincronia com os demais pistões, podendo ocasionar danos ao motor.

O composto referência de um combustível com boa qualidade de ignição é o n-hexadecano, também chamado de cetano, com número de cetano arbitrariamente fixado em cem (100). O composto referência de um combustível com qualidade de ignição ruim é o  $\alpha$ -metil naftaleno, com número de cetano arbitrariamente definido como zero (0). Um número de cetano de 20, por exemplo, caracteriza um o combustível com qualidade de ignição igual a uma mistura de 20%v de n-hexadecano em  $\alpha$ -metil naftaleno. Parafinas normais têm alto número de cetano, que aumenta com o número de carbonos. Moléculas ramificadas com radicais alquila de cadeia curta (abaixo de quatro carbonos) têm baixo número de cetano, enquanto aquelas com radicais alquila com mais de quatro carbonos possuem alto número de cetano. O número de cetano de compostos naftênicos encontra-se na faixa entre 40 e 80. Compostos aromáticos possuem número de cetano entre 0 e 60, sendo que moléculas com três anéis aromáticos concatenados estão na primeira metade desta faixa [20]. O número de cetano é uma forte restrição à presença de aromáticos. A Tabela 2.4 mostra o número de cetano de alguns compostos aromáticos e parafínicos.

**Tabela 2.4:** Número de cetano de hidrocarbonetos [20].

<b>Hidrocarboneto</b>	<b>Classe</b>	<b>Número de Cetano</b>
n-hexadecano	parafínico	100
$\alpha$ -metilnaftaleno	aromático	0
n-propiltetralina	naftênico-aromático	8
n-butiltetralina	naftênico-aromático	18
decalina	naftênico	48

As determinações do resíduo de carbono Ramsbottom nos 10% finais da destilação, isto é, na fração mais pesada do óleo, e do teor de cinzas medem a tendência à formação de coque (composto sólido formado majoritariamente por carbono) e presença de material inorgânico, respectivamente; tanto o coque quanto materiais inorgânicos são prejudiciais ao sistema de filtros do motor [28].

A corrosividade ao cobre identifica a presença de compostos de enxofre com potencial de corrosão, principalmente de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) [31].

A presença de água cria um ambiente propício ao crescimento de colônias microbianas, que utilizam os hidrocarbonetos do óleo como alimento, gerando um material

conhecido como borra, além de ácidos orgânicos, álcoois e ésteres. A borra pode causar entupimento no sistema de injeção do motor e os demais produtos gerados podem causar corrosão [32].

A estabilidade à oxidação é prejudicada pela presença de contaminantes, sendo os principais o nitrogênio e compostos poli-aromáticos, que reagem com o oxigênio do ar formando polímeros que prejudicam o funcionamento do motor.

A lubricidade mede a capacidade do combustível de proteger (lubrificar) as partes do motor sob ação de atrito [28]. O enxofre é um agente que auxilia a lubricidade, e sua remoção piora a capacidade de lubrificação do óleo. A lubricidade pode ser corrigida por meio de aditivos, mas a necessidade de correção também depende da distribuição de hidrocarbonetos na fração, isto é, da distribuição entre parafinas, naftênicos e aromáticos. São aditivos de lubricidade os compostos com um grupo polar, que aderem às superfícies metálicas formando um filme que as protege do desgaste. Alguns exemplos de aditivos de lubricidade são ácidos graxos, ésteres e aminas alifáticas, utilizados na concentração de 10-50 ppm (ácidos graxos) e 50-250 ppm (ésteres) [20]. Sendo um éster, o biodiesel contribui para aumentar a lubricidade.

Uma análise completa da especificação, não só do óleo diesel S10, mas também dos outros tipos, deixa claro que, apesar de não determinar explicitamente a distribuição de hidrocarbonetos, a exigência dos limites de propriedades restringe a composição química do combustível.

## **2.2 Influência da composição do óleo diesel nas emissões**

Entre os possíveis contaminantes existentes no óleo diesel, o enxofre é o que mais influencia as emissões pela formação de materiais particulados e  $SO_x$ . Estudos mostram que a emissão de  $SO_x$  é diretamente proporcional ao teor de enxofre, o mesmo ocorrendo com a emissão de materiais particulados. De acordo com a agência de proteção ambiental americana EPA (*Environmental Protection Agency*), aproximadamente 2% do enxofre no óleo diesel é convertido diretamente em materiais particulados [33].

Lim *et al.* [34] realizaram um estudo visando ampliar a análise da influência das propriedades do óleo diesel nas emissões de compostos químicos elementares utilizando

doze veículos pesados (ônibus) operando em três modos de direção, 25%, 50% e 100% da potência. Foram avaliados dois tipos de óleo diesel, cujas propriedades estão apresentadas na Tabela 2.5. O estudo constatou a alta correlação entre teor de enxofre e emissão de compostos químicos elementares. Ressalta-se que, em qualquer estudo de influência de propriedades em uma determinada característica do motor, sejam emissões, eficiência, etc, é desejável que apenas uma propriedade seja alterada por vez, evitando interferências cruzadas e permitindo que uma análise direta do efeito da propriedade possa ser realizada. Na maioria dos estudos publicados, a avaliação é feita utilizando-se combustíveis diferentes, onde mais de uma propriedade é alterada, sendo um exemplo os dois óleos apresentados na Tabela 2.5. É muito difícil alterar apenas uma propriedade devido à alta correlação entre elas. Desta forma, técnicas de análise multivariada são empregadas para interpretação dos dados obtidos.

**Tabela 2.5:** Propriedades dos óleos diesel [34].

<b>Propriedade</b>	<b>Diesel A</b>	<b>Diesel B</b>	<b>Método Experimental</b>
Teor de enxofre máximo, ppmw	500	50	ASTM D4294
Densidade 15°C, g/mL	0,85	0,84	ASTM D4052
T95%v recuperados, °C	371	350	ASTM D86
Ponto de Fulgor, °C	61,5	62,5	ASTM D93
Viscosidade cinemática a 4°C	2,0-4,5	2,0-4,5	ASTM D445

Em continuação ao estudo [34], os mesmos autores avaliaram a emissão de hidrocarbonetos poli-aromáticos (PAH) em veículos pesados, utilizando os mesmos combustíveis da Tabela 2.5 [35]. Foi constatado que os poli-aromáticos predominantes na queima de ambos os combustíveis são idênticos: naftalenos, acenafteno, acenaftaleno, antraceno, fenantreno, fluoreno, fluorantreno e pireno. Porém, o óleo com menor concentração de enxofre tende a ter emissões de PAH até 91% menores que o combustível com maior concentração de enxofre.

A redução de emissões não depende apenas da qualidade do combustível, mas também da eficiência do motor. Veículos antigos tendem a contribuir mais para emissões por regulagem inadequada e/ou por utilizarem tecnologias não desenvolvidas para abatimento de gases poluentes. Nelson *et al.* [36] realizaram testes com doze veículos com ano de fabricação entre 1986 e 1998 e seis diferentes tipos de óleo diesel, com teor de enxofre variando entre 24 e 1700 ppmw e teor de aromáticos totais variando de 7,7 a 33,0%*m*. O estudo indicou que: (1) em relação ao tipo de veículo, as emissões de compostos orgânicos voláteis e PAHs possuem pouca variabilidade quando comparadas com as emissões de aldeídos e PAHs com maiores

cadeias; (2) a variabilidade significativa na emissão de aldeídos sugere alta dependência com as condições de operação do motor; e (3) em relação à qualidade do combustível, os resultados mostraram que os combustíveis com menor concentração de aromáticos não apresentam diferenças significativas em relação aos combustíveis com maiores concentrações de aromáticos no que se refere às emissões de compostos orgânicos voláteis e aldeídos; a diferença, entretanto, se torna significativa em relação aos PAHs.

Stanislaus *et al.* [33] relataram as conclusões do estudo da influência de número de cetano, massa específica, temperatura de destilação e teor de aromáticos nas emissões em veículos leves realizado pelo *European Programs on Emissions, Fuels and Engine Technologies* (EPEFE). As faixas de variação consideradas foram, para o número de cetano entre 50 e 58, para a massa específica entre 0,828 g/cm<sup>3</sup> e 0,855 g/cm<sup>3</sup>, para a T95 entre 326°C e 371°C e para o teor de aromático entre 1%<sub>m</sub> e 8%<sub>m</sub>. Nas faixas de variações das propriedades consideradas foi observado que as alterações nas propriedades têm um pequeno efeito nas emissões de NO<sub>x</sub> e materiais particulados.

A não determinação da correlação direta de outras propriedades, além do enxofre com as emissões, faz com que este seja o principal contaminante controlado, sendo até mesmo utilizado como sinônimo da qualidade do combustível, como por exemplo, o diesel S10 já citado. Mas, à medida em que o enxofre for removido, a contribuição de outras propriedades tende a se tornar mais relevante, com expectativa que as mesmas também venham a sofrer restrições.

### 2.3 Produção de óleo diesel

Os processos presentes em uma refinaria podem ser divididos em físicos e químicos. Os processos físicos são os processos de separação, como destilação, absorção, etc. Processos químicos se destinam a alterar quimicamente a composição do petróleo ou de suas frações (ou correntes) como, por exemplo, os processos de conversão e de tratamento. Processos de conversão transformam compostos com alta massa molar em compostos com menor massa molar e maior valor agregado, e processos de tratamento têm como objetivo a remoção de contaminantes por meio de reação química, adequando a corrente ao seu uso. O conjunto de processos de uma refinaria constitui o que se denomina de esquema de refino.



O esquema de refino depende do objetivo da unidade operacional e da qualidade do petróleo processado. Se o objetivo for a maximização de gasolina, os processos mais promissores para produção deste derivado, como o craqueamento catalítico fluido (FCC), possuirão grande relevância. Porém, se o objetivo for a maximização de destilados médios (querosene e óleo diesel), o coqueamento retardado (CR) será de maior importância. Neste contexto, a Figura 2.3 apresenta um fluxograma simplificado de um dos possíveis esquemas de refino. Apenas os principais processos de separação, conversão e tratamento para produção de óleo diesel e gasolina automotiva foram incluídos, sendo omitidos quaisquer outros produtos.

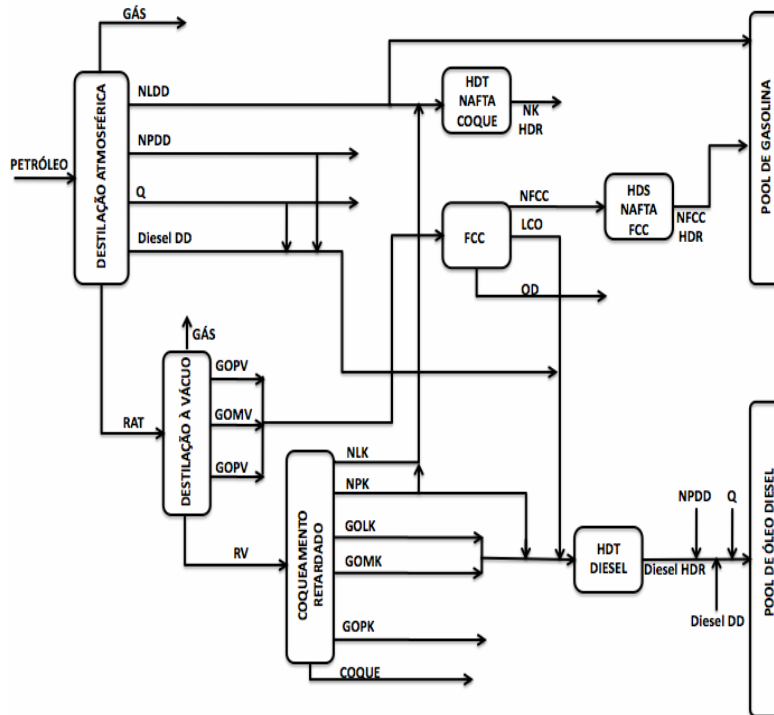


Figura 2.3: Esquema de refino típico para a produção de óleo diesel.

O óleo diesel comercializado é produzido a partir da mistura de correntes provenientes de vários processos. Cada corrente possui um perfil composicional específico, que impactará as propriedades físico-químicas do produto final. Observa-se na Figura 2.3 que as principais correntes utilizadas para produção do diesel são:

- 1) do processo de destilação atmosférica: diesel de destilação direta (diesel DD), também chamado de gasóleo de destilação direta, querosene (Q) e nafta pesada de

destilação direta (NPDD).

2) do processo de FCC: óleo leve de reciclo (LCO, do inglês *light cycle oil*).

3) do processo de CR: gasóleo leve de coque (GOLK) e gasóleo médio de coque (GOMK) .

No Brasil, atualmente, apenas parte destas correntes passa pela unidade de hidrogenação catalítica (hidrotratamento) onde, por meio da reação com hidrogênio e na presença de um catalisador, os contaminantes são removidos e parte é adicionada ao óleo diesel sem tratamento. Esta configuração só é possível enquanto a legislação não for muito restritiva em relação às propriedades do óleo. À medida que a legislação se torne mais rigorosa, todas as correntes necessitarão de algum tipo de tratamento.

Uma breve descrição dos processos de destilação atmosférica e destilação a vácuo, do craqueamento catalítico fluido e do coqueamento retardado será feita nas próximas três subseções para auxiliar a compreensão do impacto destas correntes nas propriedades do óleo diesel.

### **2.3.1 Processos de destilação atmosférica e de destilação a vácuo**

A destilação atmosférica é um dos primeiros processos ao qual o petróleo é submetido, sendo estritamente físico, e tem como objetivo a separação dos hidrocarbonetos de acordo com o ponto de ebulição. As correntes típicas geradas na unidade, classificadas conforme o ponto de ebulição, são o gás liquefeito de petróleo, as naftas leve e pesada, o querosene, o diesel (ou gasóleo) leve e pesado, lubrificantes e o resíduo atmosférico (RAT). A Tabela 2.6 mostra a faixa de destilação e a composição, em termos de número de átomos de carbono, de cada uma destas correntes [37]. É importante ressaltar que a faixa de destilação dos produtos intermediários não é fixa, ainda que a do óleo diesel esteja rigorosamente especificada pela legislação. Como o produto final é obtido através de formulação, há uma flexibilidade nas propriedades das correntes que entrarão em sua composição.

As condições operacionais, principalmente o perfil de temperatura ao longo da coluna bem como a origem do petróleo processado influenciam as características das correntes destiladas e o rendimento. A Tabela 2.7 mostra os rendimentos de petróleos diferentes

calculados a partir da curva de destilação [20]. O petróleo Maya tem rendimento de destilados médios cerca de 11%v menor do que o Árabe leve e Brent. Isso lhe confere menor valor comercial, uma vez que processos de conversão, com alto custo de implantação e operação, são necessários para aumento de rendimento de destilados médios.

**Tabela 2.6:** Faixa de destilação típica das correntes de petróleo provenientes da unidade de destilação atmosférica [37].

<b>Corrente</b>	<b>Faixa de destilação, °C</b>	<b>Composição química aproximada</b>
Gás residual	<40	C-C <sub>2</sub>
GLP	<40	C-C <sub>4</sub>
Nafta	20-220	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>
Querosene	150-300	C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>
Gasóleo leve	235-305	C <sub>13</sub> -C <sub>17</sub>
Gasóleo pesado	305-400	C <sub>18</sub> -C <sub>25</sub>
Lubrificantes	400-510	C <sub>26</sub> -C <sub>38</sub>
Resíduos	>510	>C <sub>38</sub>

**Tabela 2.7:** Rendimentos de destilados em função da origem do petróleo processado [20].

	<b>Árabe leve</b>	<b>Brent</b>	<b>Maya</b>
Gases	0,7	2,1	1,0
Nafta	17,8	17,8	11,7
Destilados Médios	33,1	35,5	23,1
Resíduo	48,4	44,6	64,2

O limite máximo de temperatura que pode ser empregado no fundo da torre de destilação atmosférica é determinado pela temperatura de degradação do óleo. Temperaturas acima do limite de degradação favorecem o craqueamento dos hidrocarbonetos, produzindo compostos leves e de baixo valor agregado. A inviabilidade de realizar a separação por aumento da temperatura leva ao emprego de torres de destilação que, operando sob regime de vácuo, são capazes de separar as frações mais pesadas do petróleo em temperaturas inferiores à temperatura de degradação do óleo. As correntes provenientes da destilação a vácuo são denominadas de gasóleos de vácuo (com essa classificação subdividida em gasóleo leve de vácuo, gasóleo médio de vácuo e gasóleo pesado de vácuo) e resíduo de vácuo. A Tabela 2.8 mostra as propriedades típicas de algumas correntes provenientes das destilações atmosférica e a vácuo.

A comparação entre a especificação atual do diesel S500 e S50 (Tabela 2.9) evidencia que nenhuma das correntes provenientes da destilação atmosférica ou da destilação a vácuo pode ser classificada como diesel. Em termos de curva de destilação, apenas o Diesel DD poderia ser considerado como óleo diesel, ainda que dependente de adequações em sua

qualidade

**Tabela 2.8:** Propriedades de correntes provenientes da destilação atmosférica e a vácuo.

Propriedades	Nafta DD [38]	Querosene [38]	Diesel DD [13]	Gasóleo de Vácuo [39]	Resíduo Atmosférico [38]
Densidade a 15°C, g/cm <sup>3</sup>	---	---	0,8575	0,9221	---
Peso Molecular	---	---	232,6	441,9	---
Conc. de enxofre total, ppmw	100-500	1000-3000	11000	20090	25000 -5000
Conc. de nitrogênio total, ppmw	0,001	0,01	120	1284	0,2-0,5
Conc. de aromáticos totais, %m	~10	---	37,4	41,9	~65
Faixa de Destilação, °C	40-180	180-230	164 - 370	267 - 588	345+

Comparando correntes com faixas de destilação diferentes e de mesma origem, a concentração de contaminantes e hidrocarbonetos de alta massa molar tende a aumentar com a faixa de destilação. A comparação entre correntes de petróleos diferentes com mesma faixa de destilação não é óbvia, uma vez que a origem é fundamental para definição do perfil composicional.

**Tabela 2.9:** Especificação diesel S500 e S50 [40].

Propriedade	Unidade	S500		S50	
		Limite Mínimo	Limite Máximo	Limite Mínimo	Limite Máximo
Densidade 20/4		0,8200	0,8650	0,8200	0,8500
Teor de enxofre	ppm	---	500	---	50
T85% (D-86)	°C	---	360	---	---
T90% (D-86)	°C	---	---	---	360

### 2.3.2 Processos de conversão: craqueamento catalítico fluido e coqueamento retardado

A carga do processo de FCC é o gasóleo da destilação a vácuo ou resíduo da destilação atmosférica (RAT). As propriedades de um gasóleo de vácuo típico estão na Tabela 2.10. A faixa de destilação é elevada, indicando a presença de hidrocarbonetos com alta massa molar.

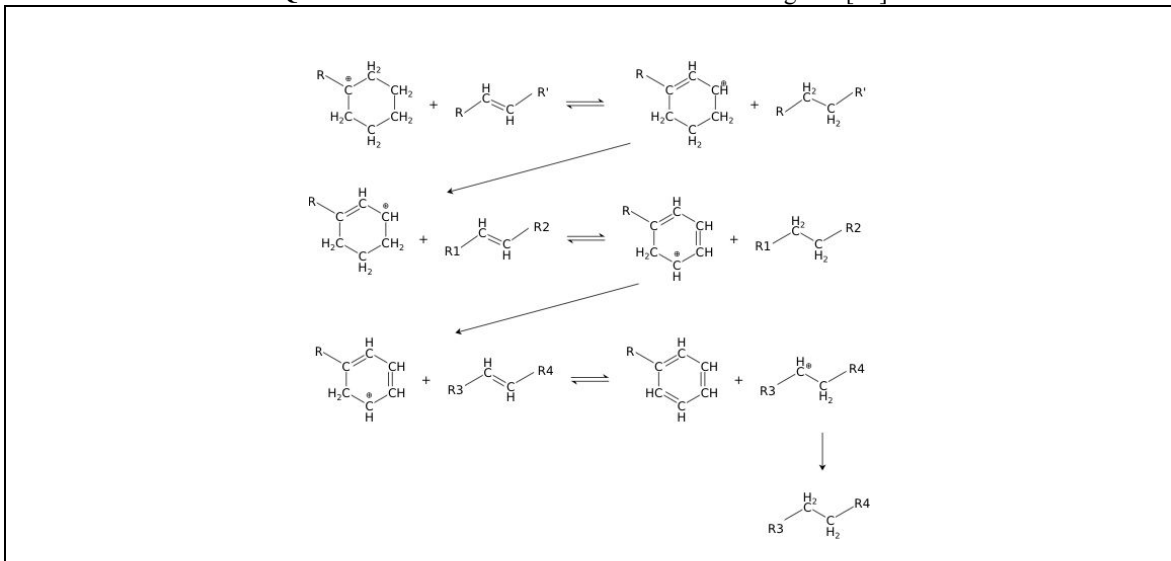
**Tabela 2.10:** Propriedades típicas do gasóleo de vácuo [41].

Propriedades	Valor
°API	22,9
Densidade a 20°C	0,912
Concentração de enxofre total, ppmw	28400
Concentração de nitrogênio total, ppmw	1353
Concentração de aromáticos total, %m	51,6

As reações de FCC ocorrem via carbocátion, especificamente denominados íons carbônio, formados pelo catalisador. Os seguintes mecanismos estão presentes durante o processo: (1) cisão beta; (2) isomerização; (3) desalquilação; (4) ciclização; (5) transferência de hidrogênio e (6) condensação. A transferência de hidrogênio (Quadro 2.1) ocorre com grande frequência, e é responsável pela grande concentração de aromáticos no produto do FCC [42].

Os principais produtos do processo são: gás combustível, gás liquefeito de petróleo, nafta de craqueamento, LCO e óleo decantado (OD). A Tabela 2.11 mostra algumas propriedades físico-químicas da nafta, do LCO e do OD e seus respectivos valores. Nota-se que o LCO possui faixa de destilação de óleo diesel, tornando-o potencial candidato a entrar na composição deste derivado. Porém, a alta densidade e o alto teor de aromáticos fazem com que seja necessário tratamento para sua adequação, e limitam severamente a quantidade de LCO que pode ser incorporada ao óleo diesel.

**Quadro 2.1:** Mecanismo de transferência de hidrogênio [42].



**Tabela 2.11** Propriedades típicas das correntes provenientes do FCC [42].

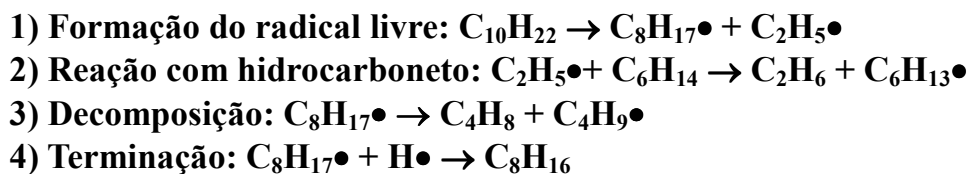
	<b>Nafta</b>	<b>LCO</b>	<b>Óleo decantado</b>
Densidade a 20°C	0,7500	0,9600	1,08
Concentração de enxofre total, ppmw	1000	5000-18000	10000-35000
Concentração de olefinas, %m	45,6	ND	ND
Concentração de aromáticos totais, %m	24,2	70-80	ND
PIE-ASTM D86, °C	34	210	380
T50%-ASTM D86, °C	101	292	422
PFE-ASTM D86, °C	220	386	500

ND: não disponível

A carga do processo de coqueamento retardado é o resíduo de vácuo ou o resíduo atmosférico, ambos com faixa de destilação elevada. O coqueamento retardado, analogamente ao FCC, é um processo de conversão, porém térmico, e as reações envolvidas são distintas. Enquanto no FCC as reações ocorrem via carbocátion, no CR as reações ocorrem via radical livre [43]. O Quadro 2.2 mostra o craqueamento térmico do decano. Após a formação do radical livre (etapa 1), o mesmo pode combinar-se com uma molécula de hidrocarboneto (etapa 2) ou se decompor formando moléculas menores (etapa 3). O término da reação ocorre quando o radical livre combina-se com o radical livre do hidrogênio (etapa 4).

Os principais produtos gerados são as naftas leve e pesada, os gasóleos leve, médio e pesado e o coque (produto sólido). Comparando o gasóleo leve de coque e o LCO típicos, as principais diferenças são o alto teor de aromáticos no LCO, formados através do mecanismo de transferência de hidrogênio, e o elevado teor de nitrogênio e olefinas das frações provenientes do processo de CR como mostra a Tabela 2.12.

**Quadro 2.2:** Reações de craqueamento térmico do decano [43].



Os principais produtos gerados são as naftas leve e pesada, os gasóleos leve, médio e pesado e o coque (produto sólido). Comparando o gasóleo leve de coque e o LCO típicos, as principais diferenças são o alto teor de aromáticos no LCO, formados através do mecanismo de transferência de hidrogênio, e o elevado teor de nitrogênio e olefinas das frações provenientes do processo de CR como mostra a Tabela 2.12.

**Tabela 2.12:** Propriedades típicas das correntes provenientes de processos de conversão.

Propriedades	LCO [44]	GOLK [38]
Concentração de enxofre total, %m	3,5	0,5-1,5
Concentração de nitrogênio total, %m	0,1	0,08-2,0
Concentração de aromáticos totais, %m	72	30-50
Faixa de Destilação, °C	180-360	180-360

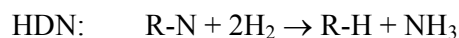
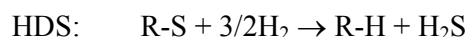
### 2.3.3 Processo de hidrotratamento

A hidrogenação catalítica é o processo-chave para a adequação da demanda/qualidade de combustíveis, por suas características de flexibilidade e robustez [6]. O processo pode ser subdividido em: Hidrotratamento (HDT), onde os contaminantes ou compostos indesejáveis como aromáticos são removidos do óleo ou convertidos em compostos menos prejudiciais, e o hidrocraqueamento (HCC), onde hidrocarbonetos com alta massa molar são convertidos em moléculas de menor massa molar [45].

Os principais contaminantes do óleo diesel são o enxofre, nitrogênio e os aromáticos, sendo as reações de remoção destes compostos por meio de hidrogenação denominadas de hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodesaromatização (HDA).

A carga do processo de HDT para produção de óleo diesel é uma mistura das correntes denominadas destilados médios, uma vez que a faixa de destilação está situada na porção intermediária da faixa de destilação do petróleo. As principais frações processadas são os gasóleos da destilação atmosférica, os gasóleos do coqueamento retardado e o LCO.

O processo se caracteriza pela reação de hidrocarbonetos, com ou sem heteroátomos, realizada a elevadas temperaturas e pressões, com hidrogênio na presença de um catalisador. As reações de HDS, HDN e HDA podem ser genericamente representadas por:



As principais variáveis do processo são:

1) Temperatura de reação: As reações de HDS e HDN são favorecidas pelo aumento de temperatura. Devido ao caráter reversível das reações de HDA, as temperaturas possuem um limite, que separa a passagem do regime cinético para o regime de equilíbrio termodinâmico. A uma determinada pressão, o aumento de temperatura favorece o HDA até que se atinja o equilíbrio; a partir deste ponto qualquer aumento na temperatura favorece a reação inversa de desidrogenação [45]. A temperatura de reação mínima do processo é

determinada pela atividade do catalisador e a máxima por limitações metalúrgicas, desativação catalítica e a reversibilidade das reações de HDA. O desejável é que a temperatura de operação seja a mais baixa possível, uma vez que a desativação do catalisador é acelerada a altas temperaturas, reduzindo seu tempo de vida [46].

2) Pressão parcial de hidrogênio: O HDS, HDN e o HDA são favorecidos pelo aumento da pressão; em especial o HDA, por ser reversível. Devido à baixa solubilidade do hidrogênio no líquido, as pressões empregadas no processo de HDT são elevadas. As altas pressões também ajudam a reduzir a formação de coque, minimizando, portanto, a desativação do catalisador [46].

3) Tempo de residência: O tempo de residência é expresso pela velocidade espacial volumétrica (LHSV - *Liquid Hourly Spatial Velocity*) ou mássica (WHSV - *Weighted Hourly Spatial Velocity*). A LHSV é calculada pela razão entre a vazão volumétrica de carga e o volume de catalisador e a WHSV é calculada pela razão entre a vazão mássica de carga e a massa de catalisador. Quanto menor a LHSV mais severo é o hidrotratamento. Para se atingir altas conversões de remoção de contaminantes são necessárias baixas LHSVs [46], conseguidas através da utilização de grandes volumes de catalisadores. A alteração da vazão não é desejável, uma vez que é necessário garantir uma produção compatível com a demanda.

4) Carga processada: As condições operacionais são severamente afetadas por concentração e tipo de contaminante a ser removido. Quanto menos reativo for o composto, maior será a severidade necessária; no caso do HDT, altas temperaturas, altas pressões e baixas LHSV's.

A Tabela 2.13 mostra o efeito de temperatura, pressão parcial de hidrogênio, LHSV e qualidade da carga processada nas reações de HDS, HDN e HDA. A carga A foi tomada como referência, bem como as condições operacionais do seu primeiro teste de hidrogenação. As propriedades densidade, concentração de enxofre total, concentração de nitrogênio total e ponto final de ebulição da carga de referência são representadas pelas siglas D, S, N e PFE, respectivamente, enquanto as condições operacionais temperatura de reação, pressão e tempo de residência são representadas por T, P e LHSV, respectivamente.

A conversão de compostos sulfurados com a carga A só foi afetada pela variação na temperatura. Apesar da redução ter sido apenas de 0,4%, em valores absolutos representou um acréscimo de 21 ppmw de enxofre no produto hidrogenado, e poderia significar a não especificação de óleo diesel S10. A conversão de compostos nitrogenados foi



afetada pela diminuição da temperatura e pela diminuição da LHSV; porém, o efeito da LHSV foi o inverso do esperado, fato atribuído a erros analíticos. A conversão de aromáticos respondeu às variações das três variáveis operacionais.

Em relação à qualidade da carga, a carga B, que possui concentração de contaminantes maior do que a carga A, nas mesmas condições operacionais, apresenta conversão significativamente menor nas três reações consideradas.

A Tabela 2.13 também é informativa dos níveis de conversão dos processos de HDT de óleo diesel de alta severidade. O enxofre apresenta conversões quase sempre acima de 99%, enquanto os aromáticos apresentam conversões menores.

**Tabela 2.13:** Efeito da temperatura, pressão parcial de H<sub>2</sub>, LHSV e carga nas reações de HDS, HDN e HDA.

	Carga A		Carga B		
Propriedades					
Densidade a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	D				D + 0,007
Conc. de enxofre total, ppmw	S				S + 370
Conc. de nitrogênio total, ppmw	N				N+798
Conc. de aromáticos totais, %m	A				A + 5,9
T85% da destilação D86, °C	PFE				PFE + 54,9
Condições Operacionais					
Temperatura de reação, °C	T	T-20	T	T	T
Pressão parcial de H <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup>	P	P	P	P-30	P
LHSV, h <sup>-1</sup>	LHSV	LHSV	LHSV-1	LHSV	LHSV
Conversões					
HDS, %m	99,9	99,5	99,9	99,9	99,1
HDN, %m	99,9	98,5	99,7	98,9	87,5
HDA, %m	56,3	35,0	85,4	32,8	35,2

Fonte: Banco de dados de hidrotreatamento de destilados médios do CENPES.

As condições operacionais típicas do processo de HDT de destilados médios estão na Tabela 2.14.

**Tabela 2.14:** Condições operacionais típicas do processo de HDT de óleo diesel.

Carga	Faixa de destilação °C	Origem	Objetivo	Pressão Parcial de H <sub>2</sub> , bar	Razão H <sub>2</sub> /óleo NL/L	LHSV h <sup>-1</sup>	T °C
Gasóleo Leve	150-375	Destilação	HDS	20-40	80-120	3,0-6,0	320-380
		FCC	HDT	50-100	300-700	0,5-2,0	360-400
		CR	HDT	20-60	150-500	1,0-4,0	340-380
Gasóleo Pesado	250-375	Destilação	HDS	15-25	150-250	2,0-4,0	340-400
		FCC	HDT	50-100	300-700	0,5-1,0	360-400
		CR	HDT	20-60	150-500	1,0-2,0	340-480

Fonte: Banco de dados de hidrotreatamento de destilados médios do CENPES.

As condições operacionais são dependentes, além da qualidade da carga, do objetivo do processo. Em situações onde somente a remoção de enxofre é necessária, a

pressão empregada pode ser consideravelmente mais baixa em comparação a situações onde é necessário remover nitrogênio e aromáticos. Isto ocorre devido às características das reações (detalhadas na Subseção 2.5). As razões  $H_2$ /óleo são elevadas, considerando que, em média, há um consumo de hidrogênio de 100 NL (normal litro) de  $H_2$  por litro de carga processada.

## 2.4 Unidade industrial de hidrotratamento de destilados médios

A Figura 2.4 apresenta um fluxograma simplificado de uma unidade industrial de hidrotratamento de destilados médios. As várias correntes que compõem a carga do HDT são misturadas e recebem a adição de hidrogênio na entrada da bateria de pré-aquecimento, representada na Figura 2.4 apenas por um trocador de calor. Na realidade a bateria de pré-aquecimento é uma sequência de trocadores de calor, onde a mistura hidrogênio-hidrocarbonetos tem a sua temperatura elevada pelo calor recebido do efluente do reator. As reações de HDT são exotérmicas e, como o reator opera no modo adiabático, há uma diferença de aproximadamente 20°C entre a entrada e a saída do reator. Após a bateria de pré-aquecimento, a carga atinge a temperatura de reação no forno. A mistura hidrogênio-hidrocarbonetos segue para o reator de hidrogenação catalítica. Os reatores de HDT são de leito fixo gotejante e operando, na maioria dos casos, em fluxo co-corrente, com a carga entrando pelo topo. O controle da temperatura é feito através da injeção de uma corrente rica em hidrogênio (quench) com baixa temperatura (não mostrada na Fig. 2.4), que também repõem hidrogênio consumido. Esta injeção é feita no ponto onde, de projeto, se estimou a elevação de temperatura axial em 20°C, e marca o fim de um leito catalítico.

O efluente do reator é uma mistura bifásica (gás-líquido) de hidrocarbonetos, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), amônia ( $NH_3$ ) e, em menor concentração, nitrogênio ( $N_2$ ) e água. A separação das fases é feita em duas etapas, a primeira ocorre em um separador de alta pressão, onde é separado principalmente o hidrogênio em excesso, com traços de  $H_2S$ ,  $NH_3$  e hidrocarbonetos leves. A fase gasosa proveniente do separador de alta pressão é reciclada, após passar por tratamento para remoção de  $H_2S$  (absorção com dietilamina -DEA), pois é rica em hidrogênio, uma vez que é desejado operar com razões hidrogênio/óleo bem superiores ao consumo químico das reações. A fase líquida é enviada para uma torre de

retificação com vapor de água para remoção de gases leves que estejam dissolvidos, dentre eles o H<sub>2</sub>S. A água presente no óleo, absorvida durante a retificação, é eliminada em uma torre secadora (não apresentada no fluxograma). O efluente da torre secadora é o produto final da unidade de hidrotreatamento.

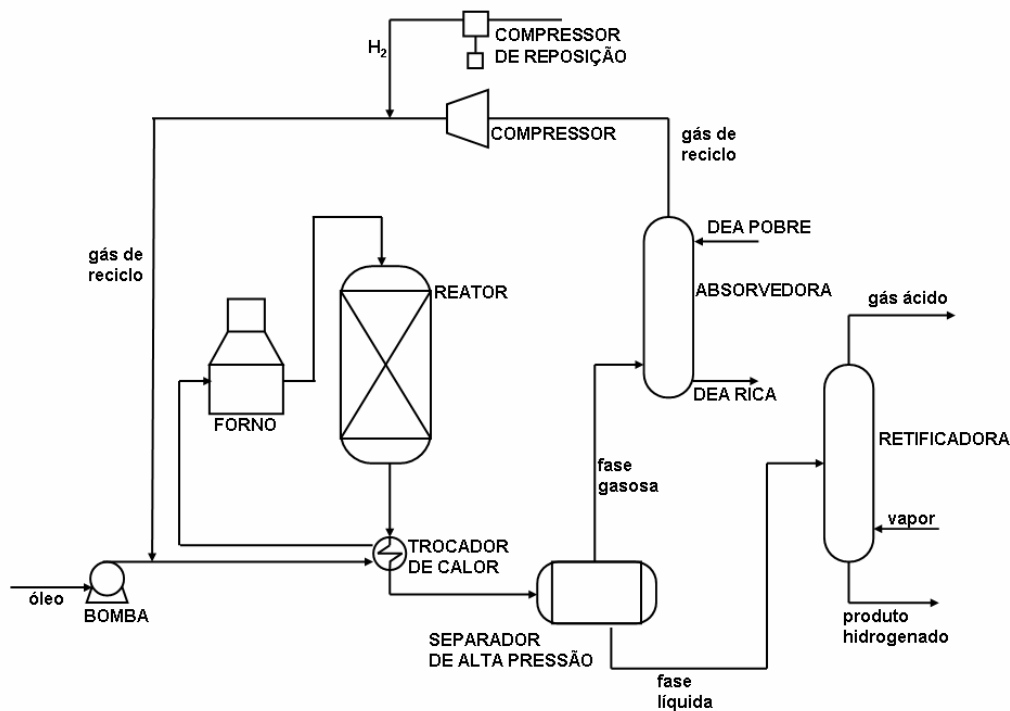


Figura 2.4: Fluxograma simplificado de uma unidade industrial de hidrotreatamento de destilados médios.

## 2.5 Cinética das reações de hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação

Esta Subseção está organizada da seguinte forma. Nas Subseções 2.5.1 e 2.5.2 serão apresentadas as principais características das reações de HDS e HDN respectivamente. Os assuntos abordados serão os mecanismos de reação, agentes inibidores e equações cinéticas utilizadas para descrição da reação. Na Subseção 2.5.3 será apresentada algumas características dos catalisadores convencionais de hidrotreatamento.

### 2.5.1 Hidrodessulfurização

Os organossulfurados presentes em destilados médios compreendem uma grande variedade de compostos, e incluem desde moléculas relativamente simples, como mercaptans e tiofenos, até as mais complexas, como os dibenzotiofenos (DBT) e os dibenzotiofenos substituídos. A cinética das reações de hidrogenação é específica de cada organossulfurado, e não há um consenso sobre os mecanismos envolvidos. É conhecido, entretanto, que a concentração relativa de compostos como o DBT e DBT alquil-substituídos aumenta significativamente à medida que a conversão de enxofre aumenta, indicando serem estes os compostos menos reativos nas condições operacionais convencionais [47]. Deste modo, a cinética dos DBT e DBT substituídos é determinante para o desempenho de processos de HDS profundo, sendo elas as moléculas mais utilizadas em estudos de reatividade.

O Quadro 2.3 mostra as estruturas químicas do benzotiofeno e dibenzotiofeno e os mecanismos de reações de hidrogenação propostos [48]. As reações de HDS são irreversíveis, exotérmicas e ocorrem por dois mecanismos. No primeiro, o enxofre é removido diretamente da molécula através da quebra das ligações carbono-enxofre (hidrogenólise). Este mecanismo é denominado dessulfurização direta. No segundo, o anel aromático é previamente hidrogenado, em um mecanismo denominado hidrogenação, seguindo-se a remoção do enxofre por hidrogenólise [49,50]. O predomínio de um determinado mecanismo depende da natureza da molécula, das condições operacionais e do tipo de catalisador.

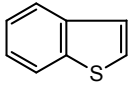
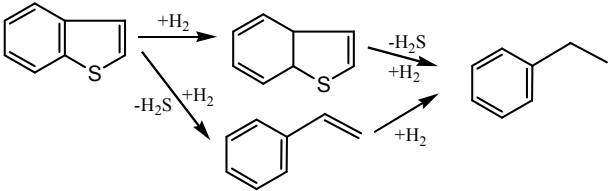
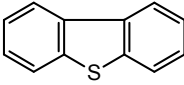
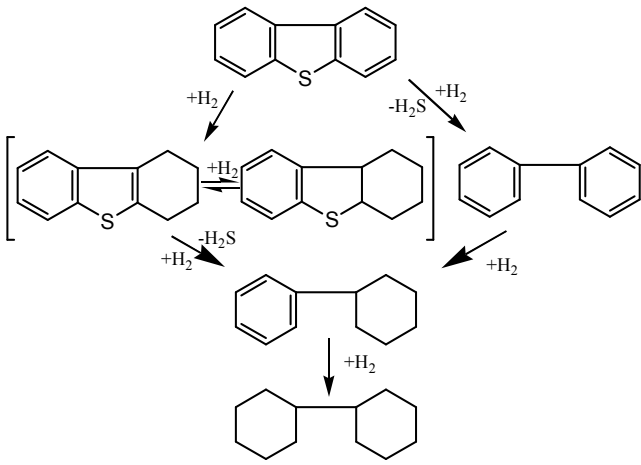
Os catalisadores convencionais de hidrotratamento são sulfetos de cobalto-molibdênio e sulfetos de níquel-molibdênio suportado em alumina ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente). Nos catalisadores de CoMo predomina o mecanismo de dessulfurização direta (DDS - *Direct DeSulfurization*) e nos catalisadores de NiMo predomina o mecanismo de hidrogenação (HYD - *HYDrogenation*) [48].

Andari *et al.* [51] compararam a reatividade de hidrogenação de compostos dibenzotiofênicos metil-substituídos presentes no gasóleo atmosférico utilizando reatores de leito fixo estabelecendo a ordem de reatividade a seguir:

DBT > 3-metil-DBT > 2,7-dimetil-DBT > 2,8-dimetil-DBT ~ 4-metil-DBT > 4,8-dimetil-DBT > 4,6-dimetil-DBT ~ 1,4,6-trimetil-DBT = 2,4,6-trimetil-DBT.

A reatividade foi determinada através da utilização de modelo cinético de lei de potências de pseudo-primeira ordem. A baixa reatividade dos compostos substituídos foi confirmada, sendo que especial atenção deve ser dada ao 4,6-dimetil-DBT (4,6 DMDBT), pois é uma das moléculas de mais difícil remoção. A baixa reatividade do 4,6 DMDBT se deve ao difícil acesso ao átomo de enxofre, devido à presença dos grupamentos metílicos nas posições 4 e 6, isto é, ao impedimento estérico. Segundo Landau [52], para remoção do átomo de enxofre, o 4,6 DMDBT deve primeiro sofrer hidrogenação do anel aromático, o que mudará sua conformação espacial, facilitando o acesso ao heteroátomo.

**Quadro 2.3:** Estruturas químicas do benzotiofeno e dibenzotiofeno e mecanismos de reação [48].

Composto organossulfurado	Estrutura Química	Mecanismo de reação <sup>1</sup>
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		

<sup>1</sup> Mecanismo de reação do benzotiofeno e dibenzotiofeno é similar a seus correspondentes substituídos.

Gates e Topsoe [53] estudaram a influência de diferentes tipos de solventes durante a hidrogenação de compostos dibenzotiofênicos metil-substituídos em experimentos com n-hexadecano e o óleo neutro de carvão (este possui alta concentração de poli-aromáticos e compostos oxigenados polares). A análise das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (Tabela 2.15) mostra que compostos alquil-substituídos possuem menor reatividade, este comportamento foi observado com ambos os solventes. A reatividade do dibenzotiofeno sofreu redução drástica quando os radicais metílicos na posição 4 e 6 estavam presentes, em concordância com os trabalhos de Farag [47] e Andari *et al.* [51]. O dibenzotiofeno apresentou reatividade menor com o óleo neutro de carvão do que com o n-hexadecano, mesmo em condições operacionais mais severas. O efeito do solvente foi atribuído à adsorção das moléculas do mesmo no sítio ativo do catalisador, competindo com a molécula do organossulfurado. Desta forma, testes com compostos-modelo em solução de hidrocarbonetos neutros, apesar de largamente empregados, não são suficientes para representação do HDS de cargas reais, uma vez que estas são uma mistura complexa de compostos que competem pelo sítio ativo do catalisador.

**Tabela 2.15:** Reatividade de compostos metil-substituídos [53].

Reagente/Solvente	T, °C	Constante cinética de pseudo-primeira ordem, (L/g <sub>cat</sub> s)
Dibenzotiofeno/n-hexadecano	300	$7,38 \times 10^{-5}$
Dibenzotiofeno/óleo neutro	355	$5,8 \times 10^{-5}$
2,8 dimetil dibenzotiofeno/n-hexadecano	300	$6,72 \times 10^{-5}$
3,7 dimetil dibenzotiofeno/n-hexadecano	300	$3,53 \times 10^{-5}$
4,6 dimetil dibenzotiofeno/n-hexadecano	300	$4,92 \times 10^{-6}$
4 metil dibenzotiofeno/n-hexadecano	300	$6,64 \times 10^{-6}$
4 metil dibenzotiofeno/óleo neutro	355	$1,18 \times 10^{-5}$

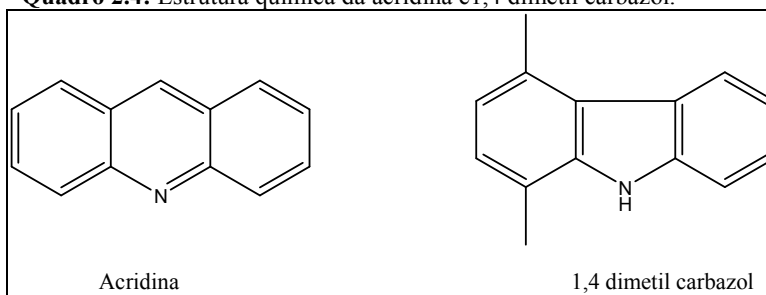
Condições de reação: reator contínuo, reagentes em fase líquida com H<sub>2</sub> de 102bar e catalisador de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando o solvente era o n-hexadecano e 120bar de H<sub>2</sub> e catalisador de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando o solvente era óleo neutro.

Além da inibição dos compostos aromáticos, a inibição por compostos nitrogenados e por compostos inorgânicos gerados durante a reação (H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>) tem sido objeto de estudo. Van Looij *et al.* [54] estudaram a cinética das reações de HDS de gasóleo atmosférico, proveniente do processamento de petróleo Árabe leve, na presença de poli-aromáticos (naftalenos, crisenos e pirenos) e de compostos nitrogenados com catalisadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neste trabalho, os autores verificaram que a influência dos compostos aromáticos foi desprezível, sendo a inibição por compostos nitrogenados o fator determinante para redução da atividade catalítica. Este efeito foi sentido em concentrações de

compostos nitrogenados abaixo de 30 ppmw.

Brunet *et al.* [55] realizaram testes de hidrogenação do 4,6 DMDBT em presença de acridina e 1,4 dimetil carbazol [49]. As estruturas químicas da acridina e do 1,4 dimetil carbazol estão no Quadro 2.4. O levantamento experimental foi realizado em micro-reator de leito fixo, a 340°C e 40bar com catalisador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os compostos foram selecionados com o objetivo de avaliar os efeitos de inibição de compostos com diferentes basicidades, uma vez que a acridina é um composto básico e o 1,4 dimetil carbazol é um composto não-básico. Os resultados mostraram que ambos os compostos inibem o HDS do 4,6 DMDBT, porém, o efeito foi mais pronunciado com a acridina e seu produto hidrogenado (1,2,3,4,5,6,7,8 octahidroacridina) do que com 1,4 dimetil carbazol. O 1,4 dimetil carbazol apresentou o mesmo efeito de inibição em ambos mecanismos de HDS, hidrogenólise e hidrogenação. A acridina inibiu mais severamente a etapa de hidrogenação do 4,6 DMDBT do que a hidrogenólise. Este efeito pode ser explicado através do resultado do trabalho de Girgis e Gates [56], o qual observou que compostos nitrogenados básicos têm constante de adsorção 2 vezes superior à dos compostos organossulfurados, adsorvendo preferencialmente no sítio ativo e impedindo a interação do enxofre com o mesmo. Além disso, Laredo *et al.* [57] observaram que o efeito de inibição de compostos nitrogenados não é linear, já que experimentos com uma mistura de quinolina, indol e carbazol apresentaram redução na taxa de HDS em maior proporção do que a soma das inibições deles isolados.

**Quadro 2.4:** Estrutura química da acridina e 1,4 dimetil carbazol.



Jimenez *et al.* [58] realizaram um estudo para identificação da melhor equação cinética que descrevesse a reação de HDS de uma mistura de decahidronaftaleno, naftaleno, antraceno, carbazol, acridina e dibenzotiofeno em gasóleo pesado profundamente hidrogenado, e para isso foram testadas nove equações propostas na literatura. A Tabela 2.16 mostra quatro destas equações. Utilizando planejamento de experimentos sequencial e análise

estatística foi selecionado modelo com discriminação dos dois mecanismos (hidrogenólise e hidrogenação), e considerando interferência do sulfeto de hidrogênio e dos próprios compostos sulfurados no HDS, apresentado em [60], como o que melhor representou a cinética. Analisando as equações apresentadas na Tabela 2.16 pode ser observada a variação da complexidade da descrição dos mecanismos de reação, desde a aplicação da cinética de leis de potências [15] até a discriminação dos diferentes mecanismos (hidrogenação, hidrogenólise) em diferentes sítios ativos [56, 59]. Além da influência do composto sulfurado e do hidrogênio, o único composto cujo efeito inibidor considerado é o H<sub>2</sub>S, indicando que existe um consenso sobre a interferência do H<sub>2</sub>S no HDS de destilados médios.

**Tabela 2.16:** Modelos cinéticos de reações de HDS [59].

Referência	Equação Cinética
	Hidrogenólise
Girgis e Gates [56]	$r = \frac{k_{\tau} K_{DBT,\tau} K_{H_2,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + K_{H_2S,\tau} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2,\tau} C_{H_2})}$
	Hidrogenação
	$r = \frac{k_{\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT}}$
	Hidrogenólise
Froment <i>et al.</i> [59]	$r_{DBT-CHB} = \frac{k_{\tau} K_{DBT,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT})^3}$
	Hidrogenação
	$r_{DBT-BPH} = \frac{k_{\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H_2,\sigma} C_{H_2}} + K_{H_2S,\sigma} (C_{H_2S}/C_{H_2}))^3}$
Avraam e Vasalos [60]	$r = \frac{k C_{H_2} C_{DBT}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S} + K_{DBT} C_{DBT})^2}$
Cotta <i>et al.</i> [15]	$r = k C_S^{1,2} P_{H_2}^{1,5}$

Onde: k: constante de reação; K<sub>i</sub>: constante de adsorção do composto i; C<sub>i</sub>: concentração do composto i; τ: sítio ativo de hidrogenólise; σ: sítio ativo de hidrogenação.

Lecreany *et al.* [61] compararam o comportamento de seis catalisadores industriais e um não-comercial em relação à inibição dos compostos aromáticos e H<sub>2</sub>S, na



hidrogenação de 4,6 DMDBT em gasóleo atmosférico. A ordem de atividade entre os catalisadores não foi alterada devido à presença dos inibidores, porém, a atividade dos catalisadores de NiMo sofreu forte redução, comportamento não verificado nos catalisadores de CoMo. A inibição da atividade dos catalisadores de NiMo se deve à adsorção dos compostos poli-aromáticos e H<sub>2</sub>S, que afetam em maior proporção a rota de hidrogenação.

Analisando os diversos estudos publicados na literatura pode ser constatado que a reatividade dos compostos organossulfurados é dependente das condições operacionais. Os tópicos listados no Quadro 2.5 resumem os aspectos mais relevantes sobre a remoção de compostos organossulfurados de correntes de petróleo por hidrogenação.

**Quadro 2.5:** Principais características das reações de HDS.

- (1) Os compostos de mais difícil remoção do átomo de enxofre são os dibenzotiofenos e os dibenzotiofenos substituídos, principalmente o 4,6 dimetil dibenzotiofeno. Portanto, são as moléculas mais utilizadas no desenvolvimento de novos processos e novos catalisadores.
- (2) O efeito de inibição de compostos poli-aromáticos e nitrogenados e dos compostos inorgânicos, produtos da hidrodessulfurização, são importantes no estudo do processo e da atividade dos catalisadores.
- (3) Na modelagem cinética das reações de HDS são utilizadas tanto a equação de Langmuir-Hinshelwood quanto cinéticas simplificadas, como a lei de potências.
- (4) Estudos com cargas reais são imprescindíveis para análise do desempenho de processos industriais, porque a interação entre as moléculas presentes no óleo afeta a hidrogenação dos compostos organossulfurados.
- (5) A avaliação das reações de hidrodessulfurização em condições de HDS profundo é necessária para confirmação das variáveis relevantes do processo, que podem não ser idênticas àquelas identificadas em condições de baixa conversão.

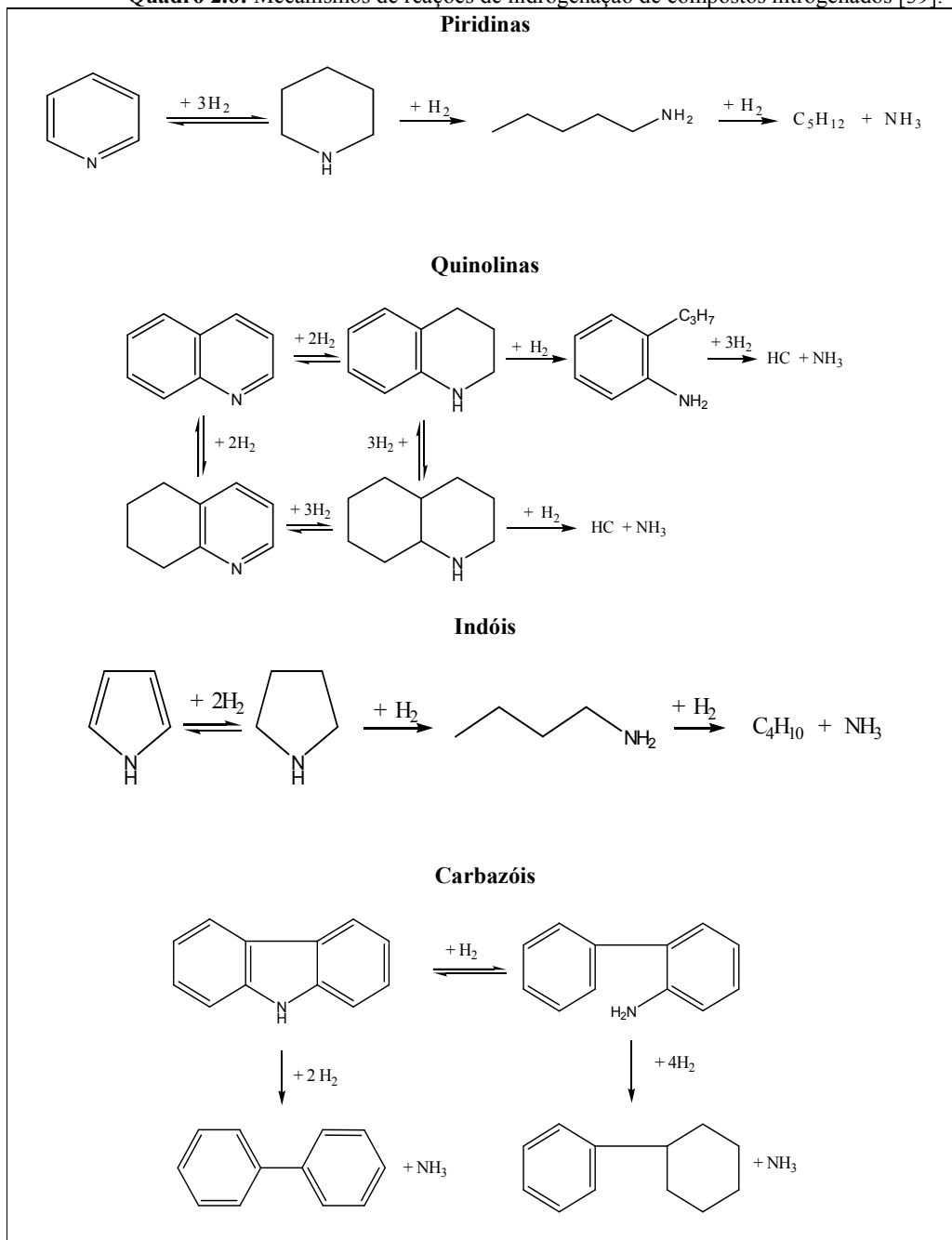
### 2.5.2 Hidrodesnitrogenação

Compostos nitrogenados alifáticos estão presentes em pequeno percentual nas frações de petróleo na faixa de ebulição destilados médios, e possuem alta reatividade em relação às reações de hidrogenação, levando os estudos a se concentrarem na remoção de compostos nitrogenados heterocíclicos [62].

Os compostos nitrogenados reagem com o hidrogênio produzindo amônia e hidrocarboneto. O Quadro 2.6 mostra os compostos organonitrogenados típicos encontrados em destilados médios e os mecanismos propostos para o HDN [45]. A ruptura da ligação

carbono-nitrogênio (C-N) não é uma etapa quimicamente favorável, uma vez que a função química amina não sofre facilmente reação de deslocamento ou eliminação, os dois mecanismos de quebra da ligação propostos na literatura [63]. O anel insaturado contendo a molécula de nitrogênio precisa ser saturado para reduzir a energia da ligação C-N, que fica entre 73 e 147 kcal/mol na molécula insaturada [64], viabilizando a remoção da molécula de nitrogênio [47].

**Quadro 2.6:** Mecanismos de reações de hidrogenação de compostos nitrogenados [39].



A etapa de hidrogenação é reversível e, para alcançar taxas de HDN significativas, é necessário empregar pressões parciais de hidrogênio elevadas [55, 65]. Estas características levam as reações de HDN a ocorrerem em condições bem mais severas do que as condições de HDS. Na Tabela 2.17 estão as condições operacionais típicas das reações de HDS e HDN de gasóleo [65]. Catalisadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por sua maior atividade de hidrogenação, são mais apropriados para remoção de nitrogênio em hidrotreatamento de destilados médios do que catalisadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 2.17:** Condições operacionais típicas para HDS e HDN de gasóleos [65].

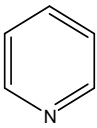
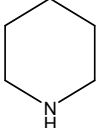
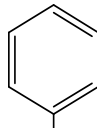
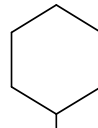
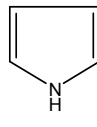
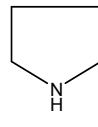
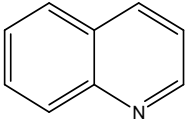
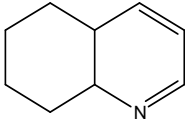
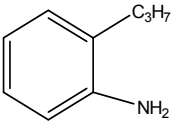
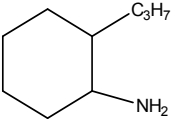
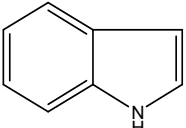
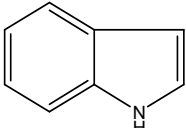
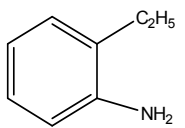
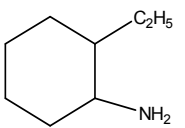
	<b>HDS</b>	<b>HDN</b>
Pressão, bar	20-40	80-120
Temperatura, °C	320-380	340-380
LHSV, h <sup>-1</sup>	2-6	0,5-2
Catalisador	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Os compostos heterocíclicos nitrogenados podem ser classificados em não-básicos e básicos. Compostos não-básicos, como o carbazol, possuem o par de elétrons do nitrogênio deslocalizados sobre o anel aromático, não estando disponíveis para doação para um ácido de Lewis [64], enfraquecendo a interação com os sítios ativos dos catalisadores de HDT. Nos compostos básicos, como a quinolina, o par de elétrons está desimpedido para formar ligações com ácidos de Lewis [66], fortalecendo a ligação com os sítios ativos, e prejudicando as reações hidrogênio-sítio ativo. A atividade dos catalisadores convencionais de HDT depende da capacidade do sulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) de adsorver e ativar a molécula de hidrogênio [67]. A forte adsorção de organonitrogenados retarda a ativação do hidrogênio e bloqueia a adsorção de outras moléculas. Concentrações de nitrogênio inferiores a 50 ppmw são suficientes para reduzir a atividade catalítica [66]. Porém, o mecanismo das reações de HDN indica que os compostos não-básicos são convertidos a compostos básicos antes da quebra da ligação C-N, sendo tão prejudiciais às reações de HDS quanto os compostos básicos.

O Quadro 2.7 mostra o valor de índice de acidez de alguns compostos nitrogenados e dos seus intermediários, durante a eliminação da molécula de nitrogênio por hidrogenação [69]. A diferença de reatividade entre os compostos básicos e não-básicos faz com que a modelagem cinética da reação de HDN seja por vezes abordada como uma reação sequencial, onde os compostos nitrogenados não-básicos são convertidos a básicos, e posteriormente ocorre a hidrogenação e remoção do nitrogênio da molécula. Analogamente às

reações de HDS, as cinéticas propostas se dividem em do tipo Langmuir-Hinshelwood e lei de potências.

**Quadro 2.7:** Estrutura química e índice de acidez de compostos nitrogenados típicos em destilados médios e seus intermediários hidrogenados [69].

		$C_5H_{11}NH_2$	
pKa=5,2	pKa=10,0	pKa=10,6	
			
pKa=4,6	pKa=10,6		
		$C_4H_9NH_2$	
pKa=0,4	pKa = 11,2	pKa = 10,6	
			
pKa=5,4	pKa=5,0	pKa =4,5	pKa = 10,0
			
pKa = -3,6	pKa = 5,0	pKa=4,4	pKa = 10,0

As reações de HDN são promovidas com o aumento da pressão parcial de  $H_2S$  e com o aumento da concentração de compostos sulfurados [63], sendo este efeito reversível [69]. Entretanto, o efeito do  $H_2S$  é objeto de várias publicações com as mais diversas

interpretações, desde efeito promotor passando a inibidor, porém é consenso a alteração da distribuição dos compostos nitrogenados na presença de H<sub>2</sub>S [70].

A análise do efeito do aumento da pressão parcial de hidrogênio no HDN de anilina, piridina e quinolina mostra que, quanto maior a constante de adsorção do composto, menor é efeito positivo da elevação da pressão no HDN. No caso da quinolina, a influência da pressão parcial de hidrogênio foi maior na presença do H<sub>2</sub>S [71].

De maneira similar às reações de HDS, experimentos realizados com composto-modelo não são suficientes para inferir o comportamento do processo com cargas reais. Um exemplo é a hidrogenação de anilina e piridina em fase gasosa. Machida *et al.* [72] realizaram estudo onde observaram maior atividade destes compostos isolados do que uma mistura de ambos. De fato, a piridina por ter uma constante de adsorção 18 vezes superior à da anilina, adsorve preferencialmente no sítio ativo, dificultando a reação da anilina.

Para prever corretamente os mecanismos de reação e as reatividades dos compostos é imprescindível experimentos com cargas reais e nas condições operacionais mais próximas possíveis das industriais, isto é, com os compostos nitrogenados na fase líquida e na presença de H<sub>2</sub>S. As características principais das reações de HDN estão apresentadas no Quadro 2.8.

**Quadro 2.8:** Principais características das reações de HDN.

- (1) A reação ocorre em duas etapas. A primeira etapa é a hidrogenação do anel insaturado, e a segunda é a hidrogenólise onde ocorre a quebra da ligação C-N.
- (2) A modelagem cinética vem sendo abordada como reação sequencial, adotando-se os modelos cinéticos de Langmuir-Hinshelwood ou de lei de potências.
- (3) Compostos básicos de nitrogênio possuem maior constante de adsorção em relação aos compostos não-básicos. Ocorre, portanto o bloqueio dos sítios ativos do catalisador, sendo prejudicial às reações de hidrogenação dos compostos nitrogenados e de outros contaminantes, como o enxofre.
- (4) Compostos não-básicos são igualmente importantes no estudo da hidrogenação, por serem convertidos em compostos básicos durante o processo.
- (5) A análise da influência do H<sub>2</sub>S necessita ser aprofundada, pois informações contraditórias são encontradas na literatura.
- (6) Estudos com cargas reais são necessários para análise do comportamento do processo industrial devido à interação entre os compostos.

Inicialmente, os estudos de HDN tinham sua importância pela inibição das reações de remoção de enxofre. Atualmente, devido às legislações em relação a emissões de  $\text{NO}_x$  e à alteração causada pela presença de nitrogênio em propriedades do óleo diesel, como cor e estabilidade, a remoção do nitrogênio torna-se fundamental para a especificação do combustível. A presença de nitrogênio em correntes de petróleo é um problema maior para processamento de petróleos brasileiros, uma vez que estes possuem concentração de nitrogênio elevadas [72].

## 2.6 Características gerais de catalisadores convencionais de hidrotratamento de destilados médios

Os catalisadores convencionais de HDT de destilados médios são sulfetos de metais do grupo VIB (Mo e W), promovidos por metais do grupo VIII (Co e Ni), suportados em alumina, sílica-alumina ou zeólitas. A Tabela 2.18 mostra a composição típica dos catalisadores de HDT [73].

**Tabela 2.18:** Composição típica de catalisadores de HDT [73].

<b>Propriedades Físicas</b>	<b>Valor</b>
Forma	extrudado trilobe
Diâmetro (mm)	2,3
Área específica superficial (m <sup>2</sup> /g)	204
Volume de poro (mL/g)	0,5
Densidade <i>bulk</i> (g/mL)	0,78
Teor de metais	
Mo (%m)	9,5
Ni (%m)	2,4
P (%m)	1,6

Os catalisadores de HDT são comercializados na forma óxido, e convertidos à sua fase ativa no interior do reator, durante uma etapa denominada sulfetação. Na sulfetação, os óxidos de molibdênio combinados com os óxidos de cobalto ou níquel são transformados em sulfetos metálicos. Segundo Marroquin *et al.* [73], três rotas são empregadas durante a sulfetação, e diferem na origem da molécula doadora de enxofre: (1) com cargas não dopadas, onde o agente sulfetante é o enxofre naturalmente presente no óleo; (2) com mistura de

H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (mais aplicada em laboratórios) e; (3) com cargas dopadas, onde um composto sulfurado é adicionado ao óleo, atuando como o doador de enxofre [78]. Alguns exemplos de agentes sulfetantes são: o dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), dimetil-sulfeto ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, sigla DMS), dimetil dissulfeto ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, sigla DMDS), butanotiol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S), etil mercaptans (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S). A sulfetação *in situ* é utilizada devido às características pirofóricas da forma sulfetada do catalisador. Os autores, em seus estudos, verificaram que cerca de 50% dos carbonos presentes na superfície do catalisador gasto foram depositados durante a etapa de sulfetação. Sendo assim, uma execução correta da etapa de sulfetação é fundamental, tanto para a atividade catalítica inicial quanto para o tempo de vida do catalisador.

Não é recomendável que a sulfetação ultrapasse a faixa de 260–315°C, para minimizar a formação de coque e a redução do metal antes que a sulfetação se complete. Antes da sulfetação, deve-se realizar a secagem e molhamento completo do leito catalítico. O catalisador, por ser higroscópico, absorve água, que poderá sofrer vaporização brusca durante a etapa de aquecimento, danificando-o mecanicamente. Texier *et al.* [74] verificaram que, em geral, compostos organossulfurados como DMDS introduzidos com carga líquida apresentam melhor desempenho uma vez que, sendo a reação é exotérmica, e o controle de temperatura é mais eficiente.

Segundo informações encontradas no *Handbook of porous solids* [75], o suporte tem como principais funções a disponibilização de alta área superficial para impregnação da fase ativa e resistência mecânica, mas também influi na atividade catalítica, sendo conhecida a existência de interação química entre suporte e fase ativa. Alternativas à alumina, suporte mais utilizado em catalisadores de HDT por suas propriedades mecânicas, texturais e pelo baixo custo, têm sido estudadas, como o carbono, titânio e zircônia. Breyse *et al.* [76].relatam a utilização de técnicas de avaliação da alteração da morfologia da fase ativa, da existência de ligações químicas entre fase ativa e o suporte, e do papel dos sítios ácidos como as principais variáveis a serem consideradas para estudo do efeito do suporte.

Ji *et al.* [77] apontam como os principais avanços para explorar propriedades do suporte como fator de melhoria do desempenho do catalisador consistem em novos métodos de preparação, novos métodos de impregnação da fase ativa e novos procedimentos de ativação. A influência do suporte no desempenho do catalisador ainda não foi suficientemente esclarecida e, como consequência, a utilização de correlações empíricas para descrever a atividade catalítica é mais empregada nesta área que modelos físico-químicos. As

conclusões contraditórias encontradas em vários artigos podem ser atribuídas aos diferentes métodos de preparo, isto é, utilização de precursores distintos, diferentes condições de calcinação, secagem e ativação. Mesmo pequenas variações no preparo podem ocasionar diferentes efeitos dos elementos promotores e no desempenho do catalisador.

Cooper e Donnis [78] publicaram uma revisão sobre a hidrogenação de aromáticos em destilados médios. Neste artigo citaram a utilização de diferentes metais como fase ativa no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Especificamente nesta área, é promissora a utilização de metais nobres como platina e paládio. Estes metais possuem grande poder de hidrogenação e, são adequados para hidrogenação de compostos aromáticos. O maior problema encontrado em catalisadores de metais nobres é a severa inibição por compostos sulfurados.

O estudo de catalisadores de HDT tem como principais objetivos o desenvolvimento de catalisadores mais ativos que permitam operar em condições menos severas, menores taxas de desativação, maior resistência à inibição pelos produtos da reação de HDT e aos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos, e a compreensão do efeito do suporte.

## **2.7 Modelagem das reações de hidrotratamento**

Nesta Subseção serão descritos os principais pontos que impactam a modelagem das reações de hidrotratamento de destilados médio. Na Subseção 2.7.1 uma revisão dos métodos de caracterização das frações de destilados médios será apresentada. Na subseção 2.7.2 aspectos relevantes em relação às características da unidade piloto geralmente empregada para levantamentos dos dados experimentais serão abordados, bem como sua representatividade em relação às unidades industriais. Nas Subseções 2.7.3, 2.7.4 e 2.7.5 serão apresentadas três diferentes abordagens de modelagem das reações de HDT encontradas na literatura, a heterogênea, a pseudo-homogênea e a empírica via redes neurais respectivamente. Em relação às redes neurais, serão apresentadas as principais características da técnica. Finalizando, a Subseção 2.7.6 serão abordados trabalhos da literatura que buscam solucionar o problema da especificidade modelo-carga da abordagem cinética que utiliza um único pseudo-componente para discriminar os heteroátomos presentes no óleo.



### **2.7.1 Caracterização físico-química de destilados médios: aspectos relevantes na modelagem das reações de hidrotratamento**

Uma questão crítica para a modelagem das reações de HDT de destilados médios é a identificação e quantificação dos compostos envolvidos na reação. O petróleo e suas frações são misturas complexas, compostas principalmente por hidrocarbonetos e hidrocarbonetos com heteroátomos. As técnicas analíticas disponíveis, tais como cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta resolução, espectrometria de massas e espectrometria de ressonância magnética nuclear são capazes de identificar um grande número de compostos; tais técnicas, porém, ainda não são suficientes para caracterizá-los em nível molecular. Um dos problemas para aplicação de técnicas analíticas às frações de petróleo com faixa de ebulição elevada é a presença de compostos não voláteis que impedem a aplicação da técnica de cromatografia gasosa, enquanto a parte volátil gera uma grande quantidade de picos sobrepostos de difícil interpretação, devido ao grande número de moléculas presentes [79].

A caracterização de frações de petróleo caminhou na direção da identificação de grupos de compostos. Devido ao grande número de moléculas presente, com estimativas que somente o número de isômeros parafínicos em destilados médios pode chegar a mais de 365.000 [8], o agrupamento de compostos é uma forma de viabilizar o tratamento matemático. Segundo Eckert e Vanek [80] um número excessivo de compostos tornaria elevada a dimensão dos modelos cinéticos, uma vez que estes são dependentes do número de moléculas envolvidas, e limitações computacionais poderiam impossibilitar a resolução desses modelos. Além disso, a utilização de modelos com dimensão elevada limita-se a situações onde uma resposta rápida não é necessária, sendo de difícil aplicação em tempo real.

O agrupamento de moléculas deve ser feito de forma criteriosa e baseado na reatividade dos compostos em relação ao processo químico considerado. Assim, o agrupamento para modelagem das reações do processo de coqueamento retardado difere do agrupamento de moléculas da modelagem das reações de HDT.

A caracterização das frações de petróleo por classes de compostos é bem difundida. São exemplos os métodos SARA (S=saturados, A = aromáticos, R = resinas e A = asfaltenos) [8] e a cromatografia em fluido supercrítico. No caso do método SARA, os compostos são identificados por sua propriedade de solubilidade, de forma que suas

características moleculares não são bem definidas, sendo a separação dos compostos químicos com mesmo comportamento cinético realizada de maneira insatisfatória, bem aquém da necessária em modelagem de processos químicos [81].

Outra forma de caracterização é a descrição por parâmetros estruturais, como percentagem de números de anéis aromáticos, percentagem mássica de átomos de carbonos em grupos  $\text{CH}_2$  e razão carbono/hidrogênio, obtidos de métodos analíticos como espectrometria de ressonância magnética nuclear [79]. Porém, este método não fornece informações importantes. Um valor de 3,92 para média de carbono e cadeias alquílicas não especifica a distribuição desses carbonos, ou seja, se às cadeias as quais eles pertencem são longas ou curtas, o que ocasionaria mudanças significativas na predição das propriedades das misturas [81].

Em derivados com ponto de ebulição entre  $177^\circ\text{C}$  e  $527^\circ\text{C}$ , as técnicas analíticas de cromatografia e espectrometria de massas possibilitam a caracterização molecular pelo conceito de séries homólogas e de classe molecular. Séries homólogas estruturais são formadas por compostos que possuem mesma classe, diferindo no número de átomos de carbono no radical alquila. Exemplo de séries homólogas estruturais presentes no petróleo são as n-parafinas e os n-alkil benzenos. Com a espectrometria de massas, toda a série de alkil benzenos pode ser medida como série homóloga mássica, entretanto sem informações do arranjo estrutural dos grupos substituintes. Todos os isômeros com mesmo número de carbono são agrupados, e o grupo alquila definido apenas pelo número total de carbonos [10].

A identificação de compostos com heteroátomos pode ser realizada com certo grau de discriminação entre os diversos grupos. A técnica de cromatografia com a utilização de sensores especiais para identificação dos compostos sulfurados e nitrogenados é consolidada [9]; porém, o acesso à ela ainda é restrito. As técnicas com maior disponibilidade para identificação de enxofre e nitrogênio são a fluorescência de ultravioleta e a quimioluminescência, respectivamente [82,83]. Elas representam um extremo no agrupamento de compostos, uma vez que não há discriminação alguma entre os compostos. Em especial, para o processo de HDS e HDN é crucial a identificação dos diferentes compostos de enxofre e nitrogênio, uma vez que diferentes compostos de enxofre possuem diferentes reatividades.

Alguns algoritmos computacionais foram desenvolvidos para caracterização de

destilados médios. A definição de pseudo-componentes a partir da curva de destilação para cálculo de flash pode ser considerada como uma das primeiras aplicações com esta finalidade [84, 85, 86], e é a base de caracterização dos simuladores de processos da área de refino. Possui como principal vantagem não ser um processo iterativo; porém, o método apresenta limitações: a não definição de características químicas fundamentais na modelagem de processos químicos; obtenção da maioria das propriedades físicas por correlações empíricas; impossibilidade de utilização de métodos de contribuição de grupos para cálculos de parâmetros e informações a respeito da natureza da mistura não podem ser fornecidas facilmente [80].

As desvantagens do método de determinação de pseudo-componentes pelo ponto de ebulição, e a necessidade de modelar processos químicos de frações de petróleo levou ao desenvolvimento de metodologias matemáticas alternativas para lidar com a questão da caracterização de misturas complexas em nível molecular. Basicamente, todas procuram, através da informação composicional parcial da fração, definir e ajustar concentrações de grupos de compostos capazes de representar, em algum aspecto, o comportamento da mistura como um todo. As informações parciais utilizadas são as propriedades macroscópicas de fácil obtenção tais como densidade, índice de refração, curva de destilação simulada, teores totais de enxofre e nitrogênio e/ou análises mais sofisticadas como cromatografia e espectrometria de massas. A validação da composição simulada é feita através do cálculo das macropropriedades, a partir das moléculas que compõem o grupo proposto, sendo necessários modelos para cada uma que se deseja validar, e verificar se estão de acordo com as macropropriedades experimentais. Os compostos propostos representam um agrupamento (*lump*) para os quais se assumem comportamentos semelhantes [80].

A ideia básica no agrupamento de compostos é a associação de uma propriedade (por exemplo: reatividade) com a identidade/propriedade do grupo. Em agrupamentos discretos a associação ocorre entre a taxa de reação com o ponto de ebulição ou com a solubilidade [87], ou outra propriedade ou grupos de propriedades, que possam representar a característica relevante ao processo considerado. Na teoria de misturas contínuas, um parâmetro (ou dois), como número de carbonos, fornecerá a medida da taxa de reação, e a integração em todo espaço de propriedade da misturas indicará seu comportamento global [88].

Quann e Jaffe [10] utilizaram a identificação experimental de séries homólogas

no desenvolvimento de método computacional de caracterização da mistura em uma abordagem que foi denominada SOL (*Structure Oriented Lumping*). SOL é um método de contribuição de grupos, com cada molécula sendo representada por um vetor, cujos elementos são os grupos estruturais que a formam. Assim, a composição da mistura é determinada pela ponderação de cada série homóloga, de forma que as propriedades macroscópicas da mistura simulada sejam coerentes com as da mistura real.

Hudebine e Verstraete [89] desenvolveram um método de reconstrução molecular de LCO a partir das análises macroscópicas da mistura. Este método consistiu, em uma primeira etapa, na transformação de uma distribuição paramétrica, otimizada por algoritmo de “recozimento simulado” (*simulated annealing*), em moléculas. Esta distribuição é dependente do conhecimento prévio das estruturas moleculares encontradas na mistura, como número de núcleos policíclicos e tamanho de cadeias. O ajuste das frações molares da mistura simulada foi determinado através da maximização da função entropia. O método se mostrou promissor, com a simulação substituindo análises de difícil obtenção como RMN (ressonância magnética nuclear).

### **2.7.2 Levantamento de dados experimentais das reações de HDT em planta piloto**

Industrialmente a hidrogenação catalítica de destilados médios ocorre em reatores de leito fixo gotejante (*trickle-bed* - TBR). Neste tipo de reator, a mistura gás-líquido é introduzida pelo topo, com o gás constituindo a fase contínua e o líquido a fase dispersa. Por ser um processo trifásico, a descrição matemática da fluidodinâmica do reator é complexa. O entendimento da fluidodinâmica deste tipo de reator é fundamental no levantamento de dados experimentais em planta-piloto. Segundo Sie e Krishna [90] na maioria das vezes a simples redução de escala não é suficiente para representar adequadamente as condições industriais, e alterações são necessárias para conferir representatividade aos dados. A principal delas é a garantia da idealidade do escoamento.

A idealidade do escoamento tem sido de grande interesse pelo fato de reatores com dimensões reduzidas apresentarem significativa dispersão, afastando-os do comportamento de reatores industriais. Sie e Krishna [90] afirmam que o desvio da idealidade

é, em parte, consequência da maior porosidade encontrada perto da parede. Quando partículas com grandes diâmetros são empacotadas em um cilindro, o líquido, ao descer pelo leito, assume velocidade zero na parede e, ao não encontrar resistência no espaço entre a parede e a superfície da primeira partícula pode atingir velocidades elevadas, desviando o fluxo do comportamento *plug-flow*.

Tsamatsoulis e Papayannakos [91] utilizaram a diluição do leito com partículas de menor diâmetro como a principal medida para superar os problemas de escoamento em reatores de laboratório. O escoamento passa então a ser determinado pelas partículas de menor diâmetro, ficando próximo ao escoamento *plug-flow*. Neste trabalho, os autores investigaram a obtenção dos parâmetros cinéticos intrínsecos de reações de HDS e de consumo de hidrogênio a partir de modelo *plug-flow* e de modelo com dispersão axial da fase líquida, utilizando três diferentes catalisadores. Os dados cinéticos estimados em ambos os modelos conseguiram prever os dados experimentais, e não houve alteração na ordem de atividade dos catalisadores obtida com as duas abordagens. Entretanto, verificou-se que, quando parâmetros cinéticos influenciados por fenômenos de dispersão são utilizados para prever perfis de temperatura no reator em situações de conversão superiores a 90% de compostos sulfurados, utilizando modelos sem dispersão axial, as temperaturas são superestimadas em cerca de 12°C. Os autores recomendaram que o *scale-up* e a investigação da cinética intrínseca devem ser realizados considerando a dispersão axial. Em conversões menores o efeito da dispersão axial é menos pronunciado, porém, como a maioria das plantas industriais opera com conversões altas em relação à remoção de enxofre, a análise da dispersão axial é fortemente recomendada.

Funk *et al.* [92] estudaram a má distribuição de líquidos em reatores TBR. Os autores relataram que em reatores TBR todas as partículas devem estar recobertas por líquido enquanto gás passa através dos espaços vazios do leito. Em certas situações, como velocidade superficial de líquido baixa, como as encontradas em reatores de planta-piloto, pode ocorrer segregação com entre a fase líquida e gasosa. Este comportamento ocasiona mal aproveitamento do leito, prejudicando o desempenho do processo. Sie e Krishna [95] ampliaram o conceito de “molhamento incompleto”, usado para descrever a situação de má distribuição de líquido dentro do reator. Os autores recomendaram que o termo “molhamento incompleto” deve ser entendido não apenas como a ausência de recobrimento total da superfície do catalisador por líquido, mas também a não renovação apropriada do fluido em

determinados pontos do leito catalítico. Estes locais dão origem a pontos quentes, já que as reações são exotérmicas, que podem danificar o catalisador. Assim, para otimizar o desempenho do leito, é necessário molhamento completo das partículas e fluxo superficial de líquido adequado.

No âmbito das plantas-piloto para obtenção de dados experimentais de hidrogenação de destilados médios, a operação em escoamento ascendente (*upflow*) aproxima a molhabilidade do leito à da observada industrialmente. Wind *et al.* [93] compararam o desempenho de reatores-piloto com escoamento ascendente e descendente. Neste estudo foi concluído que a menor velocidade superficial em plantas-piloto altera a molhabilidade do leito em reatores TBR. Nos experimentos realizados com diferentes velocidades espaciais foi observado que não há aumento da saturação do leito em reatores *upflow*, sugerindo molhabilidade completa do catalisador, o que aproxima o desempenho dos reatores industriais, com a vantagem de se obter maior reprodutibilidade nos testes. Efeitos de dispersão (mais pronunciados em altas taxas de conversão) e má distribuição de líquido são atenuados em escoamento *upflow*. Desta forma, os autores recomendam a adoção de escoamento *upflow* para obtenção de dados mais representativos do reator industrial.

Reatores industriais operam adiabaticamente, enquanto uma quantidade considerável dos reatores-piloto são isotérmicos. Nos levantamentos de dados em planta piloto, o procedimento consolidado para estabelecer uma correlação entre a temperatura isotérmica e o perfil de temperatura do industrial é o cálculo da WABT (*Weight Average Bed Temperature*), definida como um terço da temperatura de entrada somada a dois terços da temperatura de saída do reator industrial. Papayannakos *et al.* [94] correlacionaram a WABT ao tipo de reação que estiver sendo considerada. Assim o HDS e o HDN teriam diferentes fórmulas para correlacionar a temperatura adiabática do reator industrial e a temperatura isotérmica da unidade piloto.

### 2.7.3 Modelagem das reações de HDT através da abordagem heterogênea

A modelagem fenomenológica rigorosa de processos trifásicos exige a inclusão das resistências ao transporte de massa. Sie e Krishna [90] estabeleceram a relação entre as diversas resistências ao transporte de massa em reações de HDT, e constataram a predominância dos efeitos cinéticos e da resistência intra-partícula, como pode ser verificado na Tabela 2.19, onde estão as magnitudes relativas de cada resistência envolvida em condições de operação típica de HDT. Porém, apesar das indicações de que a não inclusão das transferências de massa não teria impacto considerável na descrição das reações, inúmeros trabalhos as incluem, através da utilização de correlações empíricas.

**Tabela 2.19:** Magnitude relativa das resistências ao transporte de massa [95].

<b>Resistência</b>	<b>% Total</b>
Do seio do gás a interface gás-líquido	Desprezível
Da interface gás-líquido ao seio do líquido	2
Do seio do líquido à superfície externa do catalisador	21
Difusão intra-partícula e reação	77

Korsten e Hoffman [95] durante o desenvolvimento de modelos das reações de HDS do gasóleo de vácuo levantaram estas correlações, e tornaram-se referência para os trabalhos posteriores de modelagem pela abordagem heterogênea. O modelo de Korsten e Hoffman necessitou das seguintes informações para a resolução do sistema de equações diferenciais: (1) coeficiente de Henry, obtido através de correlação entre a solubilidade do composto no hidrocarboneto, do volume molar do gás nas condições padrão e densidade do hidrocarboneto nas condições do processo; (2) densidade nas condições de processo; (3) solubilidade de gases em hidrocarbonetos; (4) coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-gás; (5) estimativa da dependência da viscosidade com a temperatura; (6) difusividade molecular de gases em hidrocarbonetos; (7) volume molar; (8) área superficial específica do leito; (9) equação cinética para reação de HDS. Pode ser observado que um grande número de correlações empíricas são utilizadas, e a validade destas no sistema hidrogênio-hidrocarbonetos nas condições usuais de HDT nem sempre pode ser confirmada. Além disso, o sistema de equações que se obtém é complexo, necessitando de métodos numéricos apropriados e recursos computacionais adequados nem sempre disponíveis em unidades industriais.

Chowdhury *et al.* [96] desenvolveram modelo fenomenológico para reações de

HDS e HDA de óleo diesel. A equação cinética de Langmuir-Hinshelwood foi utilizada para descrever as reações de HDS e a concentração total de enxofre foi utilizada como entrada do modelo. A inibição da atividade catalítica pela presença de H<sub>2</sub>S foi incorporada ao modelo. Os parâmetros cinéticos (k, E<sub>a</sub>, n, m) foram obtidos através da análise diferencial em diferentes níveis de conversão, bem como a constante de adsorção (k<sub>ad</sub>) do H<sub>2</sub>S e estão apresentados na Tabela 2.20, bem como as propriedades da carga:

**Tabela 2.20:** Propriedades da carga, equação cinética e parâmetros cinéticos e de adsorção [101].

<b>Propriedades da carga</b>	
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,8650
Concentração total de enxofre, ppmw	16298
Concentração total de nitrogênio, ppmw	218
PFE ASTM D-2887, °C	434
Concentração total de aromáticos, %m	33,5
<b>Equação cinética</b>	
Langmuir-Hinshelwood	$r_S = -\frac{kC_S^a C_{H_2}^m}{1 + k_{ad}C_{H_2S}}$
<b>Parâmetros cinéticos e de adsorção</b>	
k <sub>ad</sub> , m <sup>3</sup> /kmol	50000
k, (m <sup>3</sup> ) <sup>2,16</sup> / kg (kmol) <sup>1,16</sup> s	2,5 × 10 <sup>12</sup>
E <sub>a</sub> , kJ/kmol	19384
n	1,6
m	0,56

A concentração total de enxofre, entrada do modelo, foi considerada como a concentração do seio do líquido. Isto porque o trabalho apenas incorporava as resistências de transferência de massa entre a fase gasosa e o líquido, desprezando as resistências de transferência de massa entre o líquido e o sólido e resistências intra-partículas. Uma vez que foi considerado que os compostos sulfurados não sofrem vaporização, a concentração total de enxofre na superfície externa do catalisador é a concentração do seio do líquido. Na determinação da concentração de hidrogênio e H<sub>2</sub>S no líquido foi considerada a existência de transferência de massa entre a fase gasosa e a fase líquida, e os parâmetros de transferência de massa destes compostos foram obtidos utilizando as correlações apresentadas por Korsten e Hoffman [95].

A modelagem das reações de HDS, HDN do gasóleo de vácuo, baseada na formulação de Korsten e Hoffman [95] considerando a difusão molecular intra-particular, foi realizada por Jimenez *et al.* [58]. Mederos *et al.* [97] empregaram uma abordagem heterogênea dinâmica para descrição das reações de HDT. Neste trabalho, novamente, as



correlações empíricas apresentadas por Korsten e Hoffman [95] são utilizadas.

Al-Dahhan e Guo [98] propuseram um modelo sequencial para simulação do comportamento de reatores de leito fixo. Os autores acoplaram modelo de dispersão axial com modelos para predição de difusividade efetiva em pellet de catalisadores. O método sequencial consistiu em, uma vez estabelecidas e resolvidas (com difusividade efetiva inicial) as equações para o reator, resolver as equações do pellet para obtenção do perfil da concentração de reagentes no interior do catalisador. O modelo foi validado com experimentos de hidrogenação de alfa-metilestireno e de oxidação de fenol.

#### 2.7.4 Modelagem das reações de HDT através da abordagem pseudo-homogênea

A abordagem pseudo-homogênea está tão presente na modelagem da hidrogenação catalítica de destilados médios quanto a heterogênea. Ancheyta-Juárez *et al.*[99] estudaram o efeito da adição de LCO, em diferentes proporções, na hidrogenação catalítica de gasóleo de destilação direta. Um modelo pseudo-homogêneo com cinética do tipo lei de potências, Equação 2.1, foi ajustado aos dados experimentais.

$$\frac{1}{S_p^{n-1}} - \frac{1}{S_f^{n-1}} = k(n-1) \left( \frac{1}{LHSV} \right) \quad (2.1)$$

onde n representa a ordem de reação em relação ao enxofre, k a constante cinética e  $S_p$  e  $S_f$  são as concentrações de enxofre total no produto e na carga, respectivamente, em %m. As propriedades do LCO e do gasóleo de destilação direta e das duas misturas LCO-gasóleo estão na Tabela 2.21 e as ordens das reações em relação ao enxofre e às energias de ativação aparentes estimadas estão na Tabela 2.22.

**Tabela 2.21:** Propriedades do LCO, do gasóleo de destilação direta e das misturas A e B [99].

Propriedade	Gasóleo DD	LCO	Mistura A	Mistura B
°API	32,2	12,8	28,9	23,7
Concentração de enxofre total, %m	1,31	3,5	1,78	2,44
Concentração de nitrogênio total, ppmw	570	1000	590	780
Concentração de aromáticos total, %m	33,3	72,0	42,1	54,1

<sup>1</sup> Petróleo de origem: Maya e Isthmus, ambos mexicanos.

<sup>2</sup> 80%v gasóleo DD e 20%v LCO.

<sup>3</sup> 50% gasóleo DD e 50% LCO.

**Tabela 2.22:** Ordens de reação em relação ao enxofre e energias de ativação aparentes[99].

	Ea, kcal/kmol <sup>1</sup>	n <sup>1</sup>
Gasóleo DD	20,31	1,57
Mistura A	16,58	1,63
Mistura B	16,27	1,78

<sup>1</sup> Condições operacionais: Pressões: 54, 70 e 90 kgf/cm<sup>2</sup>;

Temperatura: 350, 360, 370 e 380 °C;

LHSV: 1,0, 1,5, 2,0h<sup>-1</sup>;

Catalisador: CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O modelo teve coeficiente de correlação de 98%, indicando boa representação dos fenômenos envolvidos nas reações de HDS. O aumento de n com a proporção de LCO é interpretado como a presença de moléculas de difícil conversão, portanto com menor taxa de reação. Ho e Aris [100] relataram que a modelagem de compostos-modelo é descrita como de pseudo-primeira ordem em relação ao enxofre, e ordens de reação maiores que 1 encontradas em cargas reais ocorrem pelo agrupamento de moléculas com diferentes reatividades.

As diferenças nos parâmetros cinéticos mostram que o modelo pseudo-homogêneo com cinética simplificada é capaz de descrever a reação de HDS; porém, não consegue obter um único grupo de parâmetros para descrição das diferentes cargas.

A avaliação do efeito da origem do petróleo nas reações de HDS foi realizada por Ancheyta *et al.* [101]. A comparação foi feita através dos parâmetros cinéticos estimados para um modelo de cinética de lei de potências com cargas com mesma formulação, diferindo apenas na origem do petróleo (Tabela 2.23). A Tabela 2.24 mostra a ordem de reação em relação ao enxofre e a energia de ativação. As condições operacionais empregadas foram: T = 340, 350 e 360 °C; P = 54 kgf/cm<sup>2</sup>; LHSV = 1,5 e 2,0 h<sup>-1</sup> e catalisador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores não observaram uma correlação entre a energia de ativação e a ordem de reação n. Por exemplo, para as cargas 1, 2 e 3, de mesma origem, enquanto n aumenta da carga 1 para 3, a energia de ativação passa por um máximo, vindo a decrescer em seguida.

**Tabela 2.23:** Propriedades das cargas no estudo da influência da origem do petróleo [101].

Petróleo	carga	d 20/4	Conc.	Massa	Ponto de	
			S total, %m	Molar	Eb. Mediano, °C	PIE / PFE, °C
A <sup>1</sup>	1	0,8130	0,55	179,0	224,4	160 / 334
B <sup>1</sup>	2	0,8213	0,68	187,4	237,1	156 / 344
C <sup>1</sup>	3	0,8271	0,77	196,0	248,9	168 / 350
A <sup>2</sup>	4	0,8133	0,57	176,4	221,0	136 / 343
B <sup>2</sup>	5	0,8233	0,71	189,3	239,0	141 / 351
C <sup>2</sup>	6	0,8290	0,81	198,1	251,9	154 / 353
A <sup>3</sup>	7	0,8134	0,51	181,7	228,1	169 / 364
B <sup>3</sup>	8	0,8234	0,64	193,2	245,0	176 / 374
C <sup>3</sup>	9	0,8310	0,76	200,8	255,6	176 / 376

<sup>1</sup> 20%v Gasóleo DD, 30%v Querosene e 50%v Querosene de aviação.

<sup>2</sup> 33,3%v Gasóleo DD, 33,3%v Querosene e 33,3%v Querosene de aviação..

<sup>3</sup> 40%v Gasóleo DD, 40%v Querosene e 20%v Querosene de aviação..

**Tabela 2.24:** Parâmetros cinéticos no estudo de influência da origem do petróleo nas reações de HDS [104].

carga	n	Ea, kcal/kmol
1	1,70	32,20
2	1,72	41,82
3	1,76	22,02
4	1,76	22,31
5	1,89	26,19
6	1,96	16,34
7	1,90	23,43
8	1,95	14,11
9	1,98	25,53

Para cargas com mesma formulação e origens de petróleos diferentes, as energias de ativação são muito diferentes, indicando que as concentrações e o tipo de moléculas de compostos sulfurados que participam da composição dos óleos são diferentes. Novamente, os resultados mostram a impossibilidade de obtenção de um único grupo de parâmetros capaz de descrever as reações de HDS dos diferentes óleos.

O modelo pseudo-homogêneo com cinética tipo Langmuir-Hinshelwood, apresentado na Equação 2.2, foi utilizado com bons resultados por Bellos *et al.* [102] para descrever a cinética da reação de HDS. Nela, os autores buscam quantificar o efeito de inibição de sulfeto de hidrogênio.

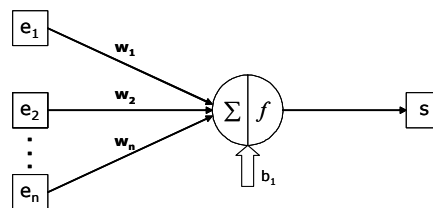
$$\frac{dC_s}{dz} = -(k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \frac{PPH_2 C_s^n}{1 + K_{H_2S} P_{H_2S}}) \left( \frac{A_r d_{leito}}{M_{oleo}} \right) \quad (2.2)$$

onde  $C_s$  é a concentração de enxofre total em ppmw,  $E_a$  é a energia de ativação,  $k_0$  o fator pré-exponencial de frequência;  $R$  a constante universal dos gases;  $T$  a temperatura de reação;  $P_{H_2}$  a pressão parcial de hidrogênio;  $K_{H_2S}$  e  $P_{H_2S}$  são a constante de adsorção e a pressão parcial de  $H_2S$ , respectivamente;  $n$  a ordem de reação em relação ao enxofre;  $A_r$  a área transversal do reator;  $d_{leito}$  o diâmetro do leito que equivale ao diâmetro do reator e  $M_{óleo}$  a massa de óleo utilizada no teste.

### 2.7.5 Modelagem das reações de HDT através da abordagem empírica: redes neurais

#### 2.7.5.1 Conceitos básicos das redes neurais *Multilayer Perceptron*

As redes neurais utilizadas nesta tese pertencem à classe das redes multicamadas com alimentação a diante, também conhecidas como *Feedforward Multilayer Perceptron* (FMLP). Redes neurais FMLP são modelos matemáticos que buscam identificar relações entre as variáveis de entrada e de saída e, em particular, correlações não-lineares. A unidade básica de processamento de uma rede neural é chamada de neurônio. Na Figura 2.5 está esquematizado um dos possíveis procedimentos de cálculo de um neurônio com  $n$  entradas. O neurônio realiza uma soma ponderada das variáveis de entrada, que é então acrescida de um parâmetro denominado bias. O resultado desta operação é chamado de ativação total do neurônio, e está apresentado na Equação 2.3. A ativação do neurônio é o argumento de uma função de transferência também conhecida como função de ativação, gerando o sinal de saída [103].



**Figura 2.5:** Estrutura de um neurônio.

$$a = \sum_{i=1}^n (w_i e_i) + b_1 \quad (2.3)$$

onde  $a$  representa a ativação total,  $w_i$  é o peso associado a entrada  $i$ ,  $e_i$  é a variável de entrada  $i$ ,  $b$  é o bias,  $n$  é número total de variáveis de entrada, e  $s$  é o sinal de saída.

A função de não linearidade sigmoidal é a função de ativação não linear diferenciável comumente empregada em redes FMLP, podendo apresentar duas formas, a sigmoidal logística (Equação 2.4) e a tangente hiperbólica (Equação 2.5)

$$f = \frac{1}{1 + e^{-a}} \quad (2.4)$$

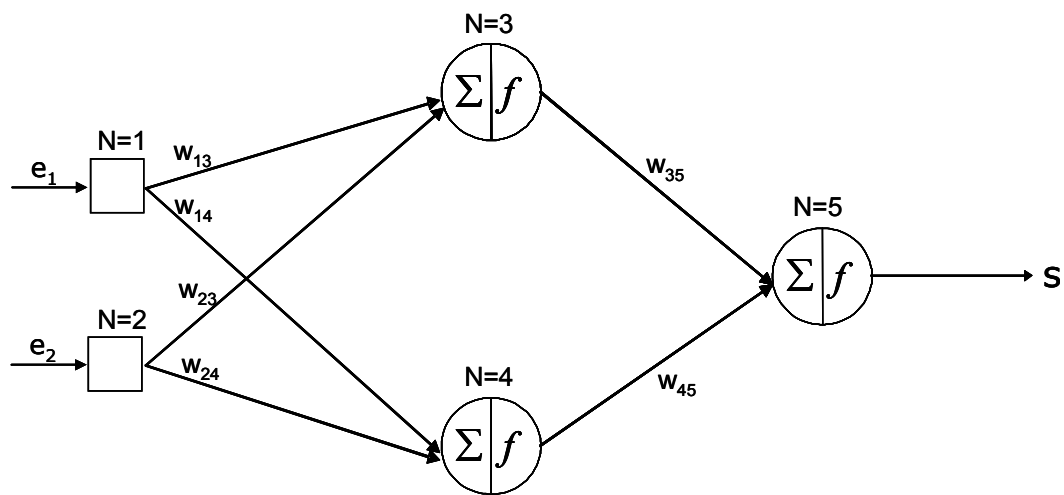
$$f = \text{atangh}(a) \quad (2.5)$$

Tipicamente, as redes FMLP são constituídas por camadas consecutivas de neurônios. A primeira camada é denominada camada de entrada, e é composta por um conjunto de unidades (neurônios) sensoriais que recebem os estímulos do ambiente, permitindo a entrada de sinais na rede. Estes neurônios não realizam processamento. Após a camada de entrada existe uma ou mais camadas escondidas, constituída de neurônios de processamento. Estas camadas são assim chamadas por não fazerem parte da entrada, e não gerarem sinais de saída. Por fim, existe uma camada de saída, também constituída de neurônios de processamento, responsável pela resposta da rede ao estímulo recebido [104]. Os sinais se propagam através da rede no sentido da primeira camada para última, o que deu origem a denominação *feedforward* ou redes de alimentação a diante.

A Figura 2.6 mostra um fluxograma de uma rede *feedforward* MLP com duas entradas, uma camada escondida composta por dois neurônios e uma camada de saída. Nesta figura  $N$  é a variável identificadora do neurônio. Para os neurônios da camada de entrada  $N$  assume os valores 1 e 2; para os neurônios da camada escondida  $N$  assume os valores 3 e 4 e, o neurônio da camada de saída é identificado com  $N$  igual a 5. O primeiro índice identificador do peso  $w$  representa o neurônio de origem do sinal recebido pelo neurônio  $N$ , enquanto o segundo índice identifica o neurônio receptor do sinal emitido pelo neurônio  $N$ . Os bias dos neurônios 3, 4 e 5 não estão representados no fluxograma para fins de simplicidade.

Cybenko [105] e Funahashi [106] provaram matematicamente que as redes

FMLP com uma única camada escondida utilizando função de ativação sigmoideal, e função de ativação linear na camada de saída conseguem aproximar qualquer função não linear com a precisão desejada, dependendo do número de neurônios na camada escondida. A propriedade de aproximação universal de funções explica o grande interesse deste tipo de rede na descrição de uma série de fenômenos. A aproximação de uma função não linear pela rede neural a um conjunto de dados é realizada durante uma etapa denominada treinamento. O treinamento consiste na busca dos pesos e bias que melhor se ajustem ao conjunto de dados de entrada.



**Figura 2.6:** Estrutura de rede *Feedforward Multilayer Perceptron* para uma rede com 2 entradas e uma saída, com 2 neurônios na primeira camada e 1 neurônio na segunda camada.

Um breve histórico do desenvolvimento área de redes neurais está disponível em [107]. Neste trabalho o algoritmo de treinamento denominado *backpropagation* é identificado como um marco no desenvolvimento de redes neurais e responsável pelo estímulo as pesquisas na área. O algoritmo *backpropagation* criado por Rumelhart *et al.* [108] veio, em 1986, recuperar a credibilidade das redes neurais, que havia sido posta em dúvida em 1969, quando Minsky e Papert [109] publicaram o livro *Perceptron*. Minsky e Papert [109] argumentavam que os neurônios artificiais apresentavam limitações em suas aplicações, não possuindo capacidade de aprendizado para resolver problemas simples e não possuíam adequada sustentação matemática.

Sietsma e Dow [110] resumem o algoritmo *backpropagation* da seguinte forma: a rede neural aprende comparando a sua saída, associada a cada entrada, com a saída

desejada de cada dado de treinamento, calculando o erro (saída calculada–saída desejada), e propagando o erro de trás para frente (*backwards*) através da rede. O valor da função erro de cada neurônio depende do erro do neurônio da camada seguinte, ao qual está conectado.

Os procedimentos de cálculo do algoritmo *backpropagation* é apresentado a seguir, baseado na exposição encontrada em [104]. O erro  $e$  de um neurônio da camada de saída  $j$  na iteração  $nd$  (isto é, na apresentação do dado de treinamento  $nd$  a rede) é calculado pela Equação 2.6, onde  $s$  é a saída calculada e  $y$  a saída desejada. O erro médio quadrático  $E$  em relação ao neurônio  $j$  e ao dado de treinamento  $n$  é calculado pela Equação 2.7.

$$e_j(nd) = s_j(nd) - y_j(nd) \quad (2.6)$$

$$E_j(nd) = \frac{1}{2} e_j^2(nd) \quad (2.7)$$

O erro  $E_c$  de todos os neurônios de uma mesma camada pode ser calculado pela Equação 2.8, onde  $N$  representa o número total de neurônios na camada  $j$ :

$$E_c(nd) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N E_j(nd) \quad (2.8)$$

O erro médio quadrático da rede  $E_M$  em relação ao número total de dados de treinamento  $NTD$  é obtido pela Equação 2.9.

$$E_M = \frac{1}{NTD} \sum_{nd=1}^{NTD} E_c(nd) \quad (2.9)$$

O erro médio quadrático da rede  $E_M$  é função de todos os parâmetros livres (pesos e bias), e representa, para um determinado conjunto de treinamento, a função objetivo associada ao desempenho da rede. O objetivo do treinamento é estimar os parâmetros livres que minimizam o erro  $E_M$ . Considerando que o algoritmo de treinamento ajusta os pesos e bias a cada apresentação de um dado de treinamento, até que uma época (apresentação completa do conjunto de treinamento) tenha sido feita, a média de todos os ajustes individuais é uma estimativa do ajuste real a ser realizado para minimizar os erros de todo o conjunto de treinamento.

A saída de um neurônio  $j$  está associada a sua ativação. O algoritmo *backpropagation* aplica uma correção nos pesos proporcional à derivada parcial do erro  $E_M$  em relação ao peso  $\frac{\partial E_M(\text{nd})}{\partial w_j(\text{nd})}$ , que determina a direção de busca para minimização do erro  $E_M(\text{nd})$ .

Aplicando a regra delta, a correção  $\Delta w_j(\text{nd})$  é calculada por:

$$\Delta w_j(\text{nd}) = -\eta \frac{\partial E_M(\text{nd})}{\partial w_j(\text{nd})} \quad (2.10)$$

onde  $\eta$  é a taxa de aprendizagem do algoritmo. A Equação 2.10 pode ser calculada pela expressão apresentada na Equação 2.11:

$$\Delta w_j(\text{nd}) = \eta \delta_j(\text{nd}) y_{j-1}(\text{nd}) \quad (2.11)$$

onde  $\delta_j$  é a derivada local do neurônio  $j$  e  $y$  é a saída do neurônio da camada anterior. Se o neurônio  $j$  for um neurônio de saída a derivada local é calculada pela Equação 2.12:

$$\delta_j(\text{nd}) = e_j(\text{nd}) \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_j \quad (2.12)$$

e se for um neurônio intermediário pela Equação 2.13

$$\delta_j(\text{nd}) = \left( \frac{\partial f}{\partial a} \right)_j \sum_k \delta_k(\text{nd}) w_{kj}(\text{nd}) \quad (2.13)$$

onde  $k$  são os neurônios da camada posterior à camada à qual pertence o neurônio  $j$ . Assim o erro da camada escondida é função dos erros das camadas posteriores. O erro é retropropagado para os neurônios no sentido da saída para a entrada da rede.



### 2.7.5.2 Generalização das redes neurais

Como citado, as redes neurais são consideradas aproximadores universais. Entretanto, segundo Ferreira [111] é necessário que, além de apresentarem resultados satisfatórios para os dados disponíveis, as redes sejam capazes de representar adequadamente novos dados, isto é, a rede possua boa capacidade de generalização.

Haykin [104] afirma que a falta de generalização pode ser atribuída a “memorização”, durante o treinamento utilizando dados de entrada e saída, de características presentes nestes dados (como por exemplo, ruídos) que não são características reais da função a ser aproximada, prejudicando a generalização do modelo. Esta característica é denominada de sobre-ajuste dos dados. Três fatores podem influenciar a generalização: (1) para uma estrutura de rede fixa, o tamanho do conjunto de dados de treinamento, (2) para um conjunto de dados fixo, a arquitetura da rede neural, e (3) a complexidade do problema.

A metodologia denominada regularização é uma das mais utilizadas para melhorar a generalização de redes do tipo MLP, e pode ser classificada em: (1) Técnicas de estabilização de estruturas, e (2) Procedimentos de Tikhonov. Além destas, alguns procedimentos heurísticos foram desenvolvidos [111]. O desenvolvimento a seguir das metodologias de regularização está baseado no trabalho de Ferreira [111].

A estabilização de estrutura é a determinação adequada do número de neurônios na camada escondida para aproximação de uma função que represente o fenômeno de interesse. Existem três formas de estabilização da estrutura. A primeira consiste na comparação do desempenho de diferentes redes na descrição de um conjunto independente de dados, isto é, dados que não foram utilizados no treinamento. A segunda consiste em, a partir de um modelo com um número de neurônios elevado, aplicar algoritmos de poda, removendo os neurônios desnecessários. A terceira consiste em, a partir de uma rede extremamente simples, adicionar, ao longo do treinamento adicionar neurônios à camada escondida, até que se atinja um número satisfatório. Este método é conhecido como construtivo.

A técnica de regularização de Tikhonov é aplicada a problemas mal-formulados. Problemas mal-formulados não possuem informação suficiente no conjunto de dados disponíveis para realizar um mapeamento único entrada-saída em regiões onde não existem dados. No caso das redes isto significa que não há garantia que a predição do comportamento de dados novos será feita corretamente

A teoria de regularização de Tikhonov implica na inserção de conhecimento prévio ao problema de modo a torná-lo bem formulado. Na ausência de conhecimento prévio, a única informação a ser inserida é o elevado grau de suavidade da função a ser aproximada, no sentido que entradas similares correspondem a saídas similares. Na prática o procedimento de Tikhonov consiste na alteração da função objetivo para que redes que ajustem demasiadamente os dados de treinamento sejam penalizadas, no sentido de apresentarem valores elevados da mesma.

Dentro os procedimentos heurísticos desenvolvidos para treinamento de redes com boa capacidade de generalização destacam-se os procedimentos de parada antecipada, escalonamento do ganho da função de ativação e treinamento de inserção de ruídos.

A parada antecipada tem como objetivo evitar que ruídos presentes no conjunto de dados interfiram no treinamento da rede. Este método consiste na divisão do conjunto de dados em três, um conjunto para treinamento, um para teste e um terceiro para validação. O conjunto de teste é utilizado para monitorar o desempenho do erro da rede para dados novos, e quando o erro deste conjunto aumenta o treinamento é interrompido. O conjunto de validação é utilizado para avaliação do desempenho da rede para dados novos que não tiveram influência no treinamento.

A técnica heurística de escalonamento da função de ativação é baseada no controle da não linearidade da rede. Em redes MPL com uma única camada escondida com função de ativação sigmoideal e uma única saída linear, a não linearidade depende do parâmetro  $a$  (ativação) da função sigmoideal. Reed *et al.*[112] desenvolveram uma técnica de pós-ajuste da ativação das funções sigmoideais através da multiplicação por um fator que funciona como uma redução da inclinação da função sigmoideal.

A inserção de ruídos  $\underline{v}_k$  aos dados de entrada  $\underline{x}_k$  integrantes do conjunto de treinamento também é uma forma de regularização. Neste método, a saída associada ao padrão corrompido  $\underline{x}_k + \underline{v}_k$  é a mesma associada ao padrão  $\underline{x}_k$ . Portanto, os dados para treinamento são os padrões  $(\underline{x}_k + \underline{v}_k, d_k)$ . O objetivo da inserção do ruído é dificultar o ajuste de um determinado par  $(\underline{x}_k, d_k)$ , diminuindo o sobre-ajuste. O efeito da inserção de ruídos na entrada sem alteração da saída pode ser interpretado como o fornecimento da informação que, para entradas similares a saída tem pouca variação, conforme a teoria de suavidade da função de Tikhonov. O princípio de reduzida sensibilidade da rede as entradas como forma de aumentar a capacidade de generalização, para que entradas semelhantes produzam saídas

semelhantes elaborado por Matsuoka [113] se encaixa na técnica de generalização heurística de inserção de ruídos.

Holmström e Koistinen [114] propuseram um método de treinamento através da inserção de ruídos aditivos aos dados de entrada no desenvolvimento de redes multicamadas *feedforward* com o algoritmo de treinamento *backpropagation*. O trabalho, apesar de não provar que a inserção de ruídos melhora a generalização, estabelece regras matemáticas para a determinação da forma do ruído a ser inserido.

Sietsma e Dow [110] investigando técnicas para criar redes neurais com boa capacidade de generalização, relataram que as redes treinadas durante o trabalho apresentaram taxa de erro entre 17 e 14% quando treinadas com dados sem ruídos, enquanto redes treinadas com ruídos apresentaram erros de menores de 0,5%. Os autores concluíram que para obter redes com boa capacidade de generalização é necessário estruturas superiores à mínima necessária para realização da tarefa, e que o treinamento deve ser realizado com ruídos (no caso específico aleatório) nas variáveis de entrada. Redes treinadas na presença de ruídos nos dados de entrada possuem maior número de neurônios ao comparar com redes treinadas com dados limpos.

Bishop [115] comparou a capacidade de generalização de três métodos de construção de redes neurais: (1) Minimização da função soma do quadrado dos erros, com inserção de ruído na entrada, (2) Minimização direta de uma função da soma do quadrado dos erros com regularização sem adição de ruídos nos dados de entrada e, (3) Minimização da função soma do quadrado dos erros e posterior correção dos pesos. O autor constatou que se a amplitude do ruído for pequena, os três métodos produzem redes com capacidades de generalização semelhantes.

Além da inserção da informação de suavidade, o fornecimento de informações a respeito do fenômeno obtidas por modelos semi-empíricos tem sido utilizado, sendo muitas vezes empregado como uma técnica de ampliação de dados. Tsen *et al.* [116] publicaram modelagem *via* redes neurais do processo de polimerização. Os dados disponíveis para desenvolvimento das redes eram escassos. Desta forma, os autores utilizaram uma metodologia de ampliação de dados através da geração de pontos por extrapolação e interpolação de informações dos gradientes de um modelo teórico. A rede neural construída a partir dos dados ampliados teve um desempenho superior para correlacionar as variáveis de interesse, quando comparada com outros modelos híbridos e quando comparada com modelos

teóricos cujos os parâmetros foram ajustados utilizando somente os dados experimentais.

Milanič *et al* [117] possuíam 23 pontos experimentais para modelar o processo de produção do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), os quais, segundo os autores, poderiam não conter todas as características relevantes do processo. Um modelo de redes neurais conseguiria descrever com qualidade os dados experimentais, porém, seria deficiente em termos de generalização. A metodologia de ampliação de dados de Tsen *et al.* [116] foi aplicada, com as informações necessárias para geração de novos pontos obtidas através de modelo semi-empírico. As Equações 2.14 e 2.15 foram utilizadas para determinação do novo par entrada-saída:

$$\hat{f}(x) = \sum_i^{NP} w_i \hat{f}(x_i) \quad (2.14)$$

$$\hat{f}_i(x) = f(x_i) + \nabla f_i(x)(x - x_i) \quad (2.15)$$

onde  $x$  é o ponto novo;  $x_i$  é o ponto experimental;  $\hat{f}(x)$  representa o valor estimado (interpolação ou extrapolação) da função no ponto de treinamento  $x$ ;  $f(x_i)$  é o valor medido da função no ponto  $x_i$ ,  $\hat{f}_i(x)$  é um valor experimental aproximado, NP é o número de pontos próximos a  $x$  considerados para cálculo,  $w_i$  é um fator de ponderação proporcional a distância dos pontos criados ao ponto experimental.  $\nabla f_i(x)$  é a derivada que pode ser estimada através dos pontos experimentais ou através de modelos teóricos. O modelo desenvolvido apresentou boa precisão, porém os autores levantaram a dependência do procedimento de ampliação de dados de um modelo teórico como o principal problema do método.

Brown *et al.*[118] utilizaram a inserção de ruídos para aumentar o número de dados de treinamento de uma rede neural de classificação, a qual tinha a finalidade a identificação de áreas com potencial da mineração de ouro. Segundo os autores, redes de classificação precisam ser treinadas com a mesma quantidade de dados para cada uma das classes que se deseja identificar. No caso do problema em questão, existia uma quantidade de dados superior da classificação “árida” do que a classificação “produtora”. Dois tipos de ruídos foram investigados, com distribuição uniforme e distribuição normal. Os autores utilizaram dados do sistema de informação geográfica e critérios originados do conhecimento das características de solo com potencial para produção de ouro para construção de um

modelo, *via* redes neurais, para classificação das áreas. A Tabela 2.25 mostra dois conjuntos de dados utilizados durante o desenvolvimento da rede neural técnica de generalização heurística de parada antecipada:

**Tabela 2.25:** Conjunto de dados utilizados para desenvolvimento das redes de classificação de Brown *et al.* [118].

Conjunto	Treinamento			Teste			Validação		
	Produtora	Árida	Total	Produtora	Árida	Total	Produtora	Árida	Total
Original	46	53	99	39	49	88	35	46	81
Estendido	1058	1053	2111	897	895	1792	35	46	81

O conjunto original possui apenas os dados reais. Neste caso, apenas um número reduzido dos dados disponíveis das áreas áridas foi utilizado. Os dados das áreas férteis foram submetidos a perturbações, sendo ampliados de 46 para 1058 no conjunto de treinamento, e de 39 para 897 no conjunto de teste. O conjunto de validação não foi ampliado. Foram utilizados todos os dados experimentais disponíveis das áreas áridas. Os autores concluíram que a rede construída a partir do banco de dados estendido apresentou maior precisão em relação às redes construídas a partir dos dados originais e maior capacidade de generalização.

### 2.7.5.3 Modelagem das reações de HDT via redes neurais

Os procedimentos para levantamento de dados de reações de HDS em planta-piloto torna difícil a aquisição de dados em quantidade suficiente para construção de redes neurais. Portanto, as redes têm sido utilizadas para correlacionar a influência de variáveis operacionais com a concentração de enxofre no produto hidrogenado utilizando dados industriais.

A utilização de dados industriais deve ser feita com critério. A principal dificuldade consiste no controle de todas as variáveis relevantes para o HDS, garantindo operação estável, fundamental no levantamento de modelos cinéticos estacionários. Além disso, na maioria dos casos, não existe variabilidade suficiente das variáveis de entrada para identificação de sua influência.

Duas aplicações utilizando redes neurais para descrever o processo de HDS podem ser encontradas em Lukec *et al.* [119] e Arce-Medina e Paz-Paredes [120]. No primeiro trabalho, uma rede neural para a predição da concentração total de enxofre no produto hidrogenado de uma unidade de HDS processando uma mistura de gasóleo DD e LCO foi desenvolvida, tendo como entradas a vazão volumétrica total de carga, a densidade e a concentração de enxofre total da carga, a vazão volumétrica de LCO que compõe a carga total, temperatura de entrada do reator, pressão e vazão de gás de reciclo. A arquitetura de rede utilizada foi a FMLP com algoritmo de treinamento *backpropagation*. A rede final possuía 6 neurônios na camada escondida e correlação entre os dados preditos e experimentais de 0,9515. No segundo trabalho, uma rede feedforward MLP com função de transferência sigmoideal tanto na camada escondida (cinco neurônios), quanto na camada de saída foi utilizada para o desenvolvimento de rede neural para predição de concentração de enxofre, variação de pressão e temperatura ao longo do reator, e vazão de produto em uma unidade industrial de HDS de nafta (quatro saídas simultâneas). Ambos os trabalhos tiveram sucesso em representar o fenômeno. Outras arquiteturas de redes têm sido avaliadas, como a RBF (*radial base functions*), porém não mostraram melhor desempenho do que a MLP [121].

Em uma tentativa de diminuir o empirismo da rede nas simulações do HDS do LCO, foram utilizadas como entradas das redes, além das condições operacionais (temperatura de reação, pressão total, LHSV) e as concentrações iniciais de DBT, 4-MDBT, 4,6 DMBDT, as constantes cinéticas estimadas assumindo cinética tipo Langmuir-Hinshelwood. Tenta-se fornecer informações sobre mecanismos reacionais à rede, incluindo a inibição por nitrogênio. Os dados experimentais para treinamento, em um total de 19, e validação foram obtidos na literatura [122].

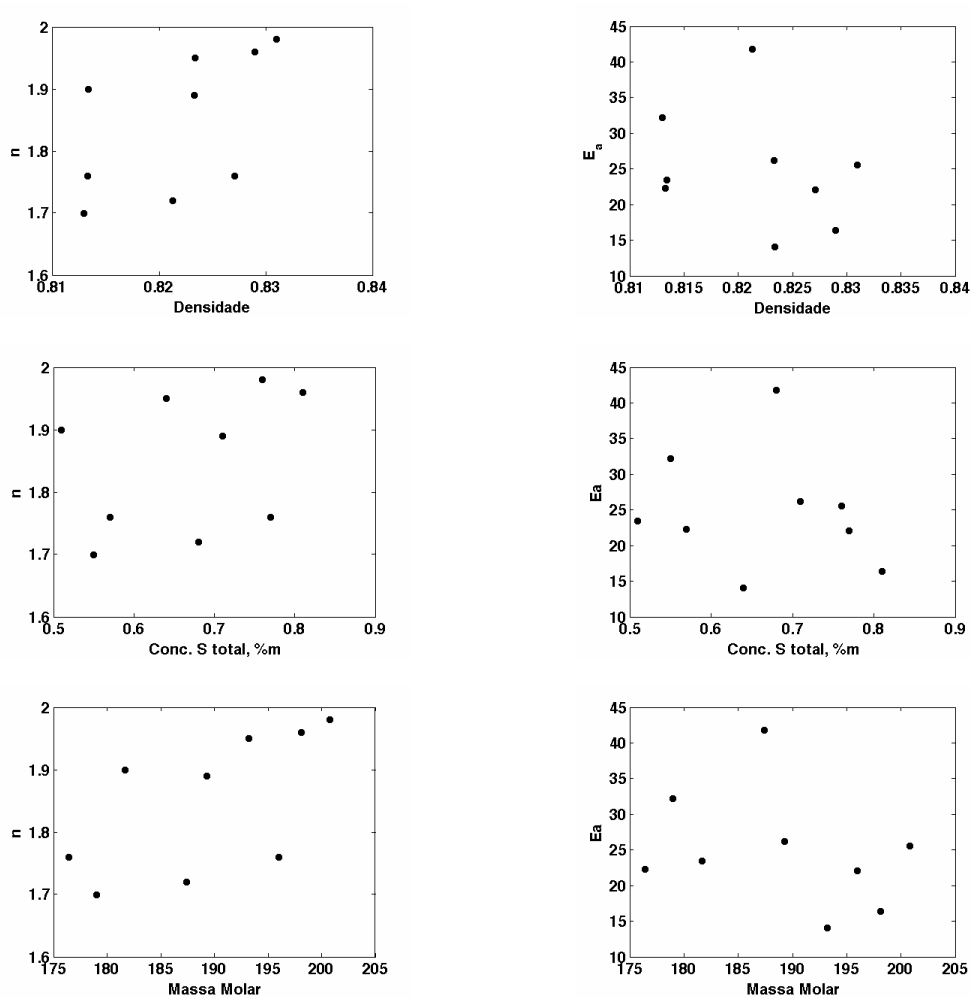
### **2.7.6 Incorporação da reatividade de diferentes cargas**

Por convenção, nesta tese o termo reatividade de carga se refere ao comportamento cinético característico de uma carga específica. Podemos dizer que um modelo que consiga identificar e quantificar os diferentes comportamentos cinéticos das cargas incorporou as reatividades das mesmas, e pode ser aplicado a diferentes cargas.

A modelagem denominada composicional, onde algoritmos matemáticos são aplicados para discriminação dos grupos de moléculas por reatividade, conforme procedimento descrito na Subseção 2.7.1, é uma forma de incorporação das reatividades de carga. Modelos composicionais conseguem ser aplicados para diferentes cargas, uma vez que discriminam grupos de moléculas que terão mesmo comportamento cinético, quando submetidos às mesmas condições operacionais. Porém, como já citado, esta abordagem necessita de informações analíticas sofisticadas, como espectrometria de massas, nem sempre disponíveis [10]. Após a identificação dos grupos de moléculas, é realizada a modelagem do reator e da cinética das reações envolvidas, podendo ser aplicados os mais diferentes níveis de detalhamento. A tendência é, quanto maior o número de agrupamentos de moléculas necessários para descrever a reatividade da carga, mais simples será a abordagem cinética e de descrição dos fenômenos do reator, de forma a reduzir o esforço computacional para resolução das equações diferenciais de balanço de massa. A abordagem composicional é trabalhosa e com campo de aplicação limitado, principalmente pela carga analítica necessária, tornando interessante o desenvolvimento de abordagens alternativas para generalização de modelos de reações de HDS para diferentes cargas.

Devido às características da modelagem composicional, uma abordagem simplificada tem sido explorada, que se baseia na correlação de macro-propriedades das cargas com sua reatividade. Analisando a Figura 2.7, é observado que não é possível estabelecer uma correlação entre energia de ativação e ordem de reação em relação ao enxofre com as propriedades do óleo [101] quando estas são tomadas isoladamente.

Apesar de uma macro-propriedade físico-química isolada não ser suficiente para identificar o comportamento cinético de diferentes cargas, é possível que um conjunto de macro-propriedades físico-químicas, que tragam informações importantes a respeito da composição do óleo, o faça. Um modelo que incorpore as correlações entre este conjunto de propriedades e os parâmetros cinéticos deverá conseguir descrever o processo de HDT para diferentes cargas.



**Figura 2.7:** Correlação da densidade, concentração de enxofre total e massa molar com a ordem de reação em relação ao enxofre (n) e a energia de ativação (Ea) [101].

A identificação uma correlação entre propriedades e reatividade de carga foi realizada por Ho [16] através da hidrogenação de treze óleos diferentes com alta concentração de enxofre total (0,95%*m* a 3,17%*m*) . Foram selecionadas 24 propriedades físico-químicas, mostradas na Tabela 2.26. Devido à correlação entre as variáveis, a técnica PLS (*Partial Least Squares*) foi aplicada. A técnica PLS realiza combinações lineares entre as propriedades de modo que estas sejam ortogonais entre si, e concentra as informações contidas nas variáveis originais. Neste caso, 65% da informação contida nas 24 propriedades foi capturada por 3 combinações lineares. Comparando os coeficientes de cada uma das propriedades nas combinações lineares, foi identificado que as propriedades mais importantes eram o °API, a concentração de dibenzotiofeno e a concentração de nitrogênio total. Efetuando uma regressão



não linear entre reatividade e as três propriedades, foi identificada a correlação da Equação 2.15. Os autores denominam reatividade a constante de reação volumétrica estimada assumindo ordem de reação em relação ao enxofre de 1,5 e energia de ativação de 20 kcal/mol; o catalisador utilizado foi de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 2.26:** Propriedades selecionadas para definição da correlação entre propriedades e reatividade <sup>1</sup> [128].

Propriedades	
Enxofre total	% de hidrogênio no óleo
Total de enxofre não tiofênico	Compostos de enxofre em aromáticos com 3 e 4 anéis
Compostos não tiofênicos	Monoaromáticos
Tiofenos	Diaromáticos
Benzotiofenos	Triaromáticos
Dibenzotiofenos	Naftênicos
β-dibenzotiofeno II	Aromáticos totais
β-dibenzotiofeno II	Parafinas totais
Compostos de enxofre com 3 e 4 anéis	° API
Compostos de enxofre não discriminados com 1 e 2 anéis	Número de bromo
Nitrogênio total	PIE
Nitrogênio básico	PFE

(1) As propriedades são sempre a concentração do composto especificado na Tabela

$$HDS_{\text{reatividade}} \mu (API)^{2,18} (DBT)^{-0,31} (N)^{-0,2} \quad (2.15)$$

onde DBT é a concentração de dibenzotiofenos e N a concentração de nitrogênio total.

Vislumbrando a possibilidade que óleos hidrogenados com concentração de enxofre total na faixa de 250 a 1600 ppmw possam sofrer uma nova reação de HDS para redução de enxofre para concentrações abaixo de 10 ppmw, um estudo para determinação da correlação entre propriedades e reatividade foi feito. Foram utilizadas 13 cargas com menor concentração de enxofre total [123]. A correlação obtida está apresentada na Equação 2.16.

$$HDS_{\text{reatividade}} \mu 2,34 - 0,012N \quad (2.16)$$

onde N é a concentração de nitrogênio total em ppmw. As correlações expressas pelas Equações 2.5 e 2.6 estão de acordo com os estudos de cinética das reações de HDS com compostos modelos, onde o nitrogênio aparece como um forte inibidor das reações de HDS.

Os bons resultados para correlação de propriedades e reatividade obtidos

mostram que esta abordagem é promissora para generalização dos modelos de HDS e possui uma grande vantagem por necessitar de um grupo reduzido de análise.

### 3 Materiais e Métodos

Apesar do levantamento dos dados experimentais não ter sido realizado durante esta tese, é fundamental para a avaliação dos modelos que serão desenvolvidos as informações das condições nas quais estes foram obtidos. Por isso, neste capítulo, nas Seções 3.1 e 3.2 serão apresentados a unidade experimental e os procedimentos para realização dos testes experimentais. As quatro próximas seções abordarão, na Seção 3.3 os critérios para a seleção dos dados experimentais e os métodos analíticos utilizados para caracterização das cargas e produtos; na Seção 3.4 as características físico-químicas das cargas e correntes que participam da sua composição, bem como a formulação das mesmas; na Seção 3.5 as condições operacionais utilizadas no levantamento dos dados, e na Seção 3.6 será realizada uma análise dos dados experimentais.

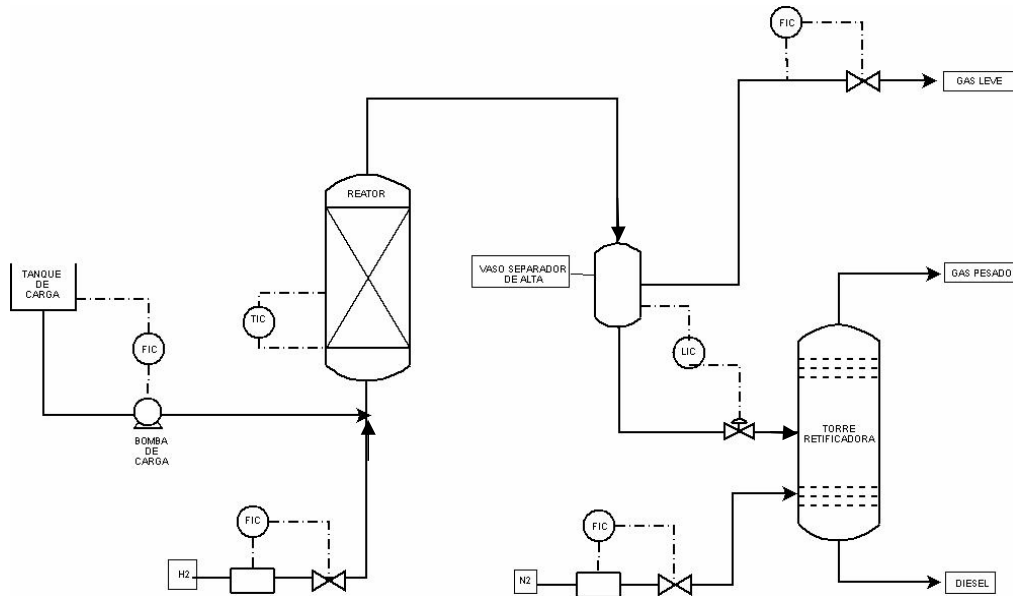
#### 3.1 Unidade experimental

Duas unidades piloto foram utilizadas, ambas apresentam o mesmo princípio de funcionamento. Os reatores operaram isotermicamente, sem reciclo da fase líquida.

A descrição das unidades piloto será feita tomando como referência o esquema genérico da Figura 3.1. A carga é armazenada em tanque que, dependendo do ponto de ebulição da carga, pode estar aquecido. O tanque fica sobre uma balança, sendo a carga injetada na unidade através de uma bomba dosadora de precisão, com vazão controlada pela taxa de decréscimo da massa. A carga é misturada com hidrogênio antes de entrar no reator. A vazão de hidrogênio é controlada através de sensor mássico. A mistura carga e hidrogênio entra no reator em escoamento ascendente.

O efluente do reator é enviado para um vaso separador que opera a pressões elevadas. A fase gasosa proveniente deste primeiro vaso separador contém principalmente hidrogênio, e em menor concentração hidrocarbonetos leves (metano, etano, propano, n-butano, iso-butano, n-pentano e iso-pentano) gerados por craqueamento térmico, sulfeto de hidrogênio e amônia. Esta fase gasosa é denominada gás leve. O gás leve é quantificado em medidor de gás úmido e enviado para análise cromatográfica. A fase líquida tem sua pressão

reduzida e é enviada para uma torre de retificação para remoção do sulfeto de hidrogênio, o gás de retificação é o nitrogênio.



**Figura 3.1:** Fluxograma da unidade piloto de HDT [46].

Após o tratamento na etapa de retificação o produto hidrogenado é considerado seguro para manipulações. O gás removido da fase líquida durante a etapa de retificação é denominado gás pesado, e analogamente ao gás leve, é quantificado em medidor de gás úmido e enviado para análise cromatográfica [46].

Os termopares para medida da temperatura se localizam em poço axial dentro do leito catalítico. As variações de temperatura ficam na faixa de +/- 1K e de pressão na faixa de +/- 0,1 bar.

## 3.2 Procedimento experimental

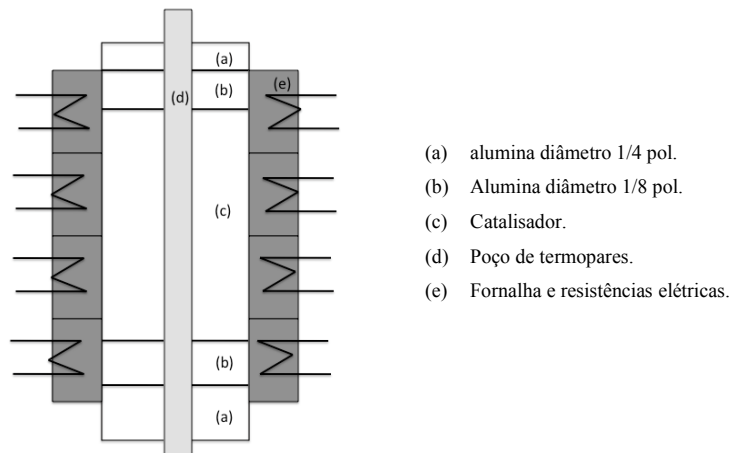
### 3.2.1 Carregamento do reator

A Figura 3.2 mostra o esquema de carregamento do reator. Antes do leito catalítico existem duas camadas de material inerte, a primeira de alumina com diâmetro de 1/4

de polegada e a segunda de alumina com diâmetro de 1/8 de polegada. Estas camadas têm a função de auxiliar na interação entre a carga e o hidrogênio, na distribuição de ambos no leito catalítico e, também, constituem uma zona de aquecimento, onde os reagentes atingem a temperatura de reação. O leito catalítico está localizado acima das camadas de alumina, e é seguido de mais duas camadas de alumina com diâmetro de 1/8 de polegada e 1/4 de polegada, respectivamente, com a função de impedir arraste do catalisador.

O procedimento do carregamento consiste na medição em proveta do volume de catalisador necessário e no registro da massa do mesmo, na medição da altura do reator correspondente a este volume e compactação do leito catalítico.

Apesar das reações de HDT serem exotérmicas, existe uma perda de calor pelas paredes suficiente para reduzir a temperatura do leito. Para manter a temperatura, o reator é envolvido por uma fornalha que fornece o calor necessário para manutenção da temperatura da reação



**Figura 3.2:** Diagrama esquemático do carregamento do reator.

### 3.2.2 Testes de pressão, secagem e sulfetação do catalisador

Os testes de pressão da unidade foram realizados em duas etapas. Na primeira nitrogênio foi admitido e a pressão da unidade elevada, a uma taxa que não causasse danos ao catalisador, até a pressão desejada, geralmente  $10 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  superior à maior pressão de teste.

Esta condição foi por um período de três horas. A unidade foi considerada sem vazamento quando não se registrou queda de pressão neste período superior a  $1 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ . A segunda etapa consistiu na troca do nitrogênio pelo hidrogênio e a manutenção da unidade na pressão desejada por três horas. O critério para avaliação da existência de vazamentos foi o mesmo da primeira etapa. Todo o teste de pressão ocorre a temperatura ambiente.

A troca do gás é necessária por ser o hidrogênio uma molécula menor do que o nitrogênio, podendo permear por pontos onde o nitrogênio não permeia. Questões de segurança impedem a utilização somente do hidrogênio. A primeira verificação, detecta pontos de vazamento onde o hidrogênio poderia permear em quantidade significativa. Sendo um gás inflamável, os riscos de acidentes graves seriam grandes.

Após a aprovação da unidade no teste de pressão, a etapa de secagem do catalisador foi iniciada. A pressão elevada foi mantida elevada, e fluxo de hidrogênio foi admitido na unidade, e elevou-se a temperatura a uma taxa de  $25^\circ\text{C}/\text{h}$  para uma temperatura superior ao ponto de ebulição da água. Manteve esta condição por um período de duas a três horas.

Finalizada a secagem, etapa de sulfetação foi iniciada, com o bombeamento da carga de sulfetação. A carga de sulfetação é uma corrente hidrogenada na faixa do óleo diesel, dopada com dissulfeto de carbono. Durante a sulfetação a temperatura de reação foi elevada em três etapas. Na primeira etapa a temperatura foi elevada de  $110^\circ\text{C}$  para  $220^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $25^\circ\text{C}/\text{h}$  e mantida na temperatura final por quatro horas. Na segunda etapa a temperatura foi elevada de  $220^\circ\text{C}$  para  $320^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $25^\circ\text{C}/\text{h}$ , e mantida na temperatura final por quatro horas. Na terceira e última etapa, a temperatura foi elevada de  $320^\circ\text{C}$  para  $345^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $25^\circ\text{C}/\text{h}$  e mantida temperatura final por seis horas.

### **3.2.3 Estabilização da atividade catalítica**

Terminada a sulfetação foram ajustadas as condições operacionais para condições do primeiro teste experimental e a carga de sulfetação foi substituída pela carga de estabilização. A carga de estabilização é uma corrente de destilação direta, não possuindo compostos com alta reatividade em sua composição.

A análise de acompanhamento realizada para determinar a estabilidade do catalisador foi a densidade. Em intervalos de quatro em quatro horas foi realizado o ensaio de densidade no produto. O catalisador foi considerado estável e preparado para iniciar a etapa de teste quando, após três medidas de densidade consecutivas, não foi verificada alterações significativas na mesma.

#### **3.2.4 Execução do teste**

Finalizada a etapa de estabilização da unidade foi dado início aos testes de hidrogenação. As condições foram ajustadas para as condições de teste e o desenvolvimento das reações foi monitorado até que a unidade entrasse em estado estacionário. Analogamente a fase de estabilização, o catalisador foi considerado estava estável no momento em que não foram detectadas variações na densidade do produto. Atingida a estabilização, a coleta de amostra do produto foi iniciada em volume suficiente para realização das análises.

A coleta do produto é realizada durante um período denominado balanço, durante o qual foram monitoradas as variáveis necessárias para a consolidação dos dados operacionais do teste, como massa de carga consumida, volume de gás leve e gás pesado gerados, volume de hidrogênio, massa de produto gerada, temperatura de reação, pressão total no reator, temperatura ambiente.

Finalizada a coleta do produto, a cromatografia do gás leve e pesado foi iniciada. Ao término das cromatografias o teste é considerado encerrado e válido, após a verificação do rendimento líquido que, no caso de destilados, deve ficar entre 98%*m* a 102%*m*.

### **3.3 Critérios para seleção dos dados experimentais e métodos analíticos de caracterização**

Os dados experimentais utilizados para o desenvolvimento dos modelos foco desta tese fazem parte do banco de dados de hidrotreamento de destilados médios do CENPES. Este banco contém o histórico da evolução da composição físico-química das

cargas processadas nas unidades industriais, bem como as condições operacionais típicas. Os experimentos que constituem este banco foram realizados com diferentes finalidades, tais como confirmação de condições de projeto. Portanto, existe uma grande parcela de testes experimentais não adequados para desenvolvimento de modelos segundo a metodologia proposta neste trabalho. Principalmente por não terem variabilidade suficiente das condições operacionais relevantes para a descrição matemática do processo, e serem muito severos em relação à hidrodessulfurização, com quase todas as conversões acima de 99%.

Da mesma forma que este banco de dados contempla a evolução composicional das cargas, contempla também a evolução da tecnologia de fabricação e formulação de catalisadores. Foi necessária uma análise para a seleção das cargas mais adequadas para modelagem por catalisador, uma vez que um modelo que incorporasse diferentes atividades catalíticas seria muito complexo, e não é foco deste trabalho.

Os critérios para seleção foram: (1) a identificação de cargas com propriedades físico-químicas diferentes, que se refletissem em diferentes comportamentos cinéticos em relação à hidrogenação, e portanto adequadas para estudo da incorporação da reatividade da carga nos modelos cinéticos de HDS e HDN; (2) existência de número suficiente de testes para ajuste paramétrico do modelo proposto, cuja formulação será descrita no Capítulo 4; e (3) variabilidade na variável resposta, isto é, as condições operacionais fossem adequadas para discriminação das influências das variáveis de entrada nas reações de HDS e HDN.

A Tabela 3.1 mostra o conjunto de análises experimentais e os métodos analíticos utilizados para caracterização composicional das cargas e dos produtos hidrogenados. Um dos objetivos do trabalho, como já citado, foi desenvolver modelos que tenham potencialidade de utilização em situações variadas. Isto é, poderá ser utilizado para planejamento e otimização de produção, definição de condições de projeto e estudos de configuração de processo. As informações analíticas utilizadas como entrada do modelo desempenham papel fundamental na sua aplicação. Um conjunto de análises complexas e com dimensões elevadas inviabiliza sua utilização em unidades operacionais. Estas unidades, na maioria das vezes, possuem em sua rotina as análises de especificação e análises cujas aplicações não demandem um gasto excessivo de tempo, tanto na execução quanto na interpretação dos resultados.

Do conjunto de variáveis selecionadas são análises de especificação a densidade, a concentração de enxofre total e a viscosidade, e as demais são de fácil implementação e execução.



**Tabela 3.1:** Análises experimentais para caracterização das cargas e produtos e métodos.

Análise experimental	Método
Densidade	ASTM D4052
Curva de destilação	ASTM D2887
Viscosidade cinemática	ASTM D445
Concentração de enxofre total	ASTM D5453
Concentração de nitrogênio total	ASTM D5762 ou ASTM D4629
Concentração de nitrogênio básico	UOP 269
Concentração de aromáticos total	ASTM D5156

A análise da densidade é feita pela injeção de aproximadamente 1 a 2 mL de amostra em um tubo submetido a uma oscilação. A mudança na frequência de oscilação devido à injeção da amostra é utilizada, junto com dados de calibração, para determinação da densidade. É uma análise precisa, com reprodutibilidade (diferença encontrada entre duas análises realizadas na mesma amostra, com equipamentos e técnicos diferentes) de 0,0005 em amostras de destilados médios [124].

A curva de destilação pelo método ASTM D2887 é obtida através da cromatografia gasosa. Uma coluna cromatográfica com recheio não polar, ou um tubo capilar aberto, é utilizado para eluir os hidrocarbonetos da amostra em ordem crescente de ponto de ebulição. A temperatura da coluna é elevada à uma taxa linear reprodutível e a área do cromatograma é gravada. Pontos de ebulição são atribuídos ao eixo temporal através de uma curva de calibração, obtida ao se utilizar as mesmas condições cromatográficas em uma amostra de composição conhecida, com mesma faixa de temperatura de ebulição esperada para a amostra. A curva de destilação da amostra pode então ser determinada. A reprodutibilidade dos principais pontos de fração vaporizada da amostra está na Tabela 3.2 [125].

**Tabela 3.2:** Reprodutibilidade da curva de destilação pelo método ASTM D2887 [131].

Temperatura, °C	Reprodutibilidade
PIE <sup>(1)</sup>	0,066x <sup>(4)</sup>
T5% <sub>m</sub> <sup>2</sup>	0,015(x+100)
T10% <sub>m</sub> - T20% <sub>m</sub>	0,015(x+100)
T30% <sub>m</sub>	0,013(x+100)
T40% <sub>m</sub>	4,3
T50% <sub>m</sub> - T90% <sub>m</sub>	4,3
T95% <sub>m</sub>	5,0
PFE <sup>3</sup>	11,8

<sup>(1)</sup> Ponto Inicial de Ebulição; <sup>(2)</sup> T5%<sub>m</sub>, temperatura na qual 5% da amostra está vaporizada. Mesma identificação é feita para as outras % de vaporizado, <sup>(3)</sup> Ponto Final de Ebulição e <sup>(4)</sup> x é a temperatura correspondente x% vaporizado.

Para a análise de viscosidade, o intervalo de tempo em que um volume de amostra leva para fluir através de um capilar de um viscosímetro padrão sob ação da

gravidade é medido. A viscosidade cinemática é obtida através de multiplicação do intervalo de tempo por uma constante de calibração do viscosímetro [126].

A técnica de determinação de enxofre total é a fluorescência de ultravioleta. O enxofre é oxidado a  $\text{SO}_2$  em uma atmosfera rica em oxigênio, com a exposição dos gases à luz ultravioleta (UV). Ao absorver o UV o  $\text{SO}_2$  é convertido em  $\text{SO}_2^*$  ( $\text{SO}_2$  excitado) que, ao retornar ao seu estado estável, emite um sinal que é captado pelos sensores, e através da sua intensidade é determinado o teor de enxofre total [82]. Para concentrações acima de 400 ppmw a reprodutibilidade do método é expressa por  $0,5797 \times X^{(0,75)}$  e para concentrações abaixo de 400 ppmw é expressa por  $0,1267 \times X$ , onde X é o valor experimental. A precisão do método é, portanto, uma função da concentração.

A técnica de quimioluminescência é aplicada para determinação de nitrogênio total. Dois métodos foram empregados, um para concentrações de nitrogênio acima de 100 ppmw e outro para concentrações abaixo de 100 ppmw, ambos com o mesmo princípio. Durante a análise a amostra é vaporizada e o nitrogênio orgânico é convertido em óxido nítrico (NO). O NO entra em contato com ozônio, sendo convertido na espécie excitada óxido de  $\text{NO}_2$ . Ao retornar ao seu estado estável, o composto emite uma luz e, com base na intensidade da luz emitida, o teor de nitrogênio é determinado [83]. A reprodutibilidade para concentrações acima de 100 ppmw é calculada pela expressão  $0,266 \times X$  e em concentrações abaixo de 100 ppmw pela expressão  $0,8094 \times X^{(0,5149)}$ . O nitrogênio básico é obtido pela técnica de titulação potenciométrica com faixa de detecção entre 0,0001 a 1,0% m de nitrogênio.

A determinação da concentração de aromáticos totais é feita por cromatografia em fluido supercrítico. A amostra é injetada em uma coluna de adsorção de sílica empacotada e, usando dióxido de carbono supercrítico como fase móvel, elui através da coluna. Os mono-aromáticos e poli-aromáticos são separados e identificados por um detector de chama ionizante. A reprodutibilidade da análise para concentração de aromáticos totais é de  $0,75 \times X^{0,23}$ , onde X é o valor experimental [127].

Informações composicionais importantes para determinação do comportamento cinético da carga em relação à hidrogenação são obtidas através das análises presentes na Tabela 3.1. As inibições das reações de HDS pelos compostos de nitrogênio e aromáticos discutidas na Seção 2.5 recomenda a incorporação da concentração destes compostos nos modelos. As análises de densidade, viscosidade e destilação trazem informação a respeito da distribuição de hidrocarbonetos, através da indicação da presença ou não de compostos com

alta massa molar. A viscosidade agrega também informações a respeito da solubilidade do hidrogênio no óleo, fundamental em um processo trifásico como o HDT de destilados médios onde se assume que as reações ocorrem na fase líquida.

### 3.4 Propriedades físico-químicas das cargas

Foram selecionadas sete cargas com propriedades físico-químicas distintas. Os componentes das cargas foram obtidos através do processamento de misturas de petróleos diferentes, porém, há predominância de um determinado petróleo, com percentual superior a 60% em todas as cargas. Este fato não garante semelhança composicional entre as misturas pois, como foram obtidas em um intervalo de oito anos, sendo provável que alterações composicionais no petróleo possam ter ocorrido.

A formulação de cada carga é apresentada na Tabela 3.3. A carga C<sub>4</sub> foi tomada como referência. As siglas DL, DP, GOLK, GOMK e LCO representam o valor da fração volumétrica das correntes de diesel leve, diesel pesado, gasóleo leve de coque, gasóleo médio de coque e óleo leve de reciclo, respectivamente, que compõem a carga C<sub>4</sub>, tomada como referência.

As propriedades dos componentes das cargas estão nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6. As identificações DE, PIE, T90, S, N, NB, AR foram assumidas para o menor valor da propriedade encontrado no conjunto de correntes. A apresentação das propriedades das demais cargas é feita comparativamente, somando em termos absolutos, o valor em que a propriedade em questão supera o menor valor encontrado. Correntes com mesma classificação possuem propriedades físico-químicas diferentes, portanto foram identificadas por tipos. As propriedades são dependentes do petróleo processado e das condições operacionais das unidades de origem.

Os componentes das cargas C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> têm origem do processamento de um mesmo tipo de mistura de petróleo. Além disso, as cargas C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>, e as cargas C<sub>3</sub> e C<sub>5</sub> possuem a mesma formulação, diferindo nas propriedades dos componentes DP, GOMK e do LCO. Para formulação das cargas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>, as correntes DP tipo 1, GOMK tipo 1 e LCO tipo 1 tiveram sua parte mais pesada removida através do processo de destilação, originando as correntes DP tipo 2, GOMK tipo 2 e LCO tipo 2. A destilação foi realizada nas unidades piloto do CENPES.

**Tabela 3.3:** Composição volumétrica das cargas.

Corrente	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
DL tipo 1	---	DL	DL+5%v	DL	DL+5%v	---	---
DL tipo 2	---	---	---	---	---	DL-2,3%v	DL+5,6%v
DP tipo 1	---	DP	---	---	DP+5	---	---
DP tipo 2	---	---	DP+5%v	DP	---	---	---
DP tipo 3	DP+15%v	---	---	---	---	---	---
DP tipo 4	---	---	---	---	---	DP-2,2%v	DP-0,7%v
GOLK tipo 1	---	GOLK	GOLK+5%v	GOLK	GOLK+5%v	---	---
GOLK tipo 2	GOLK+20%v	---	---	---	---	---	---
GOLK tipo 3	---	---	---	---	---	GOLK+1,9%v	GOLK+16,6%v
GOMK tipo 1	---	GOMK	---	---	GOMK+5%v	---	---
GOMK tipo 2	---	---	GOMK+5%v	GOMK	---	---	---
GOMK tipo 3	---	---	---	---	---	GOMK+1,9%v	---
LCO tipo 1	---	LCO	---	---	---	---	---
LCO tipo 2	---	---	---	LCO	---	---	---
LCO tipo 3	LCO+5%v	---	---	---	---	---	---
LCO tipo 4	---	---	---	---	---	LCO+0,7%v	LCO-1,5%v

Após a remoção da fração mais pesada, o DP tipo 1 teve sua densidade reduzida em 0,0613 e a concentração de enxofre e nitrogênio básico foram reduzidas em 1226 ppmw e 274 ppmw, respectivamente. O GOMK tipo 1 teve a densidade, concentração de enxofre e nitrogênio básico reduzidas em 0,0831, 428 ppmw e 650 ppmw, respectivamente. O LCO tipo 1 teve a densidade e concentração de enxofre reduzidas em 0,0291 e 333 ppmw, enquanto a concentração de nitrogênio básico aumentou 57 ppmw. Desta forma, é esperado que as cargas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> sejam mais reativas que as cargas C<sub>2</sub> e C<sub>5</sub>, pois foram obtidas de petróleos de mesma origem, possuem a mesma formulação, mas concentrações de compostos mais reativos inferiores às cargas C<sub>2</sub> e C<sub>5</sub>.

As cargas C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub> tiveram origem do processamento de uma mesma mistura de petróleos e de correntes provenientes das mesmas unidades operacionais, sendo a diferença entre elas a formulação. A corrente GOMK tipo 3, presente na formulação da carga C<sub>6</sub>, foi retirada da formulação da carga C<sub>7</sub>. Assim, foi retirada uma fonte importante de nitrogênio e de hidrocarbonetos com alto ponto de ebulição, compostos inibidores das reações de hidrogenação e com baixa reatividade à hidrogenação. Desta forma, as cargas C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub> têm uma probabilidade elevada de possuírem diferentes comportamentos cinéticos.

**Tabela 3.4:** Propriedades físico-químicas dos componentes da carga provenientes do processo de destilação direta.

	DL Tipo 1	DL Tipo 2	DP Tipo 1	DP Tipo 2	DP Tipo 3	DP Tipo 4
Densidade 20/4	DE+0,0162	DE+00321	DE+0,0744	DE+0,0131	DE+0,0808	DE+0,0726
PIE ASTM D2887, °C	PIE+33,9	PIE+34,7	PIE+64,6	PIE+45,6	PIE+67,6	PIE+56,8
T90% ASTM D2887, °C	T90+30,1	T90+56,7	T90+176,1	T90+97,1	T90+167,1	T90+143,1
PFE ASTM D2887, °C	PFE	PFE+89,1	PFE+184,0	PFE+80,0	PFE+155,0	PFE+115,1
Conc. de S total, ppmw	S	S+1040	S+3070	S+1844	S+1978	S+3390
Conc. de N total, ppmw	N	N+172	N+1304	N.D.	N+1294	N+1340
Conc. de N básico, ppmw	NB	NB+85,9	NB+462,4	NB+188,4	NB+518,4	NB+522,4
Conc. de arom. totais, %m	N.D.	AR+3,4	N.D.	N.D.	AR+8,4	AR+12,4

N.D.: Não disponível.

**Tabela 3.5:** Propriedades físico-químicas dos componentes das cargas provenientes do processo de coqueamento retardado.

	GOLK Tipo 1	GOLK Tipo 2	GOLK Tipo 3	GOMK Tipo 1	GOMK Tipo 2	GOMK Tipo 3
Densidade 20/4	DE+0,0154	DE+0,0452	DE	DE+0,0718	DE+0,0377	DE+0,0767
PIE ASTM D2887, °C	PIE+68,6	PIE+40,6	PIE	PIE+17,6	PIE+55,6	PIE+37,4
T90% ASTM D2887, °C	T90+6,1	T90+109,1	T90	T90+143,1	T90+49,1	T90+138,1
PFE ASTM D2887 °C	PFE+7,0	PFE+111,0	PFE+51,9	PFE+136,0	PFE+47,0	PFE+115,2
Conc. de S total, ppmw	S+3640	S+4348	S+2640	S+4600	S+4172	S+4264
Conc. de N total, ppmw	N+1724	N+3134	N+1536	N+5064	N.D.	N+5880
Conc. de N básico, ppmw	NB+1875	NB+1568	NB+831	NB+1807	NB+1157	NB+2304
Conc. de arom. totais, %m	N.D.	AR+4,8	AR	N.D.	N.D.	AR+12,2

N.D.: Não disponível

**Tabela 3.6:** Propriedades físico-químicas dos componentes das cargas provenientes do processo de craqueamento catalítico fluido.

	LCO Tipo 1	LCO Tipo 2	LCO Tipo 3	LCO Tipo 4
Densidade 20/4	DE+0,115	DE+0,0859	DE+0,1209	DE+0,126
PIE ASTM D2887, °C	PIE+39,6	PIE+16,6	PIE+33,6	PIE+37,8
T90% ASTM D2887, °C	T90+48,6	T90+3,1	T90+44,1	T90+63,1
PFE ASTM D2887, °C	PFE+17,0	PFE+43,0	PFE+12,0	PFE+35,5
Conc. de S total, ppmw	S+4170	S+2985	S+3803	S+4643
Conc. de N total, ppmw	N+1594	N+1261	N+1804	N+1814
Conc. de N básico, ppmw	NB+335	NB+392	NB+447	NB+231
Conc. de arom. totais, %m	N.D.	N.D.	AR+53,2	AR+53,7

N.D.: Não disponível.

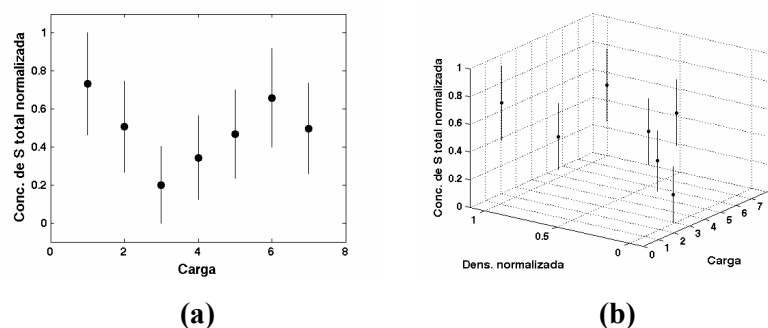
A carga  $C_1$  teve origem do processamento de uma mistura de petróleos diferente das demais, e também com diferente formulação.

A Tabela 3.7 mostra os valores das macro-propriedades das sete cargas selecionadas.

**Tabela 3.7:** Propriedades físico-químicas da carga

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
Densidade 20/4, g/cm <sup>3</sup>	0,9091	0,8956	0,8647	0,8746	0,8821	0,9001	0,8831
T90% ASTM D2887, °C	426,0	407,0	343,0	333,0	417,0	397,6	381,4
Viscosidade cinemática, cSt	15,14	9,42	5,78	4,91	11,02	9,64	6,27
Conc. de S total, ppmw	6331	5661	4741	5170	5540	6112	5627
Conc. de N total, ppmw	1990	2326	1171	1210	2008	2394	1055
Conc. de N básico, ppmw	903	789	682	568	887	855	547
Conc. de arom. totais, %m	47,2	40,1	30,2	38,9	33,0	49,0	41,0

A Figura 3.3a mostra uma representação gráfica da variação de concentração de enxofre entre as cargas considerando o erro analítico. A interposição das faixas de concentração de enxofre poderia levantar o questionamento da diferenciabilidade entre as cargas. Porém, ao introduzirmos uma terceira propriedade, a densidade, as cargas se tornam distintas entre si (Figura 3b). Com as sete propriedades consideradas, a separação no espaço de sete dimensões garante a diferenciação entre as cargas pela presença de propriedades determinadas segundo métodos analíticos com alta precisão. Os gráficos com a comparação entre as propriedades das sete cargas estão no Anexo I.



**Figura 3.3:** (a) Distribuição das concentrações de enxofre total entre as cargas e (b) entre a concentração de enxofre e densidade entre as cargas. (●) é o valor experimental e (|) é o erro experimental.

### 3.5 Condições operacionais

A Tabela 3.8 mostra as condições operacionais dos testes experimentais às quais foi submetida à carga C<sub>1</sub>. A Tabela 3.9 mostra as condições operacionais utilizadas para as cargas C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> e, a Tabela 3.10, para as cargas C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub>. Uma temperatura de reação, uma pressão parcial de hidrogênio e uma velocidade espacial (LHSV) de referência foram adotadas, e foram empregadas as identificações de T, P e VE para as mesmas. As demais

condições são identificadas através de deltas de temperatura e de pressão em relação às condições de referência, ou através de proporcionalidade, no caso da velocidade espacial.

As cargas foram agrupadas para apresentação das condições operacionais por corrida experimental. Uma corrida experimental é caracterizada pela utilização de um mesmo leito catalítico. Assim, as cargas C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub> foram hidrogenadas em um mesmo leito catalítico, as cargas C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub> em outro, porém iguais para ambas as cargas, e a carga C<sub>1</sub> foi hidrogenada em um leito catalítico diferente das demais. Em todos os testes foi utilizado o mesmo tipo de catalisador, comercial de níquel-molibdênio suportado em alumina.

**Tabela 3.8:** Condições operacionais de hidrogenação da carga C<sub>1</sub>.

	Temperatura de reação °C	Pressão parcial de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	LHSV h <sup>-1</sup>
Teste 1	T	P + 70	VE
Teste 2	T	P + 70	VE × 0,5
Teste 3	T	P + 40	VE
Teste 4	T	P + 40	VE × 0,5
Teste 5	T	P + 40	VE × 1,5
Teste 6	T	P + 40	VE
Teste 7	T - 10	P + 40	VE
Teste 8	T	P + 10	VE

**Tabela 3.9:** Condições operacionais de hidrogenação das cargas C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>.

C <sub>2</sub>	Temperatura de reação °C	Pressão parcial de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	LHSV h <sup>-1</sup>	C <sub>3</sub>	Temperatura de reação °C	Pressão parcial de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	LHSV, h <sup>-1</sup>
Teste 1	T	P + 10	VE × 1,5	Teste 1	T	P + 10	VE × 1,5
Teste 2	T - 20	P + 10	VE × 1,5	Teste 2	T - 20	P + 10	VE × 1,5
Teste 3	T	P + 10	VE × 0,5	Teste 3	T	P + 10	VE × 0,5
Teste 4	T - 10	P	VE × 2,5	Teste 4	T - 10	P	VE × 2,5
Teste 5	T - 20	P - 20	VE × 1,5	Teste 5	T	P - 20	VE × 0,5
Teste 6	T	P - 20	VE × 1,5	Teste 6	T - 20	P - 20	VE × 1,5
				Teste 7	T	P - 20	VE × 1,5
C <sub>4</sub>	Temperatura de reação °C	Pressão parcial de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	LHSV h <sup>-1</sup>	C <sub>5</sub>	Temperatura de reação °C	Pressão parcial de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	LHSV h <sup>-1</sup>
Teste 1	T	P + 10	VE × 1,5	Teste 1	T	P + 10	VE × 1,5
Teste 2	T - 20	P + 10	VE × 1,5	Teste 2	T - 20	P + 10	VE × 1,5
Teste 3	T - 10	P	VE × 2,5	Teste 3	T	P + 10	VE × 0,5
Teste 4	T	P - 20	VE × 0,5	Teste 4 <sup>1</sup>	T - 20	P	VE × 1,5
Teste 5	T - 20	P - 20	VE × 1,5	Teste 5	T	P - 20	VE × 0,5
Teste 6	T	P - 20	VE × 1,5	Teste 6 <sup>1</sup>	T - 20	P - 20	VE × 0,5
				Teste 7	T	P - 20	VE × 1,5

<sup>1</sup>Não disponível para as reações de HDS.

**Tabela 3.10:** Condições operacionais de hidrogenação das cargas C<sub>6</sub> a C<sub>7</sub>.

C <sub>6</sub>	Temperatura de reação °C	Pressão parcial de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	LHSV h <sup>-1</sup>	C <sub>7</sub>	Temperatura de reação °C	Pressão parcial de H <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	LHSV h <sup>-1</sup>
Teste 1	T + 5	P - 30	VE	Teste 1	T - 10	P + 45	VE × 0,7
Teste 2	T + 5	P - 10	VE × 0,7	Teste 2	T - 10	P + 45	VE × 1,7
Teste 3	T - 10	P - 10	VE × 0,7	Teste 3	T + 5	P + 15	VE × 0,4
Teste 4	T - 10	P - 10	VE × 1,7	Teste 4	T + 5	P + 15	VE
Teste 5	T - 20	P + 20	VE × 1,1	Teste 5	T - 20	P + 15	VE × 1,1
Teste 6	T	P + 20	VE	Teste 6	T - 10	P - 10	VE × 0,7
Teste 7	T	P + 20	VE × 0,4	Teste 7	T - 10	P - 10	VE × 1,7
Teste 8	T - 10	P + 50	VE × 1,7	Teste 8	T + 5	P - 15	VE × 0,7
Teste 9	T - 10	P + 50	VE × 0,7	Teste 9	T + 5	P - 30	VE

A variação de temperatura foi, no máximo, de 25°C. A pressão apresentou variações de 100 kg/cm<sup>2</sup>. A influência da temperatura é maior do que a influência da pressão parcial de hidrogênio nas reações de HDS. Para conseguir variações nas conversões de HDS, é necessário um aumento de pressão muito maior, em termos absolutos, do que é necessário para temperatura. A faixa de velocidade espacial investigada ficou entre 0,4 e 2,5 vezes a velocidade de referência, considerada suficiente para capturar a influência desta variável no processo [45].

As cargas C<sub>1</sub> e C<sub>5</sub> (no caso de C<sub>5</sub> apenas para os testes utilizados na modelagem da reação de HDS) apresentam apenas testes envolvendo dois níveis de temperatura, o que pode prejudicar a determinação da influência da temperatura no fator pré-exponencial de frequência, a ser determinado posteriormente. A teoria do planejamento de experimentos fatorial de dois níveis determina que seriam necessários oito testes, no mínimo, para captar adequadamente o efeito de três variáveis em um processo [128], procedimento não seguido no levantamento de dados para modelagem das reações de HDS e HDN para C<sub>1</sub> e para modelagem de HDS para C<sub>5</sub>. A obtenção dos dados experimentais tem um alto custo e é demorada, não sendo possível, em muitos casos, a realização do número de experimentos adequado. Devido ao número reduzido de cargas, a carga C<sub>5</sub> foi mantida no grupo de cargas para a realização do trabalho..

### 3.6 Análise dos dados experimentais disponíveis

A Tabela 3.11 mostra o enxofre e nitrogênio residuais experimentais dos testes de hidrogenação catalítica para as sete cargas. O enxofre residual ficou abaixo de 210 ppmw em todos os testes. Dos 49 testes apenas sete possuem enxofre residual maior do que 100



ppmw. Portanto, a faixa de condições operacionais para HDS é de alta severidade, e os modelos desenvolvidos são representativos da cinética dos compostos sulfurados nesta região. A faixa de nitrogênio residual foi mais ampla, em comparação ao enxofre residual, chegando a apresentar valores de 1298 ppmw.

**Tabela 3.11:** Enxofre e nitrogênio residuais experimentais (ppmw) dos testes de hidrogenação catalítica realizados com as sete cargas.

C <sub>1</sub>	rS	rN	C <sub>2</sub>	rS	rN	C <sub>3</sub>	rS	rN
Teste 1	3,5	7,6	Teste 1	35,0	218,9	Teste 1	4,8	3,6
Teste 2	2,2	0,5	Teste 2	134,0	517,4	Teste 2	23,6	29,1
Teste 3	10,0	25,4	Teste 3	8,0	5,3	Teste 3	3,1	1,0
Teste 4	2,9	2,1	Teste 4	162,0	847,7	Teste 4	30,8	102,5
Teste 5	37,0	98,3	Teste 5	204,0	773,0	Teste 5	3,2	1,6
Teste 6	-1	2,9	Teste 6	61,0	528,7	Teste 6	44,7	131,4
Teste 7	67,0	139,0				Teste 7	7,8	17,5
Teste 8	27,5	125,0						
C <sub>4</sub>	rS	rN	C <sub>5</sub>	rS	rN	C <sub>6</sub>	rS	rN
Teste 1	4,2	1,3	Teste 1	50,0	251,6	Teste 1	47,0	579,0
Teste 2	25,1	18,2	Teste 2	202,0	761,9	Teste 2	9,3	93,3
Teste 3	25,1	82,3	Teste 3	5,4	8,2	Teste 3	42,3	274,0
Teste 4	3,4	1,4	Teste 4	(1)	993,5	Teste 4	172,0	872,0
Teste 5	42,3	99,3	Teste 5	13,9	118,8	Teste 5	178,0	504,0
Teste 6	6,5	13,9	Teste 6	(1)	1298,0	Teste 6	17,5	71,6
			Teste 7	95,0	780,2	Teste 7	2,4	21,1
						Teste 8	145,0	246,0
						Teste 9	26,4	29,4
C <sub>7</sub>	rS	rN						
Teste 1	3,3	1,7						
Teste 2	27,7	24,4						
Teste 3	1,1	0,6						
Teste 4	2,2	1,4						
Teste 5	47,6	42,4						
Teste 6	10,5	16,9						
Teste 7	62,2	169,0						
Teste 8	1,3	2,6						
Teste 9	11,2	112,0						

(1) Fora de tendência, não foram utilizados no trabalho.

A Tabela 3.12 mostra as conversões de enxofre e nitrogênio. As conversões de enxofre ficaram entre 96,40% a 99,98%, enquanto as conversões de nitrogênio ficaram entre 35,56% e 99,89%. Seria mais adequado que a faixa de conversão de enxofre fosse mais ampla, pois conversões elevadas e semelhantes dificultam a discriminação entre as diferentes condições operacionais, isto é, dificultam identificar a influência da pressão total de hidrogênio, da temperatura e LHSV no comportamento cinético dos compostos sulfurados. A faixa de conversão do HDN se encontra em um intervalo mais apropriado.

Além do fato de que alguns dos testes experimentais não terem sido realizados para fins de modelagem, as altas conversões de enxofre decorrem dos procedimentos do levantamento dos dados. As duas reações, HDS e HDN, acontecem simultaneamente no mesmo leito catalítico. Os estudos são conduzidos de forma a levantar os dados experimentais para ambas as reações ao mesmo tempo, devido ao tempo e custo da execução do experimento.

**Tabela 3.12:** Conversões de enxofre e nitrogênio (%m) dos testes de hidrogenação catalítica realizados com as sete cargas.

<b>C<sub>1</sub></b>	<b>rS</b>	<b>rN</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>rS</b>	<b>rN</b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>rS</b>	<b>rN</b>
Teste 1	99,95	99,62	Teste 1	99,38	90,59	Teste 1	99,90	99,69
Teste 2	99,97	99,97	Teste 2	97,63	77,75	Teste 2	99,50	97,51
Teste 3	99,86	98,72	Teste 3	99,86	99,77	Teste 3	99,93	99,92
Teste 4	99,96	99,89	Teste 4	97,14	63,57	Teste 4	99,35	91,25
Teste 5	99,48	95,05	Teste 5	96,40	66,78	Teste 5	99,93	99,86
Teste 6	---	99,85	Teste 6	98,92	77,29	Teste 6	99,06	88,80
Teste 7	99,06	93,01				Teste 7	99,84	98,51
Teste 8	99,62	93,72						
<b>C<sub>4</sub></b>	<b>rS</b>	<b>rN</b>	<b>C<sub>5</sub></b>	<b>rS</b>	<b>rN</b>	<b>C<sub>6</sub></b>	<b>rS</b>	<b>rN</b>
Teste 1	99,92	99,89	Teste 1	99,11	87,51	Teste 1	99,94	99,84
Teste 2	99,51	98,50	Teste 2	96,37	62,21	Teste 2	99,51	97,69
Teste 3	99,52	93,22	Teste 3	99,90	99,59	Teste 3	99,98	99,94
Teste 4	99,93	99,89	Teste 4	---	50,67	Teste 4	99,96	99,87
Teste 5	99,18	91,81	Teste 5	99,75	94,11	Teste 5	99,15	95,98
Teste 6	99,87	98,85	Teste 6	---	35,56	Teste 6	99,81	98,40
			Teste 7	98,29	61,30	Teste 7	98,77	83,98
						Teste 8	99,98	99,75
						Teste 9	99,76	89,45
<b>C<sub>7</sub></b>	<b>rS</b>	<b>rN</b>						
Teste 1	99,13	75,92						
Teste 2	99,85	96,74						
Teste 3	99,07	88,57						
Teste 4	97,19	63,59						
Teste 5	97,09	78,94						
Teste 6	99,71	97,01						
Teste 7	99,96	99,12						
Teste 8	97,63	89,73						
Teste 9	99,56	98,77						

Outra reação de interesse que tem dados experimentais levantados em conjunto com o HDS e HDN é a hidrogenação de aromáticos (HDA). Apesar de não ser foco deste trabalho, o HDA influenciou nas condições operacionais empregadas e, conseqüentemente, nas conversões de HDS e HDN. O HDA, por suas peculiaridades necessita de maior severidade que as reações de HDS e HDN. Nos testes experimentais de levantamento de dados para modelagem de HDS e HDN deste trabalho, a conversão de aromáticos para carga C<sub>1</sub> ficou entre 46%<sub>m</sub> e 85%<sub>m</sub>, para carga C<sub>2</sub> entre 31%<sub>m</sub> e 72%<sub>m</sub>, para carga C<sub>3</sub> entre 40%<sub>m</sub> e 90%<sub>m</sub>, para carga C<sub>4</sub> entre 30%<sub>m</sub> e 85%<sub>m</sub>, para carga C<sub>5</sub> entre 23%<sub>m</sub> e 62%<sub>m</sub>, para carga

$C_6$  entre 30% $m$  e 83% $m$  e para carga  $C_7$  entre 32% $m$  e 72% $m$  Faixas significativamente diferentes das conversões de enxofre e nitrogênio. Em muitos casos, diminuir a severidade significa não ter conversão de aromáticos. Desta forma, é difícil executar os testes nas condições ótimas de modelagem para as três principais reações de hidrogenação simultaneamente. Entretanto, a região estudada para o enxofre é representativa das condições operacionais das unidades de HDT de alta severidade, que serão a grande maioria no parque de refino a partir da entrada da especificação do óleo diesel S10.

A diferença de pressão parcial de hidrogênio entre a entrada e saída do reator é mostrada na Tabela 3.13. A maior variação foi encontrada no Teste 3 da carga  $C_7$ , 3,4  $kg_f/cm^2$ , não significativa, considerando que a menor variação nos testes experimentais para estudo da influência da pressão parcial de hidrogênio foi de 10  $kg_f/cm^2$ .

**Tabela 3.13:** Diferença da pressão parcial de hidrogênio entre a entrada e saída do reator ( $kg_f/cm^2$ ).

$C_1$	$\Delta PPH_2$	$C_2$	$\Delta PPH_2$	$C_3$	$\Delta PPH_2$	$C_4$	$\Delta PPH_2$
Teste 1	2,1	Teste 1	1,8	Teste 1	1,7	Teste 1	1,6
Teste 2	2,8	Teste 2	1,3	Teste 2	1,4	Teste 2	1,4
Teste 3	2,1	Teste 3	1,9	Teste 3	1,3	Teste 3	1,4
Teste 4	2,5	Teste 4	1,4	Teste 4	1,5	Teste 4	1,6
Teste 5	1,6	Teste 5	1,5	Teste 5	1,2	Teste 5	2,4
Teste 6	2,8	Teste 6	1,7	Teste 6	1,1	Teste 6	3,4
Teste 7	1,6			Teste 7			
Teste 8	1,7						
$C_5$	$\Delta PPH_2$	$C_6$	$\Delta PPH_2$	$C_7$	$\Delta PPH_2$		
Teste 1	1,9	Teste 1	1,3	Teste 1	2,2		
Teste 2	1,4	Teste 2	2,2	Teste 2	1,8		
Teste 3	3,1	Teste 3	1,7	Teste 3	3,4		
Teste 4	1,4	Teste 4	1,4	Teste 4	2,3		
Teste 5	3,1	Teste 5	1,7	Teste 5	1,6		
Teste 6	1,8	Teste 6	2,0	Teste 6	2,5		
Teste 7	1,4	Teste 7	3,0	Teste 7	1,3		
		Teste 8	1,9	Teste 8	2,4		
		Teste 9	2,2	Teste 9	1,2		

## **4 Metodologia para identificação da correlação entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos utilizando *simulated annealing* e redes neurais**

Os modelos cinéticos de reações de HDT com identificação dos contaminantes por apenas um pseudo-componente, englobando todas as espécies químicas com diferentes reatividades, são específicos à carga para qual foram levantados os parâmetros cinéticos. Entretanto, através da realização de testes catalíticos com diferentes cargas, há a possibilidade de identificar correlações entre os parâmetros cinéticos e um conjunto de macro-propriedades da mesma. Isto permitiria que, com uma caracterização composicional baseada em macro-propriedades, se conseguisse obter, para novas cargas, parâmetros cinéticos adequados para descrição das reações de HDT.

A metodologia desenvolvida para identificação da correlação macro-propriedades-parâmetros cinéticos utiliza a técnica de redes neurais artificiais (RNA). Para aumentar o volume de dados para desenvolvimento da RNA, os dados experimentais foram ampliados, fundamentando-se em estatísticas decorrentes da variabilidade das medições experimentais disponíveis e da estrutura dos modelos matemáticos utilizados para descrever o reator e a cinética das reações de HDT. A seguir serão descritos resumidamente o vetor constituído pelas informações necessárias para aplicação da metodologia e as três fases da mesma. O detalhamento destas etapas será feito nas Seções 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

### **Descrição do vetor das informações para aplicação da metodologia**

Os elementos do vetor necessário para aplicação da metodologia foram obtidos durante a realização dos testes experimentais de hidrogenação catalítica para identificação do comportamento cinético do grupo de cargas selecionado. Foram utilizadas as condições operacionais, as unidades experimentais e os procedimentos descritos no Capítulo 3. Ao vetor de caracterização composicional da fração, composto pelas sete propriedades mostradas na Tabela 3.1, quatro informações foram adicionadas: a LHSV, a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio empregada no teste experimental, e o enxofre residual ou nitrogênio residual, que corresponde à resposta do sistema. Por convenção, este vetor será denominado de vetor de caracterização da carga estendido.

**Metodologia Fase 1:** modelagem das reações de HDS e HDN para as cargas isoladas.

A informação do comportamento cinético levantada durante os testes experimentais foi utilizada para ajustar um modelo pseudo-homogêneo com cinética de lei de potência a cada uma das cargas, associando a elas um conjunto de parâmetros cinéticos  $\{k_0, E_a, n, m\}$ . O conjunto de parâmetros mais adequado foi determinado através da implementação de um método híbrido de busca - algoritmo de busca global, *Simulated Annealing* (SA), seguido de algoritmo de busca local Levenberg-Marquardt - aplicando um critério de máxima verossimilhança. Foi considerado que as macro-propriedades estão submetidas a ruídos brancos (erros experimentais não correlacionados). Ao final desta Fase, o vetor de caracterização estendido de cada carga teve os últimos elementos substituídos pelos parâmetros cinéticos otimizados.

**Metodologia fase 2:** ampliação dos dados.

A disponibilidade de um número reduzido de testes experimentais por carga e a própria estrutura do modelo cinético, tornaram a região de confiança ampla, possibilitando a associação de diferentes conjuntos de parâmetros cinéticos a uma mesma carga (todos estes conjuntos descrevendo satisfatoriamente o enxofre ou nitrogênio residual). Baseado nesta característica e nas incertezas experimentais (ruídos) das macro-propriedades, uma série de perturbações foi realizada tanto nas macro-propriedades quanto nos parâmetros cinéticos estimados na Fase 1, ampliando desta forma os dados disponíveis.

**Metodologia Fase 3:** desenvolvimento das redes neurais.

A ampliação dos dados tornou possível o emprego da técnica de redes neurais para correlacionar as macro-propriedades e os parâmetros cinéticos. Foram desenvolvidas quatro redes neurais, uma para cada parâmetro, com arquitetura *feedforward* MLP. A parada antecipada foi utilizada como método de generalização, e para isso o conjunto de dados ampliado foi dividido em três: treinamento, teste e validação. O conjunto de validação consistiu em uma das sete cargas e em todos os seus pontos ampliados.

#### **4.1 Descrição do vetor de caracterização estendido das cargas**

Os testes experimentais foram executados segundo procedimentos descritos no Capítulo 3. A notação e convenções adotadas para descrição da metodologia são apresentadas a seguir:

(1) as cargas serão representadas por um vetor de K propriedades (isto é,  $C_i = [\text{valor}(\text{Prop}_1), \text{valor}(\text{Prop}_2), \dots, \text{valor}(\text{Prop}_k)]$ ). O nome da propriedade irá representar seu valor, indexado pelo número da carga em questão.

(2) N representa o número de cargas disponíveis.

As cargas possuem propriedades específicas. Desta forma, a referência às propriedades será através de acrônimos representando o seu valor, ao invés de uma notação generalizada. As K (= 7) propriedades físico-químicas empregadas para caracterização das N (= 7) cargas estão na Tabela 3.1. O vetor de caracterização de cada uma das cargas, cujos elementos são os valores das propriedades experimentais, está apresentado na Figura 4.1. A Tabela 4.1 mostra a associação dos acrônimos com as macro-propriedades.

$C_1$ : [DE <sub>1</sub> , ST <sub>1</sub> , NT <sub>1</sub> , NB <sub>1</sub> , V <sub>1</sub> , T <sub>90</sub> <sub>1</sub> , A <sub>1</sub> ]
$C_2$ : [DE <sub>2</sub> , ST <sub>2</sub> , NT <sub>2</sub> , NB <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> , T <sub>90</sub> <sub>2</sub> , A <sub>2</sub> ]
$C_3$ : [DE <sub>3</sub> , ST <sub>3</sub> , NT <sub>3</sub> , NB <sub>3</sub> , V <sub>3</sub> , T <sub>90</sub> <sub>3</sub> , A <sub>3</sub> ]
$C_4$ : [DE <sub>4</sub> , ST <sub>4</sub> , NT <sub>4</sub> , NB <sub>4</sub> , V <sub>4</sub> , T <sub>90</sub> <sub>4</sub> , A <sub>4</sub> ]
$C_5$ : [DE <sub>5</sub> , ST <sub>5</sub> , NT <sub>5</sub> , NB <sub>5</sub> , V <sub>5</sub> , T <sub>90</sub> <sub>5</sub> , A <sub>5</sub> ]
$C_6$ : [DE <sub>6</sub> , ST <sub>6</sub> , NT <sub>6</sub> , NB <sub>6</sub> , V <sub>6</sub> , T <sub>90</sub> <sub>6</sub> , A <sub>6</sub> ]
$C_7$ : [DE <sub>7</sub> , ST <sub>7</sub> , NT <sub>7</sub> , NB <sub>7</sub> , V <sub>7</sub> , T <sub>90</sub> <sub>7</sub> , A <sub>7</sub> ]

**Figura 4.1:** Conjunto de cargas  $\{C_1, C_2, \dots, C_N\}$  cada uma descrita por K propriedades. Neste trabalho K = 7 e N = 7.

**Tabela 4.1:** Identificação das macro-propriedades.

Macro-propriedade	Acrônimo
Densidade	DE
Concentração de enxofre total	ST
Concentração de nitrogênio total	NT
Concentração de nitrogênio básico	NB
Viscosidade cinemática	V
T90% <sub>m</sub> da curva de destilação ASTM D2887	T <sub>90</sub>
Concentração de aromáticos total	A

(3)  $n_{exp_i}$ : número de testes de hidrogenação a que uma determinada carga  $C_i$  foi submetida, resultando em um produto hidrogenado  $P_j$  ( $j = 1, \dots, n_{exp_i}$ ). O número de testes realizado no levantamento dos dados para a modelagem das reações de HDS para as cargas  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$  e  $C_7$  foi 7, 6, 7, 6, 5, 9 e 9, respectivamente e para modelagem das reações de HDN foi de 8, 6, 7, 6, 7, 9 e 9 respectivamente.

(4) Com cada uma das cargas foram realizados  $n_{exp_i}$  testes experimentais. Os  $n_{exp_i}$  testes diferem entre si pelos valores de temperatura e/ou pressão total e/ou LHSV empregados. O

conjunto dos  $P_{ij}$  produtos hidrogenados obtidos nos  $n_{exp_i}$  experimentos dá origem ao conjunto  $Pro_i = \{P_{i1}, P_{i2}, \dots, P_{i_{n_{exp_i}}}\}$ . O produto hidrogenado  $P_{ij}$  é caracterizado pelas mesmas  $K$  propriedades das  $C_i$  cargas, porém com valores diferentes em relação às mesmas. Por este motivo, foram representados na notação por letras minúsculas. Por exemplo, considerando que a carga  $C_i$  é descrita como  $[DE_i, ST_i, NT_i, NB_i, V_i, T_{90_i}, A_i]$ , e passou por sete testes experimentais, os sete produtos hidrogenados foram representados como:  $P_{i1} = [de_{i1}, rS_{i1}, rN_{i1}, bn_{i1}, v_{i1}, t_{90_{i1}}, a_{i1}]$ , ...,  $P_{i7} = [de_{i7}, rS_{i7}, rN_{i7}, bn_{i7}, v_{i7}, t_{90_{i7}}, a_{i7}]$ , onde  $rS$  e  $rN$  representam o enxofre e o nitrogênio residual no produto hidrogenado, respectivamente.

A representação do produto foi formulada apenas para dar consistência à descrição da metodologia e padronizar a notação das variáveis envolvidas em todo o processo.

$$(5) P = \bigcup_{i=1}^N Pro_i$$

$$(6) CE_i = \bigcup_{j=1}^{n_{exp_i}} C_{ij}$$

$CE_i$  é o conjunto das  $n_{exp_i}$  descrições da carga estendida  $C_{ij}$  ( $j = 1, \dots, n_{exp_i}$ ), cada uma incluindo o valor correspondente de  $rS_{ij}$  (ou  $rN_{ij}$ ) e  $T_{ij}$  (temperatura de reação),  $PT_{ij}$  (pressão total de reação) e  $LHSV_{ij}$ , para  $j = 1, \dots, n_{exp_i}$ . Cada uma das  $C_i$  cargas e suas correspondentes cargas estendidas  $C_{ij}$  tem em comum os  $K$  primeiros valores. Elas diferem, entretanto, em relação à dimensão. Enquanto a dimensão de  $C_i$  é  $K$ , a dimensão de  $C_{ij}$  é  $K+4$ . As  $C_{ij}$ s para uma determinada  $C_i$ , diferem entre si em relação aos valores de  $rS_{ij}$  (ou  $rN_{ij}$ ),  $T_{ij}$ ,  $PT_{ij}$  e  $LHSV_{ij}$ . Também,  $C_{ij}$  e  $P_{ij}$  possuem o mesmo  $rS_{ij}$  e  $rN_{ij}$ . As reações de HDT produzem  $P_{ij}$  a partir de  $C_i$  utilizando  $T_{ij}$ ,  $PT_{ij}$  e  $LHSV_{ij}$  ( $i = 1, \dots, N$  e para cada  $i, j = 1, \dots, n_{exp_i}$ ).

$$(7) CE = \bigcup_{j=1}^{n_{exp_i}} CE_i$$

A Figura 4.2 mostra um fluxograma que formaliza o procedimento de execução dos testes experimentais.

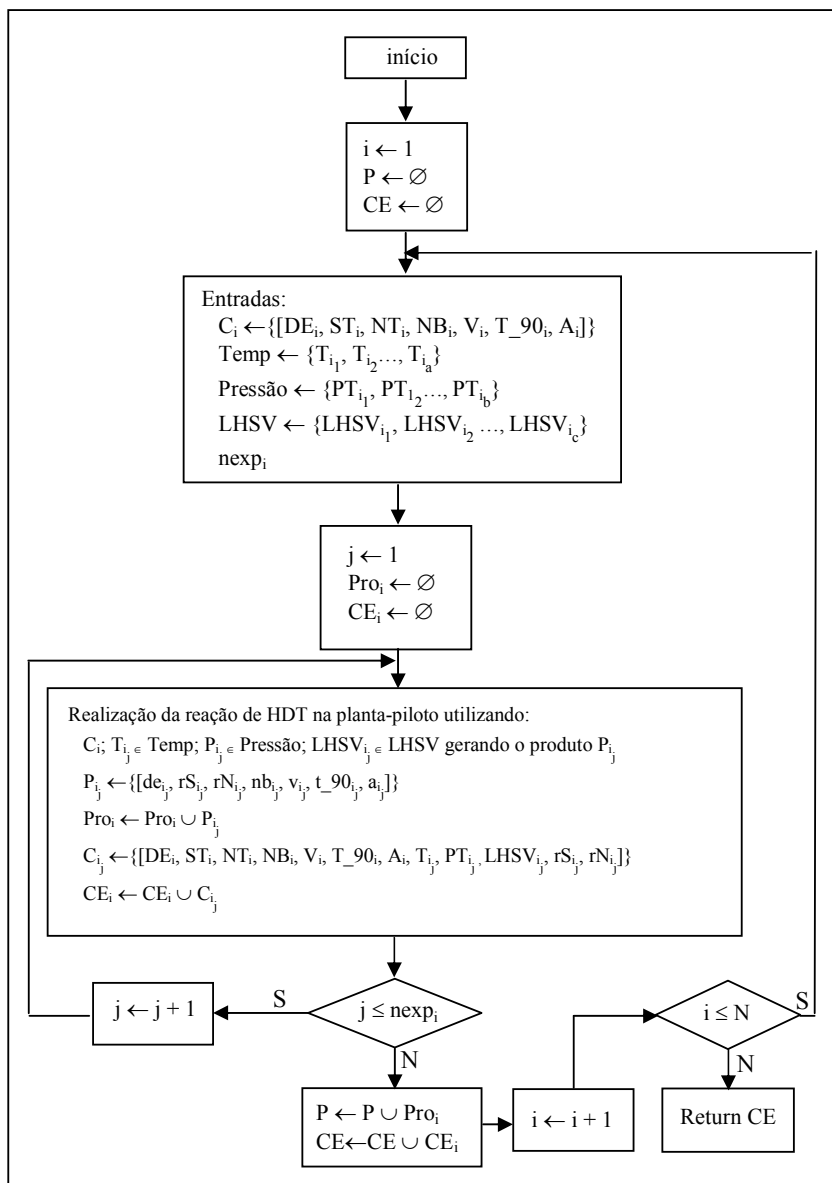


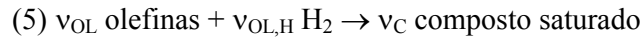
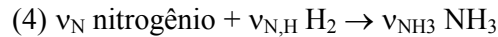
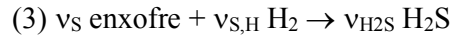
Figura 4.2: Fluxograma do levantamento dos dados experimentais.

#### 4.1.1 Fechamento do balanço de massa

As reações a seguir são consideradas para cálculo das variáveis necessárias para fechamento do balanço de massa:

- (1)  $v_A \text{ aromáticos} + v_{AR,H} H_2 \rightarrow v_{NAF} \text{ composto naftênico}$
- (2)  $v_{NAF} \text{ composto naftênico} + v_{NAF,H} H_2 \rightarrow v_{AL} \text{ hidrocarbonetos alifáticos}$





O fechamento do balanço de massa é feito através da Equação 4.1:

$$m_{c_{hc}} + m_{\text{H}_2c} = m_{\text{prod}} + m_{\text{H}_2\text{S}} + m_{\text{NH}_3} + m_{\text{gas}} \quad (4.1)$$

onde  $m_{c_{hc}}$  é a massa de carga (hidrocarbonetos) consumida;  $m_{\text{H}_2c}$  é a massa de hidrogênio efetivamente consumida nas reações de HDT (consumo químico) e  $m_{\text{prod}}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $m_{\text{NH}_3}$  e  $m_{\text{gas}}$  são as massas de produto hidrogenado, de  $\text{H}_2\text{S}$ , de  $\text{NH}_3$  e de gás geradas, respectivamente.

As massas de produto hidrogenado e de gás foram obtidas experimentalmente; a massa de  $\text{H}_2\text{S}$  e de  $\text{NH}_3$  foram estimadas como função da conversão de enxofre ( $X_S$ ) e de nitrogênio ( $X_N$ ), assumindo uma estequiometria para a reação de HDS e HDN (Equações 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5).

$$X_S = \frac{m_{c_{hc}} \times ST - m_{\text{prod}} \times rS}{m_{c_{hc}}} \quad (4.2)$$

$$X_N = \frac{m_{c_{hc}} \times NT - m_{\text{prod}} \times rN}{m_{c_{hc}}} \quad (4.3)$$

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{S}}}{v_S} \times ST \times X_S \quad (4.4)$$

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{v_{\text{NH}_3}}{v_N} \times NT \times X_N \quad (4.5)$$

Substituindo as Equações 4.2 a 4.3 na Equação 4.1 temos:

$$m_{c_{hc}} + m_{\text{H}_2c} = m_{\text{prod}} + \frac{v_{\text{H}_2\text{S}}}{v_S} \times ST \times X_S + \frac{v_{\text{NH}_3}}{v_N} \times NT \times X_N + m_{\text{gas}} \quad (4.6)$$

Não é possível obter a massa de hidrogênio consumida experimentalmente, devido ao excesso de hidrogênio ser muito superior ao consumo químico. A variação da massa de hidrogênio entre a entrada e saída do reator fica dentro do erro experimental da medida. Assim, o procedimento de fechamento do balanço é iterativo, e consiste em atribuir inicialmente um valor a  $m_{H_2c,0}$ . Com este valor, a massa de carga consumida é estimada pela Equação 4.6. O valor inicial de  $m_{H_2c,0}$  é o valor calculado com a massa de carga medida experimentalmente.

Desta forma, a massa de hidrogênio consumida pode ser estimada considerando as reações de hidrogenação de compostos sulfurados, nitrogenados, aromáticos, naftênicos e olefinas com o valor da massa de carga estimada (Equação 4.7):

$$m_{H_2c} = \frac{v_{AR,H_v}}{v_{AR,v}} \times A \times X_{AR} + \frac{v_{NAF,H_v}}{v_{NAF,v}} \times NAF \times X_{NAF} + \frac{v_{S,H_v}}{v_{S,v}} \times ST \times X_S + \frac{v_{N,H_v}}{v_{N,v}} \times NT \times X_N + \frac{v_{OL,H_v}}{v_{OL,v}} \times OL \times X_{OL} \quad (4.7)$$

onde o índice  $v$  indica o coeficiente estequiométrico volumétrico das reações, NAF a concentração de naftênicos na carga, AR a concentração de aromáticos na carga, OL a concentração de olefinas na carga, e  $X_{AR}$ ,  $X_{NAF}$  e  $X_{OL}$  são as conversões dos compostos aromáticos, naftênicos e olefinicos, calculadas de maneira análoga as conversões de enxofre e nitrogênio, Equações 4.2 e 4.3.

Se a diferença entre  $m_{H_2c}$  e  $m_{H_2c,0}$  for maior do  $1 \times 10^{-7}$ ,  $m_{H_2c,0}$  assume o valor de  $m_{H_2c}$  e o procedimento apresentado na Equações 4.2 - 4.7 é repetido. Para o fechamento do balanço foi utilizado o programa de balanço das unidades de HDT de destilados médios desenvolvido internamente no CENPES [129].

#### 4.1.2 Estimativa da pressão parcial de hidrogênio

Para finalizar a geração dos dados necessários para a Fase 1, foi preciso substituir, no vetor  $C_i$ , a pressão total do reator pela pressão parcial de hidrogênio na entrada do reator ( $PPH_2$ ). A pressão parcial de hidrogênio foi estimada através de um cálculo de flash isotérmico com método termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong [130]. No flash, a carga total da reação é simulada através da mistura carga (hidrocarbonetos) e hidrogênio, nas

condições de temperatura e pressão total na entrada do reator. O simulador PETROX [131], de desenvolvimento interno da Petrobras, foi utilizado para realização dos cálculos. O elemento  $PT_{ij}$  do vetor  $C_{ij}$  das cargas estendidas pode então ser substituído pelo elemento  $PPH_{2ij}$ , ficando  $C_{ij}$  representada pelo conjunto abaixo:

$$C_{ij} = \{[DE_i, ST_i, NT_i, NB_i, V_i, T_{90i}, A_i, T_{ij}, PPH_{2ij}, LHSV_{ij}, rS_{ij} \text{ (ou } rN_{ij})]\} \text{ para } j=1, \dots, n_{exp_i}.$$

## 4.2 Fase 1: Modelagem das reações de HDT para as cargas isoladas

### 4.2.1 Hipóteses do modelo

- Modelo pseudo-homogêneo.

Devido às incertezas nas correlações para predição dos coeficientes de transferência de massa, a abordagem pseudo-homogênea foi adotada na formulação do modelo matemático. Esta abordagem foi baseada no estudo das magnitudes dos coeficientes de transferência de massa do processo de HDT, em condições de operação típicas. Sie e Krishna [90] constataram que a resistência à transferência de massa mais significativa é a que ocorre no interior do catalisador. Para um determinado catalisador foi considerado que, os efeitos de transporte de massa podem ser absorvidos nos parâmetros cinéticos aparentes, independentemente das velocidades superficiais de escoamento (determinantes da resistência externa ao transporte de massa). A estimação dos coeficientes de resistência à transferência de massa durante o processo de modelagem da reação de HDS não era viável pelo número escasso de testes experimentais por carga.

- Escoamento Pistonado (*Plug-Flow*)

A inclusão da dispersão axial seria uma hipótese válida, caso informações a respeito do coeficiente de dispersão axial estivessem disponíveis. Considerando que as condições operacionais para as quais foram levantados os parâmetros de dispersão axial presentes na literatura não correspondem às mesmas condições nas quais os dados experimentais que foram utilizados neste trabalho foram obtidos, optou-se por desprezar a dispersão axial e assumir escoamento *plug-flow*.

- Inexistência de vaporização da carga

Assumiu-se que a vaporização da carga, caso tivesse acontecido, não teria sido significativa a ponto de alterar as propriedades da fase líquida.

- Concentração de hidrogênio constante ao longo do reator

A pressão parcial de hidrogênio sofre redução, devido à geração de hidrocarbonetos leves por craqueamento térmico, geração de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> e ao consumo químico de hidrogênio. Os reatores de hidrogenação de destilados médios operam com elevada relação hidrogênio/carga, levando a variações muito pequenas na pressão parcial de hidrogênio. Esta hipótese possibilita desacoplar os modelos cinéticos de HDS e HDN das outras reações de HDT, que ocorrem simultaneamente no mesmo leito catalítico. Como o consumo de hidrogênio é função das outras reações de hidrogenação, na prática esta hipótese dispensa a necessidade de modelagem das reações simultaneamente. O sistema de equações diferenciais ordinárias, que seria resultado da inclusão da variação de hidrogênio, tornou-se três equações diferenciais desacopladas, simplificando a resolução matemática.

- Densidade da carga constante ao longo do reator

Apesar da densidade sofrer variação ao longo do reator pela remoção dos compostos de enxofre, nitrogenados e aromáticos, o que confere nova estrutura molecular ao óleo, e pode alterar o empacotamento entre as moléculas, assumiu-se que esta variação não foi significativa e não alterou a solubilidade de hidrogênio no óleo e o perfil de velocidades no reator.

#### 4.2.2 Balanço material e equação cinética

O balanço material unidimensional para um reagente A, segundo as hipóteses apresentadas no subseção 4.2.1, em um elemento de comprimento  $\Delta z$  do reator, está representado pela Equação 4.8:

$$\frac{d(uC_A)}{dz} = -\rho_B R_A \quad (4.8)$$

onde  $u$  é a velocidade superficial do líquido [m/s];  $C_A$  é a concentração do componente A na fase líquida [kmol/m<sup>3</sup>];  $z$  é o comprimento do leito catalítico [m];  $\rho_B$  é a densidade *bulk* do catalisador [kg/m<sup>3</sup>] e  $R_A$  é a taxa de reação [kmol/(s.kg)].

A velocidade superficial do líquido foi estimada através da LHSV, Equação 4.9:

$$u = \text{LHSV} \times z \quad (4.9)$$

A disponibilidade de poucos testes experimentais por carga levou à escolha da cinética de lei de potências (Equação 4.10) por exigir estimação de um número menor de parâmetros:

$$R_A = k_A C_A^n C_{H_2}^m \quad (4.10)$$

onde  $k_A$  é a constante de reação do composto A [kmol/(s.kg) (kmol/m<sup>3</sup>)<sup>-n</sup>.(kmol/m<sup>3</sup>)<sup>-m</sup>];  $n$  é a ordem de reação em relação ao componente A [-];  $m$  é a ordem de reação em relação ao hidrogênio [-];  $C_A$  é a concentração do componente A na fase líquida [kmol/m<sup>3</sup>] e  $C_{H_2}$  é a concentração de hidrogênio dissolvido na fase líquida [kmol/m<sup>3</sup>].

A dependência da taxa de reação com a temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius (Equação 4.11):

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (4.11)$$

onde  $k_0$  é o fator pré-exponencial de frequência [kmol/(s.kg) (kmol/m<sup>3</sup>)<sup>-n</sup>.(kmol/m<sup>3</sup>)<sup>-m</sup>];  $E_a$  é a energia de ativação [kcal/kmol]. e  $R$  é a constante universal dos gases [kcal/(K.kmol)].

O conjunto de parâmetros  $\{k_0, E_a, n, m\}$  representa a cinética aparente das reações, estando neles incluídos outros fenômenos além da cinética química, como as resistências à transferência de massa, à vaporização e à dispersão axial, caso existam.

### 4.2.3 Estimativa da concentração de hidrogênio dissolvido no hidrocarboneto

Para estimativa da concentração de hidrogênio dissolvido no hidrocarboneto utilizou-se a lei de Henry apesar desta se aplicar com maior precisão a sistemas em baixa pressão e baixa concentração de soluto (Equação 4.12):

$$PPH_2 = H \times C_{H_2} \quad (4.12)$$

onde H é o coeficiente de Henry, estimado em função do coeficiente de solubilidade através da relação descrita na Equação 4.13 [95]:

$$H = \frac{v_N}{\lambda_{H_2} \rho_L} \quad (4.13)$$

onde  $v_N$  é o volume molar do gás nas condições padrão, assumido como 22,4 [Nℓ / Kmol];  $\lambda_{H_2}$  é coeficiente de solubilidade do  $H_2$  em misturas de hidrocarbonetos [(Nℓ  $H_2$ )/[(kg<sub>oleo</sub>)(MPa)] ] e  $\rho_L$  é a densidade do hidrocarboneto nas condições do processo [kg/m<sup>3</sup>].

Todas as correlações para estimação das variáveis necessárias para a determinação do coeficiente de Henry foram obtidas do trabalho de Korsten e Hoffman [95], e estão descritas a seguir.

- **Coeficiente de solubilidade** ( $\lambda_{H_2}$ )

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 T + a_2 \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 T^2 + a_4 \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (4.14)$$

Onde T é a temperatura de reação [°C];  $\rho_{20}$  é densidade do hidrocarboneto a 20°C [g/cm<sup>3</sup>];  $a_0$  é -0,559729,  $a_1$  é -0,42947×10<sup>-3</sup>;  $a_2$  é 3,07539×10<sup>-3</sup>;  $a_3$  é 1,94593×10<sup>-6</sup> e  $a_4$  é 0,835783.

- **Densidade do hidrocarboneto nas condições de processo**

$$\rho(p, T) = \rho_0 + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (4.15)$$

Onde  $\rho_0$  é a densidade do óleo nas condições padrão, 15,6°C e 101,3 kPa [lb/ft<sup>3</sup>];  $\Delta\rho_p$  é a variação da densidade devido a variações na pressão (Equação 4.16) e  $\Delta\rho_T$  é a variação da densidade devido a variações na temperatura (Equação 4.17).

$$\Delta\rho_p = [0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425 \cdot \rho_0}] \left[ \frac{p}{1000} \right] - 0,01 \cdot [0,299 + 262 \cdot 10^{-0,0603 \cdot \rho_0}] \left[ \frac{p}{1000} \right]^2 \quad (4.16)$$

$$\Delta\rho_T = [0,0133 + 152,4(\rho_0 + \Delta\rho_p)^{-2,45}] [T - 520] - [8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,764(\rho_0 + \Delta\rho_p)}] [T - 520]^2 \quad (4.17)$$

Onde T é a temperatura de processo [R] e p é a pressão de processo [psia].

Calculado o coeficiente de Henry, a concentração de hidrogênio no hidrocarboneto pode ser estimada pela Equação 4.18:

$$C_{H_2} = \frac{PPH_2}{H} \quad (4.18)$$

onde H é coeficiente de Henry [(MPa.m<sup>3</sup>)/kmol]; PPH<sub>2</sub> é pressão parcial de hidrogênio do gás na entrada do reator [MPa] e C<sub>H<sub>2</sub></sub> é concentração de hidrogênio no hidrocarboneto [Kmol/m<sup>3</sup>].

Desta forma, assume-se que o líquido está em equilíbrio com a fase vapor e como não foram consideradas resistências ao transporte de massa, a concentração de hidrogênio que participa da reação é exatamente a encontrada na interface gás-líquido.

#### 4.2.4 Estimação dos parâmetros cinéticos

##### 4.2.4.1 Re-parametrização da equação de Arrhenius e normalização dos parâmetros

A equação de Arrhenius é a mais utilizada para descrever a dependência da taxa de reação (k) com a temperatura. O fator pré-exponencial de frequência (k<sub>0</sub>) e a energia de ativação (E<sub>a</sub>) são os dois parâmetros a serem determinados através do ajuste dos dados

experimentais. A estrutura matemática da equação torna a correlação entre o fator pré-exponencial de frequência e a energia de ativação elevada, podendo até mesmo assumir valores próximos de 1, tornando muito difícil a correta estimação desses parâmetros [132].

A linearização da equação de Arrhenius através da transformação logarítmica de  $k$  e da inversão da temperatura vem sendo empregada como forma de minimizar os problemas de correlação [133]. Na análise de Schwaab e Pinto [132], a linearização não seria adequada para estimar os parâmetros pela necessidade de se preservar o significado estatístico do processo de estimação, fato não observado após a linearização, pois  $k$  não é uma medida experimental. A forma mais apropriada seria a estimação simultânea dos parâmetros da equação de Arrhenius e os demais parâmetros do modelo matemático em desenvolvimento. A estimativa conjunta é especialmente relevante para modelos não lineares.

A re-parametrização é utilizada como técnica de diminuição da correlação, aumentando a eficiência do processo de estimação quando  $k_0$  e  $E_a$  são ajustados simultaneamente aos demais parâmetros do modelo. O cálculo da matriz jacobiana da constante de reação em relação aos parâmetros  $k_0$  e  $E_a$  dá origem à matriz  $J$  (Equação 4.19) com  $k_i$  estimado no experimento  $i$  a  $T_i$  [134], cujo determinante é calculado pela Equação 4.20:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{1}{k_0^2} \sum k_i^2 & -\frac{1}{k_0} \sum \frac{k_i^2}{T_i} \\ -\frac{1}{k_0} \sum \frac{k_i^2}{T_i} & \sum \left( \frac{k_i^2}{T_i} \right)^2 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

$$\text{Det}(J) = \frac{1}{k_0^2} \left[ \sum k_i^2 \sum \left( \frac{k_i^2}{T_i} \right)^2 - \left( \sum \frac{k_i^2}{T_i} \right)^2 \right] \quad (4.20)$$

Os valores assumidos tanto pelo primeiro termo quanto pelo segundo no cálculo do determinante de  $J$  são sempre positivos. Caso os pontos experimentais sejam calculados em uma faixa estreita de temperatura, o determinante aproxima-se de zero (matriz singular), significando alta correlação entre os parâmetros e prejudicando o cálculo das informações estatísticas. A transformação da variável temperatura  $T$  em  $T^*$ , de forma que a nova variável assumira valores positivos e negativos, e a re-parametrização da equação baseada na transformação  $T^*$ , faz com que o determinante da nova matriz  $J^*$  assumira valores mais afastados do zero, o que significa que a correlação diminui [134].



A Equação 4.21 foi utilizada nesta tese para re-parametrizar a equação de Arrhenius [132]. Onde  $T^*$ , representada por uma temperatura de referência ( $T_{ref}$ ), foi definida como sendo igual à média das temperaturas dos  $n_{exp_i}$  testes experimentais realizados com a carga  $C_i$ .

$$k = k_{T_{ref}} \exp \left[ B \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (4.21)$$

Os parâmetros da equação de Arrhenius original correlacionam-se com os parâmetros modificados através das Equações 4.22 e 4.23, sendo  $k_{T_{ref}}$  e  $B$  os parâmetros da equação de Arrhenius redefinidos.

$$k_{T_{ref}} = k_0 \exp \left( \frac{-E_a}{RT_{ref}} \right) \quad (4.23)$$

$$B = \frac{E}{RT_{ref}} \quad (4.24)$$

Para evitar problemas de dimensionalidade, o conjunto de parâmetros cinéticos do modelo, representados após a re-parametrização pelo vetor  $\underline{x} = [k_{ref}, B, n, m]$ , foram adimensionalizados segundo a Equação 4.25. Para uma boa estimação dos parâmetros é fundamental que os mesmos possuam ordem de grandeza semelhante, caso contrário durante o cálculo da função objetivo haverá predominância de um deles sobre os demais, não sendo possível uma estimativa precisa.

$$\underline{x}_{norm, i=1, \dots, 4} = \sqrt{\frac{x_{i=1, \dots, 4} - x_{min, i=1, \dots, 4}}{x_{max, i=1, \dots, 4} - x_{i=1, \dots, 4}}} \quad (4.25)$$

#### 4.2.4.2 Função objetivo

A função objetivo utilizada para ajustar os parâmetros cinéticos foi a soma dos mínimos quadrados ponderados do resíduo. A função objetivo de mínimos quadrados é uma simplificação do método de ajuste de máxima-verossimilhança, o qual pode ser usado de

forma rigorosa para a estimação de qualquer problema experimental, desde que se conheçam os erros de medição na região do experimento. As hipóteses para aplicação do método de máxima-verossimilhança são [135]:

- Distribuições dos erros experimentais na região de experimentação conhecidas.
- O modelo é perfeito, sendo capaz de descrever exatamente as relações existentes entre as variáveis do problema.
- Os experimentos realizados enquadram-se na hipótese de experimentos bem-feitos, não estando influenciados por erros ou vícios do analista.

O método de estimação dos parâmetros por máxima-verossimilhança recai no método de estimação de mínimos quadrados ponderados quando se assume que os erros experimentais são descritos pela curva de distribuição normal, os experimentos são realizados de formas independentes (erros experimentais não associados), as medidas das variáveis independentes e dependentes não estão correlacionadas e os erros das variáveis independentes são nulos [135]. As Equações 4.26 e 4.27 são a expressão da função objetivo  $\phi_i$  para uma carga  $C_i$ , para as reações de HDS e HDN respectivamente.

$$\phi_i = \sum_{j=1}^{nexp_i} \left( \frac{rS_{i,j} - rS_{calc,i,j}}{\sigma_{S_{i,j}}} \right)^2 \quad (4.26)$$

$$\phi_i = \sum_{j=1}^{nexp_i} \left( \frac{rN_{i,j} - rN_{calc,i,j}}{\sigma_{N_{i,j}}} \right)^2 \quad (4.27)$$

Na Equação 4.26  $rS_{calc}$  é o valor calculado para o enxofre residual aplicando-se o modelo da Equação 4.8, para o teste  $j$  ( $j=1, \dots, nexp_i$ ) e  $\sigma_s$  é o desvio padrão da medida experimental de  $rS$  para o teste  $j$ . Na Equação 4.27  $rN_{calc}$  é o valor calculado para o nitrogênio residual aplicando-se o modelo da Equação 4.8, para o teste  $j$  ( $j=1, \dots, nexp_i$ ) e  $\sigma_N$  é o desvio padrão da medida experimental de  $rN$  para o teste  $j$

Em uma abordagem rigorosa, o desvio padrão seria estimado pela Equação 4.28 [136]. Onde  $NR$  é igual ao número de replicatas do ensaio analítico empregado para determinação do valor experimental  $rX$  em uma mesma amostra e  $\overline{rX}$  é o valor médio das  $NR$  replicatas.

$$s = \sqrt{\frac{1}{NR-1} \sum_{a=1}^{NR} (rX(a) - \overline{rX})^2} \quad (4.28)$$

As análises de rS e rN disponíveis não possuíam replicatas para determinação do desvio padrão. Além disso, não existiu controle, por parte do autor, do laboratório em que a análise foi realizada. Existe, dentro do CENPES, um grupo de laboratórios qualificados para realização da concentração de enxofre total e nitrogênio total em destilados médios, e qualquer um deles pode ter sido responsável pela realização das análises de rS e rN. Este fato impossibilitou a determinação do desvio padrão segundo a Equação 4.28 para os testes experimentais.

Porém, todos os ensaios de determinação de rS e rN seguem o método ASTM D5453 e ASTM D5762/ASTM D4629 respectivamente. Os métodos quantificam o erro experimental através da reprodutibilidade (repro). A reprodutibilidade foi definida no Capítulo 3 deste trabalho como a diferença encontrada entre duas análises realizadas em equipamentos e por operadores diferentes na mesma amostra. O CENPES participa de plano interlaboratorial da ASTM, e seus resultados entram no conjunto de dados com os quais a repro do método foi determinada.

Optou-se por assumir como desvios padrão das análises de rS e rN para cálculo da função objetivo (Equações 4.26 e 4.27) a repro do método. O valor da repro de rS pelo método ASTM D5453 utilizada como desvio padrão é estimada pelas Equações 4.29 e 4.30.

$$0,5797 \times rS^{(0,75)} \quad \text{para } rS \leq 400 \text{ ppmw} \quad (4.30)$$

$$0,1267 \times rS \quad \text{para } rS > 400 \text{ ppmw} \quad (4.31)$$

O valor da repro de rN pelos métodos ASTM D5762/ASTM D4629 utilizada como desvio padrão é estimada pelas Equações 4.32 e 4.33

$$0,266 \times rN \quad \text{para } rN \leq 100 \text{ ppmw} \quad (4.32)$$

$$0,8094 \times rN^{(0,5149)} \quad \text{para } rS > 400 \text{ ppmw} \quad (4.33)$$

#### 4.2.4.3 Algoritmo de otimização para estimação paramétrica

Métodos para determinação do mínimo (ou máximo) de funções não lineares vêm sendo estudados, tendo grande aplicação em diversos campos da ciência. A minimização de funções uni-modais no domínio de interesse pode ser realizada pela aplicação de métodos diretos determinísticos, que implicam apenas na avaliação da função objetivo, como Rosenbrock, Hooke e Jeeves; Nelder e Mead, ou por métodos indiretos que exigem o cálculo de derivadas. Estes mesmos algoritmos de minimização (ou maximização), diretos e indiretos, quando utilizados na minimização de funções multimodais tendem a parar no primeiro ponto de mínimo encontrado, não sendo possível garantir a determinação do mínimo (máximo) global [137]. A busca a partir de diferentes pontos iniciais é a metodologia empregada para investigar a existência de outros pontos de mínimo (máximo) [138].

A utilização de métodos estocásticos possui a desvantagem da necessidade de muitas avaliações da função objetivo porém, com o aumento da capacidade de cálculo dos computadores, em muitos casos este fator não é mais impedimento para a aplicação de técnicas estocásticas na minimização de funções. Estes métodos possuem a vantagem de escapar de mínimos ou máximos locais, através da aceitação segundo critérios probabilísticos de pontos que elevam a função objetivo [136].

Para determinação do melhor conjunto de parâmetros,  $[k_0, E_a, n, m]$ , que estime adequadamente o valor do enxofre e do nitrogênio residuais pela Equação 4.8, foi utilizado o método estocástico *Simulated Annealing* (SA), desenvolvido por Kirkpatrick *et al.* [139] em conjunto com método indireto de busca local Levenberg-Marquardt (LM) [140]. O SA pode ser usado em espaços de busca com dimensões elevadas, quando os métodos determinísticos são muito restritivos ou demandam a definição de um número grande de parâmetros iniciais [141].

O método tem inspiração no processo de aquecimento e resfriamento controlado de uma partícula. Uma partícula a ser aquecida eleva a sua energia potencial, e durante o resfriamento, antes de atingir a temperatura zero, a mesma é capaz de movimentos aleatórios e pode em certos casos sofrer até mesmo aumento de energia. Trazendo a analogia para o campo de minimização de funções, os parâmetros da função objetivo a serem estimados representam a partícula, e a função a energia a ser minimizada. Desta forma, durante o processo de minimização, a função objetivo pode aumentar o seu valor, escapando

de mínimos locais. Em sua formulação original, é provado que o SA converge assintoticamente para o mínimo global, quando o número de iterações tende ao infinito [136].

Na implementação do SA desta tese, o algoritmo é iniciado com a pela definição de um conjunto de parâmetros cinéticos. Esta inicialização do vetor de parâmetros foi baseada no conhecimento do pesquisador, utilizando por exemplo informações da literatura. A seguir, a função objetivo da Equação 4.26 (ou 4.27) foi calculada. Uma regra matemática foi definida para estabelecer o próximo vetor de parâmetros cinéticos testado. Caso o novo vetor representasse um decréscimo na função objetivo, era aceito como novo mínimo, porém, se o valor da função objetivo aumentasse, um teste probabilístico era realizado, e definia a rejeição ou aceitação do novo valor.

O teste probabilístico foi definido como função de uma variável  $T_{SA}$ , sendo esta ( $T_{SA}$ ) definida arbitrariamente. O teste probabilístico (P) empregado nesta tese é apresentado na Equação 4.34 [142]. A aceitação ou rejeição é baseada na comparação de P com um número aleatório. Se P fosse maior do que o número aleatório, o novo parâmetro era aceito e definido como novo mínimo, mesmo aumentando o valor da função objetivo.

$$P = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{\phi(k+1) - \phi(k)}{T_{SA}}\right)}}, \text{ k é o número da iteração.} \quad (4.34)$$

O valor inicial de  $T_{SA}$  deve ser suficientemente alto para originar movimentos aleatórios do vetor de parâmetros ao longo da superfície representativa dos diferentes estados de energia (valores da função objetivo). Após a busca do mínimo em um determinado nível de energia  $T_{SA}$ , por um número de vezes pré-estabelecido, o nível de energia é reduzido através de uma programação de redução, isto é, uma correlação que determine o perfil de redução de T. A programação de redução utilizada foi a denominada *fast annealing* por apresentar rápida convergência (Equação 4.35) [136]:

$$T_{SA_{\text{novo}}} = r \cdot T_{SA_{\text{anterior}}} \quad (4.35)$$

onde r é um valor entre 0,8 a 0,99,  $T_{SA_{\text{novo}}}$  o novo nível de energia (iteração k) e  $T_{SA_{\text{anterior}}}$  o nível de energia da iteração k-1. O critério probabilístico (Equação 4.34) permite que, para  $T_{SA}$  muito altas, um grande número de parâmetros que aumente a função objetivo seja aceito. À medida que  $T_{SA}$  decresce, a probabilidade de aceitar pontos que elevem a função objetivo

diminui e, em valores muito baixos de  $T_{SA}$ , apenas pontos que reduzam a função objetivo são aceitos. Pode-se dizer que em  $T_{SA}$  muito altas o método é global, e gradualmente, à medida que  $T$  decresce, o algoritmo vai assumindo características locais.

Na estimação dos parâmetros do modelo de HDS acoplou-se ao SA o método de otimização de Levenberg-Marquardt [140]. O algoritmo de busca de Levenberg-Marquardt é um método indireto de segunda ordem, que faz uma aproximação quadrática da função a ser otimizada. Métodos de segunda ordem consideram durante a busca do ponto ótimo a direção ortogonal e a curvatura da superfície. Para o cálculo da direção de busca a inversa da hessiana da função é necessária. Dependendo da estrutura da função objetivo, a inversa da matriz hessiana pode não existir, inviabilizando a aplicação dos métodos de segunda ordem. O método LM modifica a matriz hessiana da função, de forma de torná-la positivo-definida, garantido a existência da inversa da hessiana. Com esta alteração o algoritmo ganha robustez [142].

Nesta tese, após o término da otimização do SA, o ponto de ótimo do SA foi utilizado para inicializar o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Procurava-se refinar a busca local. O programa desenvolvido para estimação dos parâmetros foi implementado no Matlab<sup>®</sup> versão 6.5. A equação diferencial do modelo foi resolvida pelo método de Gear (diferenciação numérica *backwards*).

A Figura 4.3 representa o fluxograma do algoritmo SA para busca dos parâmetros cinéticos ótimos para reação de HDS. Em relação à reação de HDN, algoritmo análogo foi implementado, substituindo o enxofre da carga e residual pelo nitrogênio da carga e residual. Durante a estimação, os parâmetros manipulados foram os modificados segundo as Equações 4.23 e 4.24 porém, para simplificação, os parâmetros estão apresentados conforme empregados na Equação 4.10  $\{k, e, n, m\}$ , e não são mostradas as operações inversas da reparametrização. Também para fins de simplificação, não são apresentadas as operações de redução de temperatura, ficando o algoritmo restrito a um único nível de energia  $T_{SA}$ . O fluxograma segue a notação apresentada na subseção 4.1 e adota as convenções e procedimentos básicos descritos a seguir.

(1) NF: contador do número de funções objetivo avaliadas, Equação 4.26 ou 4.27.

(2)  $NF_{max}$ : número máximo de avaliações da função objetivo permitida (um dos dois critérios de parada). O segundo critério (não mostrado na Figura 4.2) é o critério de convergência. Este interrompe o algoritmo se o valor da função objetivo associada a um vetor

de parâmetros diferir do valor da função objetivo anterior por um valor menor do que a tolerância.

(3)  $\xi_i$ : vetor de dimensão  $n_{exp_i}$ . Os elementos deste vetor são os valores do desvio padrão  $\sigma_{ij}$  associado à medida experimental  $rS_{ij}$ .

(4)  $CErS_i$ : vetor das  $n_{exp_i}$  concentrações de enxofre ou nitrogênio residual obtido durante as reações de HDT da carga  $C_i$  (isto é, obtido de  $CE_{ij}$ ,  $j=1, \dots, n_{exp_i}$ ).

(5)  $extrair\_res(C_{ij})$ : procedimento que extrai o valor do enxofre ou do nitrogênio residual do vetor  $C_{ij}$ , para um dado valor de  $i$  e  $j$ . O procedimento é utilizado para obter o vetor  $CErS_i$ .

(6)  $escolha\_novo\_par(k,e,m,n)$ : procedimento que atribui novos valores para cada um dos quatro parâmetros cinéticos. Restrições foram impostas a cada um dos parâmetros, baseadas no conhecimento do pesquisador.

(7)  $rSi\_at\_eq$ : vetor dos  $n_{exp_i}$  enxofre residual estimados pela Equação 4.8, usando os valores atuais dos parâmetros cinéticos [ $k_{at}$ ,  $e_{at}$ ,  $n_{at}$ ,  $m_{at}$ ].

(8)  $rSi\_nv\_eq$ : vetor dos  $n_{exp_i}$  enxofre residual estimados pela Equação 4.8, usando os valores novos dos parâmetros cinéticos [ $k_{nv}$ ,  $e_{nv}$ ,  $n_{nv}$ ,  $m_{nv}$ ].

(9)  $fobj\_at$ : função objetivo utilizando o vetor de parâmetros atuais.

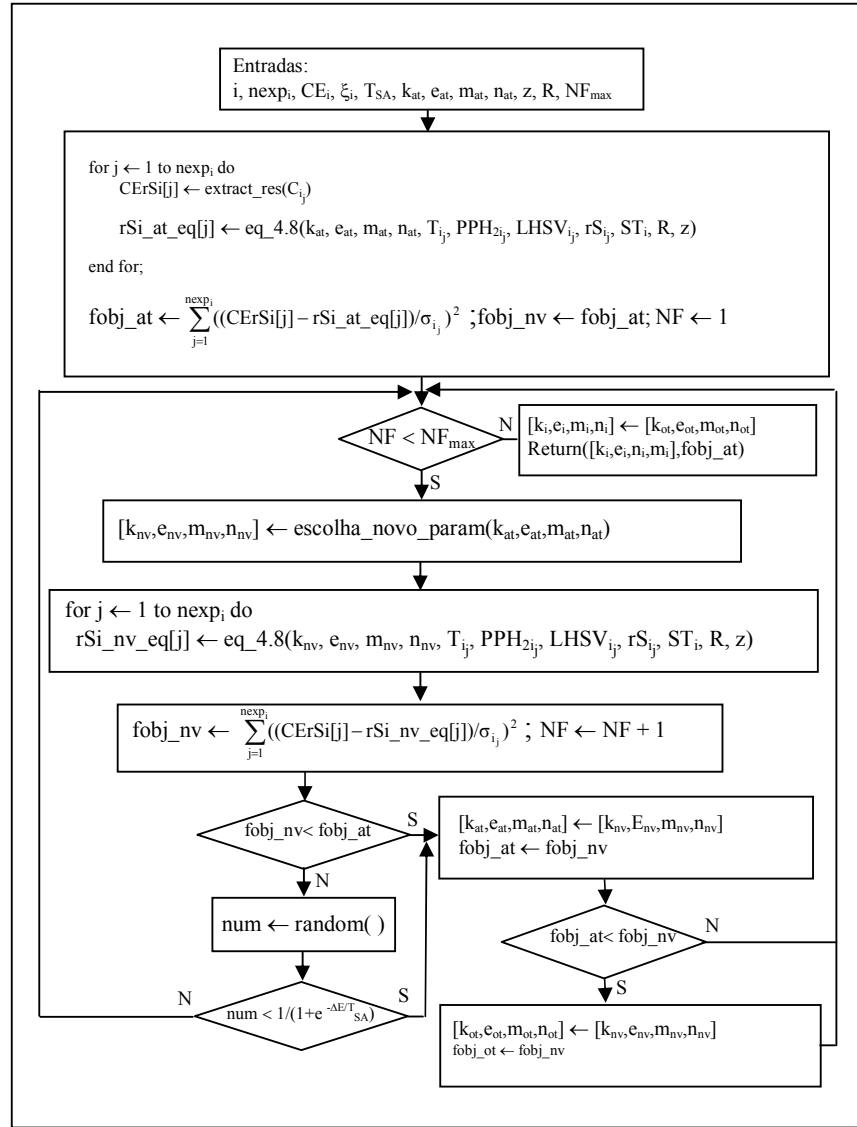
(10)  $fobj\_nv$ : função objetivo utilizando o vetor de parâmetros novos.

(11)  $fobj\_ot$ : menor valor (ótimo) da função objetivo.

(12)  $z$ : comprimento do leito catalítico.

(13)  $\Delta E$ : diferença entre o valor da função objetivo da interação  $k$  e  $k+1$ .

(14)  $T_{SA}$ : temperatura correspondente ao nível de energia.



**Figura 4.3:** Algoritmo SA para determinação do conjunto de parâmetros ótimos da reação de HDS para carga  $C_i$ .

#### 4.2.4.4 Estimação das regiões e dos intervalos de confiança

O critério estatístico para que um vetor de parâmetros  $\underline{x}$ , que nesta tese é igual a  $[k, e, m, n]$ , esteja dentro da região de confiança com grau de confiança  $(1-\alpha)\%$  é [140]:

$$\phi(\underline{x}) \leq \phi(\hat{\underline{x}}) \left( 1 + \frac{NP}{(nexp_i - NP)} F_{NP, nexp_i - NP}^{(1-\alpha)} \right) \quad (4.36)$$



onde  $\hat{x}$  representa o vetor de parâmetros no ponto ótimo, NP é o número de parâmetros a ser estimado (NP=4 neste trabalho) e F é o valor da distribuição de Fisher com grau de confiança  $(1-\alpha)$ , para NP e  $n_{exp_i}-NP$  graus de liberdade. O intervalo de confiança calculado através da Equação 4.36 pode ser chamado não linear, uma vez que o modelo não foi linearizado na vizinhança do ponto ótimo.

Porém, o método clássico de avaliação estatística da qualidade do ajuste paramétrico consiste na aproximação quadrática da função objetivo nas proximidades do parâmetro ótimo, isto é, o modelo é considerado linear em relação aos parâmetros. Neste caso, o limite da região de confiança, correspondente à igualdade na Equação 4.36, é representado pela Equação 4.37:

$$(\underline{x} - \hat{x})^T \underline{\underline{V_x}}^{-1} (\underline{x} - \hat{x}) = F_{NP, n_{exp_i} - NP}^{(1-\alpha)} \quad (4.37)$$

onde  $\underline{\underline{V_x}}$  é a matriz de covariância dos parâmetros. Assumindo que o modelo é perfeito, isto é, a variância do modelo é uma aproximação válida para as variâncias do erro,  $\underline{\underline{V_x}}$  pode ser estimada pela Equação 4.38:

$$\underline{\underline{V_x}} = (\underline{\underline{X}}^T \underline{\underline{w}} \underline{\underline{X}})^{-1} \frac{\underline{\underline{d}}^T \underline{\underline{w}} \underline{\underline{d}}}{n_{exp_i} - NP} \quad (4.38)$$

onde a matriz  $\underline{\underline{X}}$  é a matriz de sensibilidade paramétrica do modelo, isto é, a matriz de derivadas parciais da resposta do modelo (C) em relação aos parâmetros;  $\underline{\underline{w}}$  é a matriz (diagonal neste trabalho) dos pesos e  $\underline{\underline{d}}$  é o vetor de desvios (diferença entre rS (ou rN) e rS (ou rN) calculado). Os pesos são as variâncias das medidas de rS e rN na saída do reator. A matriz de sensibilidade é aproximada numericamente no caso de modelos não-lineares pela matriz 4.1 [134]:

$$\underline{\underline{X}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial C_{calc,1}}{\partial k_0} & \frac{\partial C_{calc,1}}{\partial E_a} & \frac{\partial C_{calc,1}}{\partial n} & \frac{\partial C_{calc,1}}{\partial m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial C_{calc, n_{exp_i}}}{\partial k_0} & \frac{\partial C_{calc, n_{exp_i}}}{\partial E_a} & \frac{\partial C_{calc, n_{exp_i}}}{\partial n} & \frac{\partial C_{calc, n_{exp_i}}}{\partial m} \end{bmatrix} \quad (4.39)$$

Tanto a Equação 4.36 quanto a Equação 4.37 definem regiões no espaço NP, em que, se novas replicatas do experimento fossem feitas, e os parâmetros cinéticos re-estimados,  $(1-\alpha)\%$  das vezes, o conjunto de parâmetros ótimos estaria dentro desta região. Esta será a base para o procedimento de ampliação dos dados experimentais e seus parâmetros associados, a ser descrito na Subseção 4.3.

O intervalo de confiança é obtido pela Equação 4.40, sendo também função da matriz de covariância dos parâmetros  $\underline{\underline{V_x}}$  [143]:

$$ic_{\underline{x}} = \pm t_{n_{exp_i}-NP}^{1-\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\underline{\underline{V_x}}} \quad (4.40)$$

onde  $t$  é a distribuição t-Student para grau de confiança  $(1-\alpha)$  e  $n_{exp_i}-NP$  graus de liberdade.

A precisão do cálculo do intervalo de confiança depende de quão exata é a aproximação linear do modelo na região dos parâmetros ótimos. Para modelos fortemente não lineares a aproximação pode não estar associada aos intervalos de confiança “reais”, com estes podendo até mesmo apresentar regiões assimétricas. Assim, muito cuidado deve ser tomado ao interpretar as regiões e intervalos de confiança baseando-se na metodologia clássica.

A matriz de correlação paramétrica, outra forma de avaliar a qualidade do ajuste, é definida pela equação 4.41.

$$\underline{\underline{CORR}} = \frac{\underline{\underline{V_x}}(i,j)_{i=1,\dots,NP,j=1,\dots,NP}}{\sqrt{[\underline{\underline{V_x}}(i,j)_{i=1,\dots,NP,j=1,\dots,NP} \underline{\underline{V_x}}(i,i)_{i=1,\dots,NP}]}} \quad (4.41)$$

Coefficientes de correlação próximos de zero indicam baixa correlação paramétrica, o que torna o ajuste dos parâmetros eficiente, e os valores calculados com alta probabilidade de interpretar corretamente o fenômeno em estudo. Por outro lado, valores próximos de 1 indicam alta correlação e que os parâmetros estimados podem não interpretar adequadamente o processo. Correlações próximas de 1 fazem com que o produto matricial  $\underline{\underline{X}}^T \underline{\underline{V_x}}^{-1} \underline{\underline{X}}$  seja singular, prejudicando toda a análise estatística devido aos erros na operação de inversão da matriz.

Uma das recomendações em relação a modelos com parâmetros altamente correlacionados é a redução do número dos mesmos. De fato, dois parâmetros com alta

correlação não atuam, no ajuste do modelo, de forma independente, não trazendo vantagens no processo de otimização [135]. Porém, em muitos casos a redução do número de parâmetros compromete a interpretação física do fenômeno. Assim nesta tese, o procedimento adotado consistiu na manutenção dos parâmetros mesmo que houve alta correlação entre eles.

### 4.3 Fase 2: metodologia para ampliação dos dados

Como consequência da escassez dos dados disponíveis para estimação dos parâmetros cinéticos da Fase 1, as regiões de confiança eram amplas e os parâmetros altamente correlacionados. Estas características permitiram a associação de diferentes conjuntos de parâmetros a uma mesma carga, como mostra a Figura 4.4, sem perda significativa de qualidade na predição do enxofre ou nitrogênio residual durante a modelagem das reações de HDS e HDN. Um critério para que um novo conjunto de parâmetros tenha alta probabilidade de descrever satisfatoriamente as reações de HDT é que ele pertença à região de confiança estabelecida tendo como ponto ótimo o conjunto de parâmetros otimizados na Fase 1.

$$C_i: [DE_i, ST_i, NT_i, NB_i, V_i, T_{90_i}, A_i] \begin{cases} [k_0, E_a, n, m]_{i_1} \\ [k_0, E_a, n, m]_{i_2} \\ [k_0, E_a, n, m]_{i_3} \\ \vdots \\ [k_0, E_a, n, m]_{i_p} \end{cases}$$

**Figura 4.4:** Associação de diferentes p conjuntos de parâmetros cinéticos a uma carga  $C_i$ .

Como o objetivo era a ampliação dos dados foi definido um procedimento para que as propriedades de uma carga  $C_i$  pudessem ser modificadas, originando uma carga ligeiramente diferente. A estas cargas modificadas foram associados os diferentes conjuntos de parâmetros cinéticos possíveis de descrever as reações de HDS ou HDN, ampliando artificialmente os dados e passar da situação mostrada na Figura 4.4 para situação mostrada na Figura 4.5.

$$\begin{array}{l}
 C_{i_1}: [DE_i, ST_i, NT_i, NB_i, V_i, T_{90_i}, A_i]_{i_1} \rightarrow [k_0, E_a, n, m]_{i_1} \\
 C_{i_2}: [DE_i, ST_i, NT_i, NB_i, V_i, T_{90_i}, A_i]_{i_2} \rightarrow [k_0, E_a, n, m]_{i_2} \\
 C_{i_3}: [DE_i, ST_i, NT_i, NB_i, V_i, T_{90_i}, A_i]_{i_3} \rightarrow [k_0, E_a, n, m]_{i_3} \\
 \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\
 C_{i_p}: [DE_i, ST_i, NT_i, NB_i, V_i, T_{90_i}, A_i]_{i_p} \rightarrow [k_0, E_a, n, m]_{i_p}
 \end{array}$$

**Figura 4.5:** Associação de p cargas  $C_i$  modificadas a p conjuntos de parâmetros.

O procedimento adotado estendeu a técnica de regularização da inserção de ruídos na entrada da rede abordadas em [111] à ampliação de dados, de maneira similar ao trabalho de Brown *et al.* [118]. Porém, Brown *et al.* [118] aplicaram a inserção de ruídos como forma de ampliação de dados à redes de classificação enquanto esta tese propõem a inserção de ruídos à redes de aproximação funcional. Em [118] a ampliação de dados ocorre de maneira semelhante à técnica de regularização, uma vez que a saída dos dados com ruídos é a mesma, pois estes pertencem à mesma classe. Em redes de aproximação funcional, o mais comum é ampliação de dados com base em um modelo teórico como em [116], capaz de fornecer informações em regiões onde não existem dados experimentais.

Nesta tese foi criada uma metodologia na qual ruídos são inseridos tanto nas variáveis de entrada quanto na saída, que neste caso não é uma medida experimental, mas os parâmetros cinéticos do modelo pseudo-homogêneo. A metodologia não possui a característica de fornecimento de informação *a priori* ao modelo de redes neurais em regiões diferentes das quais foram levantados os dados experimentais. Especificamente, nos modelos simplificados das reações de hidrogenação, o fornecimento de mais de um conjunto cinético é vantajoso, pois as incertezas nos parâmetros são altas, o que prejudica a identificação da correlação entre as macro-propriedades da carga e os parâmetros cinéticos.

As cargas modificadas foram obtidas considerando as macro-propriedades que definem a carga  $C_i$  não como variáveis determinísticas, mas como variáveis estocásticas com distribuição normal, considerando seus erros (ruídos) experimentais. As macro-propriedades para as p cargas modificadas foram então selecionadas segundo a Equação 4.42. Por convenção, as cargas geradas segundo a metodologia proposta serão chamadas cargas artificiais, enquanto as cargas cujas propriedades são provenientes de análises experimentais serão chamadas de reais:

$$\underline{y}_i = \underline{y}_i + \underline{s}_{y_i} \times \underline{n}_{aleat} \tag{4.42}$$

onde  $\underline{y}_i^*$  é o vetor de macro-propriedades da carga artificial,  $\underline{y}_i$  é o vetor de macro-propriedade da carga real,  $\underline{\sigma}_{y_i}$  é o vetor de desvios-padrão associado ao vetor de macro-propriedades da carga real  $\underline{y}_i$  e  $\underline{n}_{aleat}$  é o vetor de números aleatórios com distribuição normal (com média 0 e desvio-padrão 1).

Analogamente às cargas, por convenção, os parâmetros gerados segundo a metodologia proposta foram chamados de artificiais, enquanto os parâmetros gerados na otimização da Fase 1 são chamados de reais.

Para a geração dos  $p$  conjuntos de parâmetros artificiais foi realizada uma perturbação normal nos parâmetros reais, também adotando a Equação 4.42, com  $\underline{y}_i^*$  igual ao vetor de parâmetros artificiais,  $\underline{y}_i$  igual ao vetor de parâmetros real,  $\underline{\sigma}_{y_i}$  igual ao vetor de desvios-padrão associado ao vetor de parâmetros real  $\underline{y}_i$  e  $\underline{n}_{aleat}$  igual ao vetor de números aleatórios com distribuição normal. O conjunto de dados a serem tratados de sete (cargas reais e parâmetros associados) foi ampliado para 770, 763 artificiais e 7 reais.

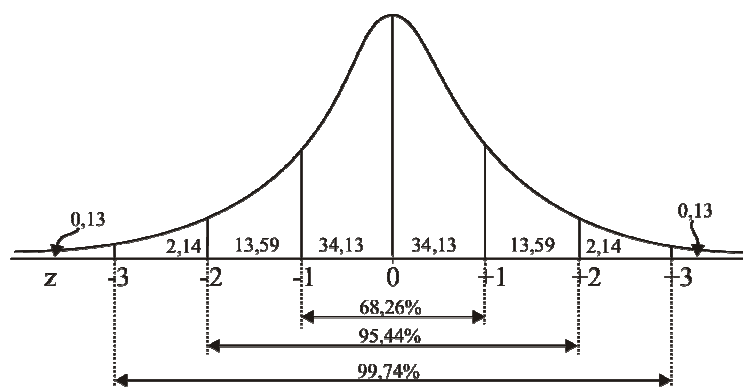
A determinação do número de pontos suficientes para treinar uma rede neural é uma questão em aberto [117]. Inicialmente foi planejada a retirada de 10 pontos por carga para validação, isto é, testes para verificação da capacidade de generalização, restando 100 pontos para treinamento. Posteriormente este procedimento foi alterado, com a retirada de uma carga com todos os seus pontos artificiais para validação, por ser tratar de uma verificação de generalização mais forte.

As informações necessárias para implementação do procedimento de ampliação dos dados foram obtidas durante a Fases 1. Estas informações são: a caracterização composicional das  $C_i$  cargas, os parâmetros cinéticos ótimos  $\{k_0, E_a, n, m\}$ , os desvios-padrão das propriedades da carga (assumidos como a reprodutibilidade do método ASTM da análise considerada, pelos motivos descritos na subseção 4.2.4.2) e os desvios-padrão dos parâmetros cinéticos reais, estimados em uma primeira tentativa pela Equação 4.40.

Um dos critérios para garantir que os novos parâmetros cinéticos descrevam as reações de HDS e HDN adequadamente é a não alteração da entrada do modelo representado na Equação 4.8, isto é, não alteração na concentração de enxofre e nitrogênio total da carga. Este procedimento está de acordo com a definição da função objetivo de mínimos quadrados ponderados utilizada para a estimação dos parâmetros cinéticos reais da Fase 1, que não considera erros nas variáveis de entrada como, por exemplo, assumiria uma função objetivo baseada no critério de máxima verossimilhança. Por este motivo não foram realizadas perturbações na concentração de enxofre e nitrogênio das cargas reais.

Da mesma forma não foram realizadas perturbações na concentração de aromáticos total, uma vez que possíveis desenvolvimentos de modelos das reações de HDN e hidrogenação de aromáticos (HDA), utilizando a metodologia proposta, para estas mesmas cargas, irão requerer a não alteração deste valor pelos mesmos motivos expostos. Assim, das sete macro-propriedades físico-químicas que caracterizam composicionalmente a carga, quatro foram submetidas a perturbações segundo a Equação 4.42.

Nessa equação, a imposição de distribuição normal ao dado artificial é obtida pelo vetor  $\underline{n}_{aleat}$ . A Figura 4.6 é um exemplo de distribuição normal onde se observa que a distribuição não é limitada, podendo ocorrer valores superiores ou inferiores a 1, mesmo que com baixa probabilidade. Na prática, o resultado seria que as propriedades das cargas artificiais e os parâmetros artificiais poderiam assumir variações superiores ou inferiores ao previsto pelas reprodutibilidades (desvio-padrão das propriedades) ou, no caso dos parâmetros, ao previsto pelo seu intervalo de confiança. Para evitar a presença de perturbações muito amplas, a distribuição do vetor  $\underline{n}_{aleat}$  foi normalizada entre zero e 1, aumentando de 68,26% a probabilidade do dado artificial estar no intervalo entre  $-\sigma$  e  $+\sigma$  para 100%.



**Figura 4.6:** Probabilidades da curva de distribuição normal [144].

Em relação aos parâmetros uma verificação adicional foi necessária. A alta correlação não permite que os mesmos variem independentemente. Como o algoritmo gera os parâmetros independentemente, não existem garantias que uma combinação adequada tivesse sido obtida. O critério de adequação do conjunto de parâmetros artificial consistiu na verificação se o mesmo estava dentro da região de confiança não linear apresentada na Equação 4.36. O critério, portanto, depende do grau de confiança imposto, isto é, depende do valor de  $(1-\alpha)$ . Porém, apesar dos parâmetros artificiais estarem sendo gerados pelos critérios

de intervalo de confiança linear, a seleção através do critério não linear permite uma exploração mais adequada da função objetivo, uma vez que o modelo é fortemente não linear.

Como primeira tentativa, um grau de confiança de 97,5% foi definido. Os 109 parâmetros artificiais para a carga considerada foram gerados e, as concentrações de enxofre e nitrogênio residual foram estimadas através do modelo (Equação 4.8) com os parâmetros artificiais. A qualidade das estimativas foi avaliada e, quando estas não descreviam adequadamente as reações, o grau de confiança era reduzido e outros 109 parâmetros artificiais gerados. A nova geração de parâmetros foi realizada através da seleção de outro número aleatório com distribuição normal. Novamente, a qualidade de predição das concentrações de enxofre e nitrogênio total com os novos parâmetros artificiais era avaliada.

A qualidade de predição foi definida de forma heurística, com a comparação entre a faixa de variação das concentrações simuladas com os conjuntos de parâmetros artificiais e a faixa de variação das concentrações do valor experimental considerando os erros analíticos. O procedimento foi repetido até que os parâmetros artificiais gerados estimassem satisfatoriamente a concentração de enxofre total. O valor de 97,5% para o grau de confiança originou uma região muito ampla (para todas as cargas), englobando até mesmo conjunto de parâmetros sem significado físico. O procedimento de redução do grau de confiança foi aplicado para todas as cargas.

O fluxograma da Figura 4.7 mostra o algoritmo implementado para geração dos dados artificiais. O mesmo segue a notação abaixo.

(1)  $C_i$ : carga real.

(2)  $CA_{ij}$ : cargas artificiais, seus elementos constituem as macro-propriedades artificiais e os parâmetros cinéticos artificiais correspondentes à carga real  $C_i$  ( $i=1,\dots,7$ ), para  $j=2\dots 110$ .

(3)  $\lim\_fobj$ : critério para seleção dos parâmetros. Como primeira tentativa  $\lim\_fobj$  era calculado pela Equação 4.36, com grau de confiança 97,5%. Geravam-se os 109 dados artificiais.

(4)  $\text{random}()$ : número aleatório elemento do vetor  $\underline{n}_{aleat}$ .

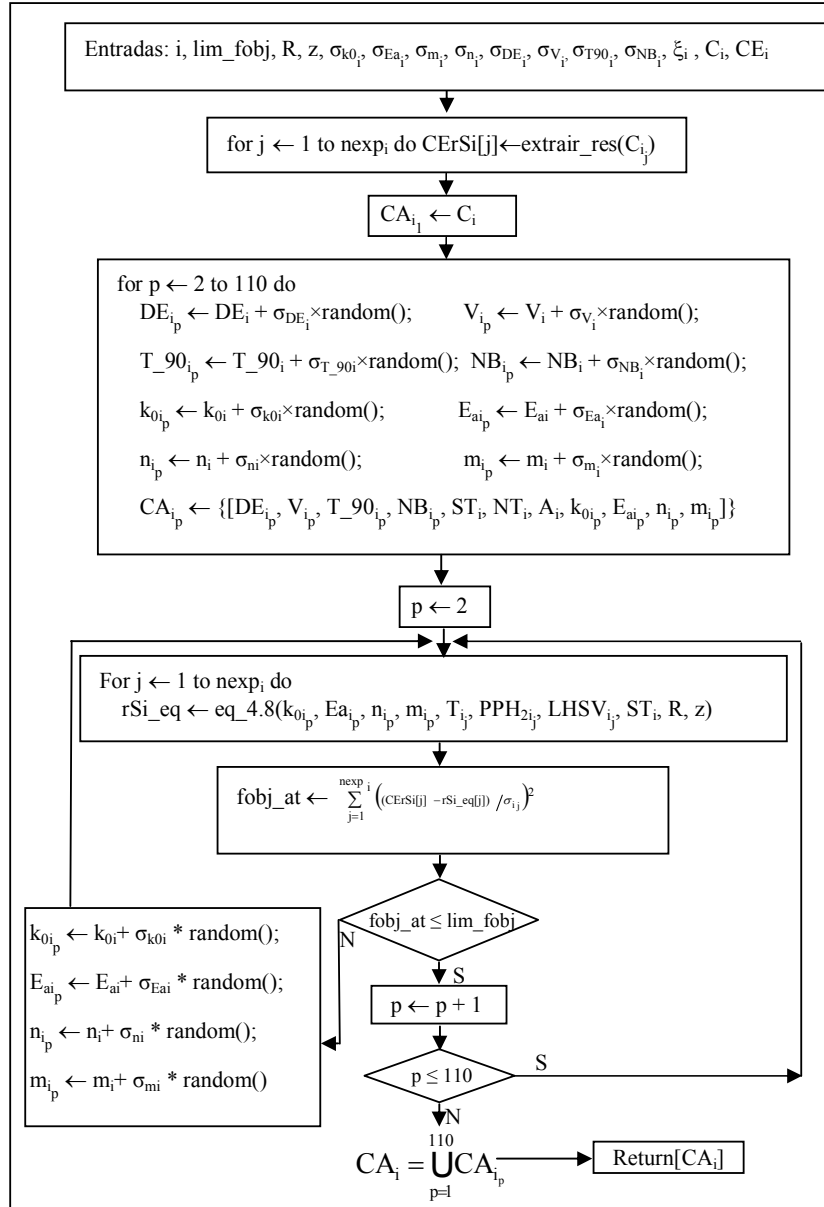


Figura 4.7: Ampliação dos dados experimentais por carga para as reações de HDS.

### 4.4 Fase 3: desenvolvimento das redes neurais

Foram desenvolvidas quatro RNAs, uma para cada um dos parâmetros cinéticos, utilizando o banco de dados ampliado. Devido à correlação existente entre as sete macro-propriedades das cargas, as mesmas foram pré-processadas pela técnica de análise de componentes principais. A técnica de principais componentes será apresentada na seção 4.4.1,



através do procedimento exposto por Haykin [109] e a estrutura da rede será apresentada na seção 4.4.2.

#### 4.4.1 Pré-processamento das variáveis de entrada

O pré-processamento das variáveis de entrada com o objetivo de redução da dimensão do problema através do descarte de ruídos e informações redundantes melhora o desempenho das redes. A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica estatística multivariável utilizada para compressão e extração de informação de conjuntos de dados, sendo uma ferramenta de aprendizagem não-supervisionada [104].

Seja a matriz  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$ , de dimensão  $770 \times 7$ , a representação das macro-propriedades das cargas do banco de dados estendido conforme a Equação 4.43,

$$\underline{\underline{\mathbf{BDE}}} = \begin{bmatrix} \underline{\underline{\mathbf{bde}}}_{1,k} \\ \underline{\underline{\mathbf{bde}}}_{2,k} \\ \vdots \\ \underline{\underline{\mathbf{bde}}}_{770,k} \end{bmatrix}, \text{ com } k=1 \dots 7. \quad (4.43)$$

onde  $\underline{\underline{\mathbf{bde}}}$  é o vetor de macro-propriedades associados cargas reais e artificiais. Caso a matriz  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$  tivesse sua dimensão reduzida para  $k'$ , com  $k' < 7$ , o erro médio quadrático de truncamento seria igual a soma das variâncias das macro-propriedades eliminadas. A minimização do erro de truncamento devido à redução dimensional do problema é obtida através da definição de uma transformação linear de  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$ , de forma que algumas das novas variáveis possuam variância reduzida, não representando perda significativa de informação ao serem eliminadas. A análise de principal componente, também conhecida como transformada de Karhunen-Loève, maximiza a taxa de decréscimo da variância, tornando-se adequada para aplicações de redução dimensional [104].

Seja  $\underline{\underline{\mathbf{Q}}}$  a matriz de  $\underline{\underline{\mathbf{q}}}$  vetores unitários representada pela Equação 4.44:

$$\underline{\underline{\mathbf{Q}}} = [\underline{\underline{\mathbf{q}}}_{k,1} \quad \underline{\underline{\mathbf{q}}}_{k,2} \quad \underline{\underline{\mathbf{q}}}_{k,3} \quad \underline{\underline{\mathbf{q}}}_{k,4} \quad \underline{\underline{\mathbf{q}}}_{k,5} \quad \underline{\underline{\mathbf{q}}}_{k,6} \quad \underline{\underline{\mathbf{q}}}_{k,7}] \text{ com } k=1 \dots 7 \quad (4.44)$$

A projeção da matriz  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$  no espaço definido por  $\underline{\underline{\mathbf{Q}}}$  é obtida através da Equação (4.45):

$$\underline{\underline{\mathbf{BDE}'}} = \underline{\underline{\mathbf{BDE}}} \times \underline{\underline{\mathbf{Q}}} \quad (4.45)$$

A matriz  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}'}}$  tem média e variância relacionada com a média e variância de  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$ , conforme as Equações 4.46 e 4.47:

$$E[\underline{\underline{\mathbf{BDE}'}}] = \underline{\underline{\mathbf{Q}}}^T E[\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}] \quad (4.46)$$

$$\sigma^2 = \underline{\underline{\mathbf{Q}}}^T \underline{\underline{\mathbf{R}}} \underline{\underline{\mathbf{Q}}} \quad (4.47)$$

onde  $\underline{\underline{\mathbf{R}}}$  é a matriz de correlação de  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$  e  $E[\bullet]$  é o operador expectância. A redução do erro de truncamento é possível encontrando os vetores unitários  $\underline{\underline{\mathbf{q}}}$  ao longo dos quais a variância possui valor extremo. A condição necessária e suficiente para garantir que  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}'}}$  possua variância máxima é:

$$\underline{\underline{\mathbf{R}}} \underline{\underline{\mathbf{q}}} = \lambda \underline{\underline{\mathbf{q}}} \quad (4.48)$$

A Equação 4.48 é um problema de autovalor, e tem solução diferente da trivial apenas para valores específicos de  $\lambda$  denominados autovalores da matriz de correlação.  $\underline{\underline{\mathbf{R}}}$  Os valores de  $\underline{\underline{\mathbf{q}}}$  associados a  $\lambda$  são os autovetores da matriz de correlação  $\underline{\underline{\mathbf{R}}}$ . Os autovetores são as direções principais da matriz  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$ , e as projeções dos vetores  $\underline{\underline{\mathbf{bde}}}$  no espaço cujas as bases são estas direções principais são denominadas principais componentes.

A matriz das principais componentes  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}'}}$  tem dimensão idêntica a matriz  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$ , porém suas variáveis possuem taxa de decréscimo maximizada, sendo possível o descarte de variáveis com perda mínima de informação em relação à matriz original  $\underline{\underline{\mathbf{BDE}}}$ .

Resumindo, as principais componentes utilizadas nesta tese como entrada das redes neurais foram calculadas pela Equação 4.49, e são as projeções das macro-propriedades

das cargas estendidas no espaço definido pelos autovetores da matriz de correlação da matriz : **BDE**.

$$PCA_{i=1...770,k=1...7} = \sum_{k=1}^7 q_{i,k} \times \text{prop}_i \quad (4.49)$$

#### 4.4.2 Redes neurais artificiais

O processo induzido para o desenvolvimento de cada uma das quatro redes foi semelhante. Todas possuem arquitetura convencional *feedforward* MLP, com uma única camada oculta, função de ativação tangente hiperbólica sigmoidal na camada escondida (Equação 4.50) e função de ativação linear no neurônio da camada de saída:

$$f = \frac{2}{1 + e^{-2n}} - 1 \quad (4.50)$$

onde  $n$  é o somatório das entradas multiplicadas pelos pesos da rede somado ao bias. A função de ativação tangente hiperbólica sigmoidal é equivalente à tangente hiperbólica, porém satura mais rapidamente, sendo a função padrão do programa Matlab utilizado para treinamento. O algoritmo de treinamento utilizado foi o *backpropagation* e o algoritmo de otimização, o de Levenberg-Marquardt (função `trainlm` do Matlab<sup>®</sup> v7.11.0).

O banco de dados ampliado com 770 pontos foi dividido em três conjuntos: treinamento, teste e validação para utilização da técnica heurística de parada antecipada. Para o conjunto de validação foi reservada uma carga com os seus 109 pontos artificiais, constituindo um resultado representativo do desempenho da rede em situações ainda não contempladas durante o treinamento. Os outros 660 pontos foram divididos aleatoriamente em treinamento e teste, na razão de um teste para cada 60 pontos de treinamento.

O desempenho da rede foi avaliado através do erro quadrático médio. O treinamento era interrompido quando o erro do conjunto de teste aumentava por seis vezes consecutivas. Neste momento, os pesos das conexões da rede do ponto de mínimo eram selecionados como os pesos da rede final. A seleção do conjunto de redes final foi feita

através da simulação das reações de HDT, Equação 4.8, com os parâmetros cinéticos estimados pelas quatro redes.

## **5 Resultados e discussão**

Este capítulo está organizado da seguinte forma: Na Seção 5.1 serão apresentados os resultados da modelagem pseudo-homogênea das reações de HDS e HDN. A Seção está dividida em três Subseções; nas Subseções 5.1.1 e 5.1.2 serão apresentados os ajustes paramétrico do modelo das reações de HDS para os conjuntos de parâmetros 1 e 2, respectivamente. Na Subseção será apresentado o ajuste paramétrico do modelo para as reações de HDN. Na Seção 5.2 serão apresentadas as principais características do banco de dados ampliado para reação de HDS, gerado a partir da metodologia apresentada no capítulo 4. Na Seção 5.3 serão apresentadas as principais características das redes neurais desenvolvidas para identificação da correlação entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos das reações de HDS, bem como seu desempenho na predição do enxofre residual das cargas ao serem submetidas ao processo de hidrogenação.

### **5.1 Modelagem pseudo-homogênea com cinética segundo lei de potências das reações de HDS e HDN**

#### **5.1.1 Modelagem das reações de HDS para as cargas isoladas - primeiro conjunto de parâmetros cinéticos**

A primeira estimação buscou um único conjunto de parâmetros que descrevesse o HDS de todas as cargas. A Tabela 5.1 mostra o desempenho do modelo obtido com esta abordagem. Excetuando os testes 1 e 7 da carga C<sub>3</sub> e 1 e 6 da carga C<sub>4</sub>, os testes com enxofres residuais abaixo de 10 ppmw apresentaram erros absolutos inferiores a 7,0 ppmw. Para enxofres residuais acima de 10 ppmw os erros chegaram a 132 ppmw. Este comportamento foi observado para todas as cargas. Em altas conversões, a severidade das condições operacionais atenua a diferenciação entre as cargas, pois os compostos sulfurados residuais são semelhantes (somente os menos reativos como, por exemplo, o 4,6 DMDBT, permanecem). É possível, nesta situação, que um único conjunto de parâmetros represente

todas as cargas simultaneamente, desde que o grau de precisão exigido na predição não seja elevado. Em conversões mais baixas, os compostos sulfurados residuais apresentam maior variabilidade em relação à espécie e à quantidade, sendo difícil um único conjunto de parâmetros cinéticos representar as reações de HDS. A modelagem individual das cargas é a opção para melhorar o desempenho do modelo.

**Tabela 5.1:** Desempenho do modelo de HDS com um único conjunto de parâmetros para todas as cargas.

<b>C<sub>1</sub></b>	<b>rSexp</b>	<b>rScale</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>rSexp</b>	<b>rScale</b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>rSexp</b>	<b>rScale</b>
Teste 1	3,5	5,5	Teste 1	35,0	21,0	Teste 1	4,8	20,9
Teste 2	2,2	1,8	Teste 2	134,0	79,1	Teste 2	23,6	74,2
Teste 3	10,0	7,3	Teste 3	8,0	3,3	Teste 3	3,1	2,8
Teste 4	2,9	2,5	Teste 4	162,0	113,0	Teste 4	30,8	108,3
Teste 5	37,0	15,7	Teste 5	204,0	120,7	Teste 5	3,2	4,5
Teste 6	---	---	Teste 6	61,0	33,1	Teste 6	44,7	115,8
Teste 7	67,0	19,3				Teste 7	7,8	31,8
Teste 8	27,5	10,7						
<b>C<sub>4</sub></b>	<b>rSexp</b>	<b>rScale</b>	<b>C<sub>5</sub></b>	<b>rSexp</b>	<b>rScale</b>	<b>C<sub>6</sub></b>	<b>rSexp</b>	<b>rScale</b>
Teste 1	4,2	19,4	Teste 1	50,0	20,9	Teste 1	47,0	18,6
Teste 2	25,1	74,6	Teste 2	202,0	85,7	Teste 2	9,3	5,7
Teste 3	25,1	111,8	Teste 3	5,4	3,4	Teste 3	42,3	15,7
Teste 4	3,4	4,4	Teste 4	---	---	Teste 4	172,0	66,9
Teste 5	42,3	113,1	Teste 5	13,9	5,1	Teste 5	178,0	45,4
Teste 6	6,5	32,1	Teste 6	---	---	Teste 6	17,5	9,2
			Teste 7	95,0	34,9	Teste 7	2,4	1,7
						Teste 8	145,0	37,2
						Teste 9	26,4	8,6
<b>C<sub>7</sub></b>	<b>rSexp</b>	<b>rScale</b>						
Teste 1	3,3	8,0						
Teste 2	27,7	43,0						
Teste 3	1,1	1,5						
Teste 4	2,2	9,1						
Teste 5	47,6	48,5						
Teste 6	10,5	17,4						
Teste 7	62,2	75,4						
Teste 8	1,3	6,1						
Teste 9	11,2	19,7						

Obs.: rSexp é o valor experimental do enxofre residual. e rScale é o valor calculado do enxofre residual.

Os parâmetros cinéticos do HDS otimizados para as sete cargas individualmente, segundo a modelagem pseudo-homogênea com cinética segundo lei de potências (Equações 4.8 e 4.9), estão na Tabela 5.2. São apresentados nesta mesma tabela os intervalos de confiança linear (ICL), calculados pela Equação 4.39, e os valores de enxofre residual estimados. Os parâmetros cinéticos estão apresentados em relação aos parâmetros da carga C<sub>3</sub>, esta carga possui maior valor para o fator pré-exponencial de frequência, k<sub>0</sub>. Apenas o k<sub>0</sub> é apresentado de forma proporcional: a energia de ativação, as ordens de reação em relação ao enxofre e ao hidrogênio são apresentadas como diferenças em relação ao valor obtido para carga C<sub>3</sub>. Todos os ICL, com (1-α)% igual a 97,5%, são apresentados

proporcionalmente ao parâmetro cinético correspondente à própria carga. Um intervalo de confiança linear de  $2 \times k_0$  significa que este é duas vezes maior do que  $k_0$  estimado para a carga em estudo. Constantes de proporcionalidade maiores do que um (1) indicam que, para o nível de confiança estabelecido, o parâmetro não seria estatisticamente significativo.

A carga  $C_3$  apresenta menor densidade, concentração de enxofre, de nitrogênio e aromáticos totais do que as outras cargas. O maior valor de  $k_0$  para esta carga é coerente, uma vez que a menor presença de compostos inibidores favorece a cinética das reações de HDS. A maior diferença em relação ao  $k_0$  da carga  $C_3$  é encontrada para carga  $C_5$ , com nove ordens de grandeza de diferença. Ambas as cargas tem a mesma formulação, mas as correntes de DP e GOMK que compõem a carga  $C_3$  tiveram sua parte mais pesada, com os compostos menos reativos, removidas (Seção 3.1.2). O resultado, portanto está dentro do esperado. Entretanto, a  $E_a$  para carga  $C_3$  também apresentou o maior valor entre todas, resultado não esperado pela análise das macro-propriedades.

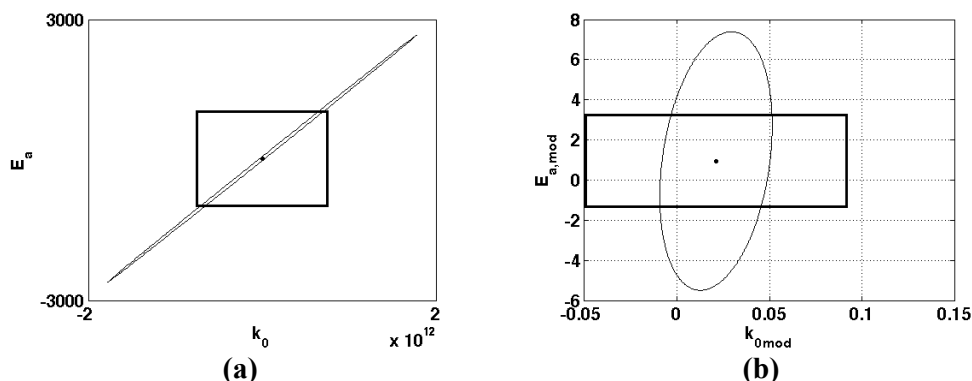
A carga  $C_5$  tem energia de ativação 19,5 kcal/kmol menor do que a carga  $C_3$ . Este resultado foi atribuído à alta correlação entre  $k_0$  e  $E_a$ , que dificulta a estimação independente, mesmo após a re-parametrização. Esta situação é ilustrada pela projeção das regiões de confiança no plano  $k_0 \times E_a$ , juntamente com os ICL para os parâmetros dimensionais e modificados (re-parametrizados e normalizados) para carga  $C_5$ , na Figura 5.1. A mesma representação gráfica para todos os parâmetros e todas as cargas está no Anexo II.

Uma menor correlação foi observada entre os parâmetros  $k_0$  e  $E_a$  modificados do que entre os parâmetros dimensionais, porém a correlação ainda existe. As matrizes de correlação dos parâmetros dimensionais e modificados para carga  $C_5$ , calculadas pela Equação 4.41, são apresentadas nas Tabelas 5.3 e 5.4. A correlação entre  $k_0$  e  $E_a$  é quase 1, e a redefinição desses parâmetros reduziu este valor, embora de forma não muito significativa: mesmo após a re-parametrização a correlação entre  $k_0$  e  $E_a$  se manteve em 0,816. As matrizes de correlação para as outras cargas estão no Anexo II.

**Tabela 5.2:** HDS – Parâmetros cinéticos otimizados e desempenho do modelo com o primeiro conjunto de parâmetros cinéticos

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
k <sub>0</sub>	k <sub>03</sub> ×6,7×10 <sup>-4</sup>	k <sub>03</sub> ×5,0×10 <sup>-6</sup>	k <sub>03</sub>	k <sub>03</sub> ×5,8×10 <sup>-4</sup>	k <sub>03</sub> ×5,3×10 <sup>-9</sup>	k <sub>03</sub> ×3,1×10 <sup>-6</sup>	k <sub>03</sub> ×1,4×10 <sup>-3</sup>
E <sub>a</sub>	E <sub>a3</sub> - 4,8	E <sub>a3</sub> - 12,9	E <sub>a3</sub>	E <sub>a3</sub> - 8,3	E <sub>a3</sub> - 19,8	E <sub>a3</sub> - 11,3	E <sub>a3</sub> - 4,9
n	n <sub>3</sub> - 0,4	n <sub>3</sub> - 0,08	n <sub>3</sub>	n <sub>3</sub> - 0,13	n <sub>3</sub> - 0,3	n <sub>3</sub> - 0,3	n <sub>3</sub> - 0,3
m	m <sub>3</sub> + 0,6	m <sub>3</sub> - 0,007	m <sub>3</sub>	m <sub>3</sub> - 0,006	m <sub>3</sub> - 0,05	m <sub>3</sub> - 0,4	m <sub>3</sub> - 0,01
ICL <sub>k0</sub>	± k <sub>01</sub> ×4,5×10 <sup>2</sup>	± k <sub>02</sub> ×7,3×10 <sup>1</sup>	± k <sub>03</sub> ×4,7×10 <sup>2</sup>	± k <sub>04</sub> ×8,5×10 <sup>2</sup>	± k <sub>05</sub> ×7,5×10 <sup>2</sup>	± k <sub>06</sub> ×3,5×10 <sup>2</sup>	± k <sub>07</sub> ×2,5×10 <sup>2</sup>
ICL <sub>Ea</sub>	± E <sub>a1</sub> ×1,2×10 <sup>1</sup>	± E <sub>a2</sub> ×2,2	± E <sub>a3</sub> ×1,1	± E <sub>a4</sub> ×2,3×10 <sup>1</sup>	± E <sub>a5</sub> ×2,9×10 <sup>1</sup>	± E <sub>a6</sub> ×1,1×10 <sup>1</sup>	± E <sub>a7</sub> ×6,4
ICL <sub>n</sub>	± n <sub>1</sub> ×3,2	± n <sub>2</sub> ×7,0×10 <sup>-1</sup>	± n <sub>3</sub> ×3,5	± n <sub>4</sub> ×7,0	± n <sub>5</sub> ×5,8	± n <sub>6</sub> ×2,3	± n <sub>7</sub> ×1,5
ICL <sub>m</sub>	± m <sub>1</sub> ×1,7×10 <sup>1</sup>	± m <sub>2</sub> ×4,0	± m <sub>3</sub> ×1,9×10 <sup>1</sup>	± m <sub>4</sub> ×3,1×10 <sup>1</sup>	± m <sub>5</sub> ×4,7×10 <sup>1</sup>	± m <sub>6</sub> ×1,8×10 <sup>1</sup>	± m <sub>7</sub> ×7,9
<b>rSexp,</b>							
ppmw							
Teste 1	3,5	35,0	4,8	4,2	50,0	47,0	3,3
Teste 2	2,2	134,0	23,6	25,1	202,0	9,3	27,7
Teste 3	10,0	8,0	3,1	25,1	5,4	42,3	1,1
Teste 4	2,9	162,0	30,8	3,4	13,9	172,0	2,2
Teste 5	37,0	204,0	3,2	42,3	95,0	178,0	47,6
Teste 6	67,0	61,0	44,7	6,5		17,5	10,5
Teste 7	27,5		7,8			2,4	62,2
Teste 8						145,0	1,3
Teste 9						26,4	11,2
<b>rScale,</b>							
ppmw							
Teste 1	4,7	35,8	5,6	4,5	46,5	34,0	3,1
Teste 2	1,1	130,2	27,2	22,4	201,6	9,8	26,6
Teste 3	10,6	8,2	1,3	27,9	6,2	41,0	0,3
Teste 4	2,7	164,3	28,2	1,4	12,1	196,4	2,4
Teste 5	28,8	207,3	2,0	37,7	99,1	171,8	46,7
Teste 6	67,5	58,6	43,4	8,1		19,7	11,3
Teste 7	29,7		8,7			2,8	64,2
Teste 8						131,0	1,7
Teste 9						26,5	8,6
<b>Fobj</b>	2,84	0,10	3,23	2,90	0,48	3,1	2,78





**Figura 5.1:** HDS – Projeções das regiões de confiança no plano  $k_0 \times E_a$  e intervalos de confiança lineares das reações de HDS para carga  $C_5$ ,  $(1-\alpha) = 0,975$ . (a) parâmetros dimensionais e (b) modificados (re-parametrizados e normalizados).

**Tabela 5.3:** HDS – Matriz de correlação dos parâmetros dimensionais para carga  $C_5$ .

	$k_0$	$E_a$	$n$	$m$
$k_0$	1,000	0,998	0,775	0,656
$E_a$		1,000	0,745	0,636
$n$			1,000	0,389
$m$				1,000

**Tabela 5.4:** HDS – Matriz de correlação dos parâmetros modificados (re-parametrizados e normalizados) para carga  $C_5$

	$k_{0,mod}$	$E_{a,mod}$	$n_{mod}$	$m_{mod}$
$k_{0,mod}$	1,000	0,816	0,893	0,800
$E_{a,mod}$		1,000	0,724	0,642
$n_{mod}$			1,000	0,456
$m_{mod}$				1,000

Ao calcular a taxa de reação  $R_A$  (Equação 4.10), para testes de ambas as cargas ( $C_3$  e  $C_5$ ) realizados nas mesmas condições operacionais, uma diferença de apenas uma (1) ordem de grandeza é observada, significativamente diferente do encontrado analisando apenas os valores de  $k_0$ . A alta correlação prejudica a identificação da influência das macro-propriedades no comportamento cinético das cargas, bem como a interpretação dos parâmetros. A identificação da correlação entre macro-propriedades e parâmetros também é dificultada pela utilização de modelos simplificados, que englobam outros fenômenos além da cinética química nos parâmetros de cinética aparente.

As cargas  $C_1$  e  $C_4$ , e as carga  $C_2$  e  $C_6$ , apresentaram  $k_0$ 's com mesma ordem de grandeza. As composições das cargas  $C_1$  e  $C_4$  são significativamente diferentes, não se encontrando embasamento para a similaridade cinética nas macro-propriedades utilizadas para

caracterização composicional.

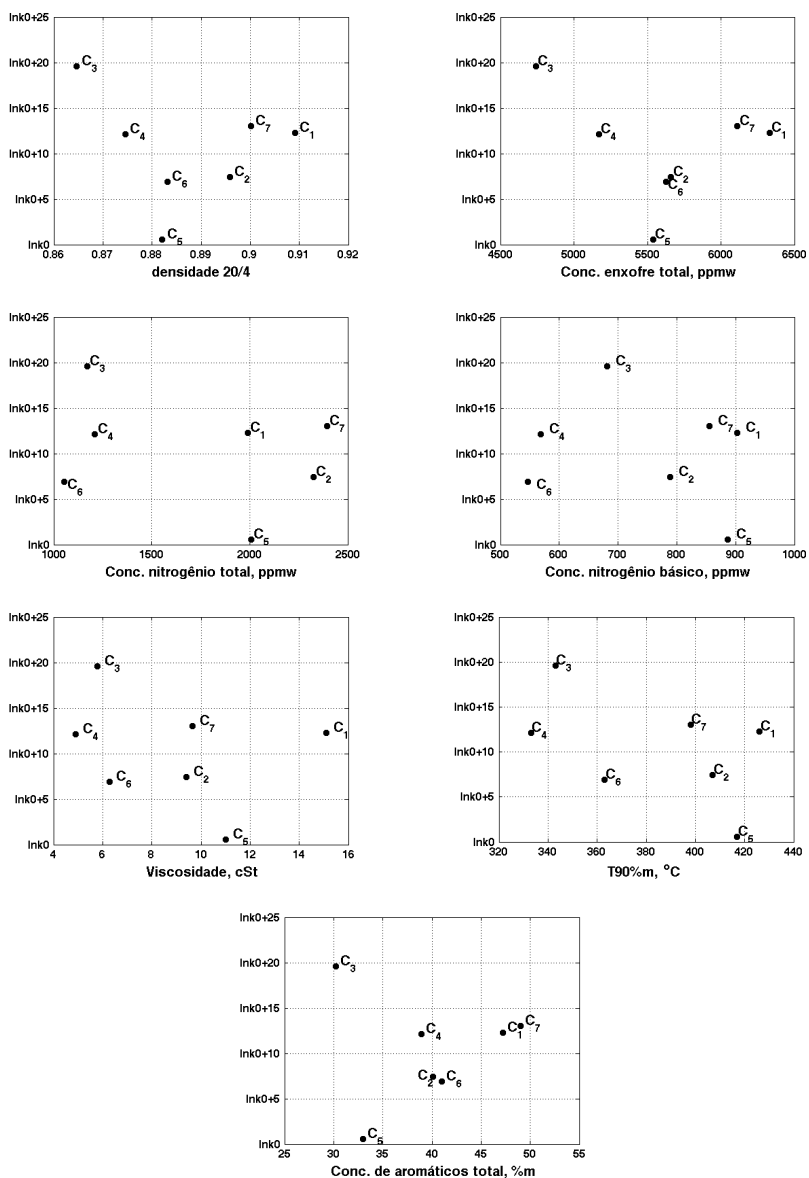
As ordens de reação em relação ao enxofre foram idênticas para as cargas C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> e C<sub>7</sub> e cargas C<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>. A maior diferença em relação à carga C<sub>3</sub> foi observada para a carga C<sub>1</sub> (0,4). As ordens de reação em relação ao hidrogênio foram similares para as cargas C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>7</sub>, com a carga C<sub>1</sub> apresentando novamente maior diferença em relação à carga C<sub>3</sub> (0,6).

A análise geral da influência das macro-propriedades (Figura 5.2) com o  $k_0$ , não identificou nitidamente a correlação entre eles. O mesmo ocorreu com os outros parâmetros cinéticos (Anexo II).

Os valores de enxofre residual calculados foram satisfatórios, com o modelo descrevendo as reações de HDS com precisão. O maior erro encontrado em termos percentuais foi de 74,5%, mas que representou em valores absolutos um erro de 0,8 ppmw (carga C<sub>7</sub> teste 3). Na faixa de enxofre residual trabalhada, valores percentuais elevados podem representar, em termos absolutos, desvios reduzidos em relação ao experimental. Na Tabela 5.5 estão os erros percentuais e os erros simples (calculado-experimental, referenciados deste ponto em diante apenas como erro) de todos os testes, onde pode ser observado que somente a carga C<sub>6</sub> apresentou erros acima de 10 ppmw. Nos testes com as demais cargas, o modelo apresentou aderência elevada aos valores experimentais. Os gráficos do enxofre residual experimental e enxofre residual calculado estão no Anexo II.

Comparando os resultados da Tabela 5.5 com os apresentados na Tabela 5.1, pode ser observado que os modelos individuais representam uma melhora significativa na predição do enxofre residual, até em baixas conversões. A precisão da predição aumentou, confirmando que, ao se utilizar como entrada apenas um único pseudo-componente, a modelagem das cargas individualmente é mais eficiente.

O reduzido número de testes experimentais por carga e a estrutura do modelo originaram intervalos de confiança amplos, englobando valores sem significado físico. A única exceção foi a ordem de reação em relação ao enxofre da carga C<sub>2</sub>, que teve intervalo de confiança menor do que o valor do parâmetro. Rigorosamente, isto significaria que os mesmos não têm significado estatístico e poderiam ser eliminados. Isto inviabilizaria a representação das reações de HDS pela abordagem simplificada, e com dados experimentais levantados nas condições que na prática são encontradas, portanto mantivemos a mesma estrutura de modelo.



**Figura 5.2:** HDS -Correlação entre o fator pré-exponencial de frequência  $k_0$  (primeiro conjunto de parâmetros) da reação de HDS e as macro-propriedades.

A grande diferença entre as ordens de grandeza entre os  $k_0$ s representaria uma dificuldade para identificação das correlações entre os parâmetros cinéticos e as macro-propriedades, com grande intervalo entre os pontos. Além disso, uma diferença tão grande não era esperada, principalmente nas cargas formuladas com correntes de mesma origem. Os intervalos de confiança amplos sugeriram que seria possível encontrar outros conjuntos de

parâmetros que descrevessem a reação de HDS que não fossem tão diferentes entre si. Assim, nova estimação foi feita, desta vez direcionada, e é apresentada na próxima seção.

**Tabela 5.5:** Erros percentuais e erros entre os enxofres residuais estimado pelo modelo com o primeiro conjunto de parâmetros e os experimentais.

C <sub>1</sub>	Erro %	Erro ppmw	C <sub>2</sub>	Erro %	Erro ppmw	C <sub>3</sub>	Erro %	Erro ppmw
Teste 1	33,7	1,2	Teste 1	2,3	0,8	Teste 1	15,9	0,8
Teste 2	-50,8	-1,1	Teste 2	-2,8	-3,8	Teste 2	15,4	3,6
Teste 3	5,7	0,6	Teste 3	2,2	0,2	Teste 3	-58,6	-1,8
Teste 4	-8,7	-0,3	Teste 4	1,4	2,3	Teste 4	-8,3	-2,6
Teste 5	-22,1	-8,2	Teste 5	1,6	3,3	Teste 5	-35,7	-1,1
Teste 6	(1)	(1)	Teste 6	-3,9	-2,4	Teste 6	-2,8	-1,3
Teste 7	0,8	0,5				Teste 7	11,4	0,9
Teste 8	8,0	2,2						
C <sub>4</sub>	Erro %	Erro ppmw	C <sub>5</sub>	Erro %	Erro ppmw	C <sub>6</sub>	Erro %	Erro ppmw
Teste 1	7,0	0,3	Teste 1	-7,0	-3,5	Teste 1	-28,0	-13,0
Teste 2	-11,0	2,7	Teste 2	-0,2	-0,4	Teste 2	5,0	0,5
Teste 3	-11,0	2,8	Teste 3	15,4	0,8	Teste 3	-3,0	-1,3
Teste 4	-57,0	2,0	Teste 4	(1)	(1)	Teste 4	14,0	24,4
Teste 5	-11,0	4,6	Teste 5	-12,9	-1,8	Teste 5	-3	-6,2
Teste 6	25,0	1,6	Teste 6	(1)	(1)	Teste 6	13,0	2,2
			Teste 7	4,3	4,1	Teste 7	14,4	0,3
						Teste 8	-9,6	-14,0
						Teste 9	0,6	0,2
C <sub>7</sub>	Erro %	Erro ppmw						
Teste 1	-5,3	-0,2						
Teste 2	-3,9	-1,1						
Teste 3	-74,5	-0,8						
Teste 4	9,1	0,2						
Teste 5	-1,8	-0,9						
Teste 6	7,3	0,8						
Teste 7	3,3	2,0						
Teste 8	31,6	0,4						
Teste 9	-22,8	-2,6						

(1) Fora de tendência, não foram utilizados no trabalho.

### 5.1.2 Modelagem das reações de HDS para as cargas isoladas - segundo conjunto de parâmetros cinéticos

O segundo conjunto de parâmetros cinéticos foi obtido com direcionamento para que os  $k_0$ s estivessem com a mesma ordem de grandeza do  $k_0$  estimado para carga C<sub>2</sub> no primeiro conjunto e também dentro do intervalo de confiança linear do conjunto anterior. Os

parâmetros estimados para a carga  $C_2$  não foram alterados porque representavam o melhor ajuste dentre as cargas modeladas, como pode ser verificado pelo valor final da função objetivo de apenas 0,1.

As cargas  $C_1$ ,  $C_5$  e  $C_7$  tiveram seu  $k_0$  reduzido em três ordens de grandeza,  $C_3$  em seis ordens de grandeza,  $C_4$  em duas ordens de grandeza. A carga  $C_6$  não teve seus parâmetros re-estimados por já estarem na mesma ordem de grandeza da carga  $C_2$ . Durante o processo de estimação foram impostas restrições, reduzindo consideravelmente o espaço de busca. Devido à correlação, os outros parâmetros também tiveram seus valores alterados.

Em todas as tabelas que serão apresentadas, as informações relativas às cargas  $C_2$  e  $C_6$  foram incluídas para fins de comparação com os novos parâmetros das outras cargas, seus valores, entretanto são os mesmos do primeiro conjunto. A apresentação dos resultados segue o padrão estabelecido para apresentação dos resultados do primeiro conjunto de parâmetros, apenas a carga referência foi alterada e a carga  $C_4$  é a referência em substituição a  $C_3$  (uma vez que ela tem o maior fator pré-exponencial de frequência).

Na Tabela 5.6 estão os valores do segundo conjunto de parâmetros cinéticos otimizados, bem como os intervalos de confiança e o enxofre residual estimado. Mesmo com as grandes alterações, os desempenhos dos modelos são satisfatórios, sendo observado apenas um ligeiro aumento no erro (Tabela 5.7) e na comparação das funções objetivo finais de ambos os conjuntos de parâmetros. Este resultado confirma o esperado devido à correlação entre os parâmetros e do amplo intervalo de confiança encontrado. Não apenas um conjunto de parâmetros descreve a reação de HDS, vários conjuntos podem ser associados para uma mesma carga, sem perda significativa na qualidade da predição. Este comportamento será a base para a ampliação dos dados que será apresentada na Seção 5.2. Os gráficos de enxofre residual calculados contra enxofre residual experimental estão no Anexo III.

**Tabela 5.6:** HDS – Parâmetros cinéticos otimizados e desempenho do modelo para o segundo conjunto de parâmetros.

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
k <sub>0</sub>	k <sub>04</sub> ×3,4×10 <sup>-1</sup>	k <sub>04</sub> ×9,9×10 <sup>-1</sup>	k <sub>04</sub> ×2,2×10 <sup>-1</sup>	k <sub>04</sub>	k <sub>04</sub> ×2,8×10 <sup>-1</sup>	k <sub>04</sub> ×6,0×10 <sup>-1</sup>	k <sub>04</sub> ×7,7×10 <sup>-1</sup>
E <sub>a</sub>	E <sub>04</sub> +1,3	E <sub>04</sub> -0,3	E <sub>04</sub> -1,8	E <sub>04</sub>	E <sub>04</sub> -0,25	E <sub>04</sub> +1,83	E <sub>04</sub> +1,35
n	n <sub>4</sub> -0,18	n <sub>4</sub> +0,17	n <sub>4</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>4</sub> -0,001	n <sub>4</sub> -0,07	n <sub>4</sub> -0,14
m	m <sub>4</sub> +0,5	m <sub>4</sub> +0,07	m <sub>4</sub> +0,03	m <sub>4</sub>	m <sub>4</sub> +0,36	m <sub>4</sub> -0,34	m <sub>4</sub> -0,05
ICL <sub>k0</sub>	± k <sub>01</sub> ×2,5×10 <sup>2</sup>	± k <sub>02</sub> ×7,3×10 <sup>1</sup>	± k <sub>03</sub> ×6,0×10 <sup>2</sup>	± k <sub>04</sub> ×1,0×10 <sup>3</sup>	± k <sub>05</sub> ×1,2×10 <sup>3</sup>	± k <sub>06</sub> ×3,5×10 <sup>2</sup>	± k <sub>07</sub> ×1,2×10 <sup>2</sup>
ICL <sub>Ea</sub>	± E <sub>01</sub> ×7,8	± E <sub>02</sub> ×2,2	± E <sub>03</sub> ×1,9×10 <sup>1</sup>	± E <sub>04</sub> ×3,1×10 <sup>1</sup>	± E <sub>05</sub> ×3,8×10 <sup>1</sup>	± E <sub>06</sub> ×1,1×10 <sup>1</sup>	± E <sub>07</sub> ×3,7
ICL <sub>n</sub>	± n <sub>1</sub> ×4,5	± n <sub>2</sub> ×7,0×10 <sup>-1</sup>	± n <sub>3</sub> ×5,3	± n <sub>4</sub> ×9,3	± n <sub>5</sub> ×9,0	± n <sub>6</sub> ×2,3	± n <sub>7</sub> ×1,2
ICL <sub>m</sub>	± m <sub>1</sub> ×3,3×10 <sup>1</sup>	± m <sub>2</sub> ×4,0	± m <sub>3</sub> ×2,9×10 <sup>1</sup>	± m <sub>4</sub> ×4,3×10 <sup>1</sup>	± m <sub>5</sub> ×6,1×10 <sup>-1</sup>	± m <sub>6</sub> ×1,8×10 <sup>1</sup>	± m <sub>7</sub> ×7,2
<b>Sexp,</b>							
<b>ppmw</b>							
1	3,5	35,0	4,8	4,2	50,0	47,0	3,3
2	2,2	134,0	23,6	25,1	202,0	9,3	27,7
3	10,0	8,0	3,1	25,1	5,4	42,3	1,1
4	2,9	162,0	30,8	3,4	13,9	172,0	2,2
5	37,0	204,0	3,2	42,3	95,0	178,0	47,6
6	67,0	61,0	44,7	6,5		17,5	10,5
7	27,5		7,8			2,4	62,2
8						145,0	1,3
9						26,4	11,2
<b>Scalc,</b>							
<b>ppmw</b>							
1	4,8	35,8	4,9	3,8	39,8	34,0	2,9
2	0,9	130,2	23,2	21,5	214,8	9,8	27,7
3	10,8	8,2	0,6	30,6	6,3	41,0	0,2
4	2,2	164,3	33,8	0,9	13,2	196,4	2,7
5	32,9	207,3	1,1	38,0	94,5	171,8	42,6
6	62,4	58,6	43,3	7,5		19,7	10,0
7	30,1		8,8			2,8	67,1
8						131,0	1,7
9						26,5	9,3
<b>Fobj.</b>	2,8	0,1	6,0	4,4	1,2	3,1	3,4

**Tabela 5.7:** HDS - Erros percentuais e simples entre os enxofres residuais estimado pelo modelo com o segundo conjunto de parâmetros e os experimentais.

<b>C<sub>1</sub></b>	<b>Erro %</b>	<b>Erro ppmw</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>Erro %</b>	<b>Erro ppmw</b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>Erro %</b>	<b>Erro ppmw</b>
Teste 1	36,6	1,3	Teste 1	2,3	0,8	Teste 1	1,2	0,1
Teste 2	59,8	1,3	Teste 2	-2,8	-3,8	Teste 2	1,7	0,4
Teste 3	7,5	0,8	Teste 3	2,2	0,2	Teste 3	81,3	2,5
Teste 4	25,5	0,7	Teste 4	1,4	2,3	Teste 4	9,6	3,0
Teste 5	11,1	4,1	Teste 5	1,6	3,3	Teste 5	64,5	2,1
Teste 6			Teste 6	-3,9	-2,4	Teste 6	3,2	1,4
Teste 7	6,8	4,6				Teste 7	12,4	1,0
Teste 8	9,4	2,6						
<b>C<sub>4</sub></b>	<b>Erro %</b>	<b>Erro ppmw</b>	<b>C<sub>5</sub></b>	<b>Erro %</b>	<b>Erro ppmw</b>	<b>C<sub>6</sub></b>	<b>Erro %</b>	<b>Erro ppmw</b>
Teste 1	8,0	0,3	Teste 1	20,5	10,3	Teste 1	-28,0	-13,0
Teste 2	15,0	3,6	Teste 2	6,3	12,8	Teste 2	5,0	0,5
Teste 3	22,0	5,5	Teste 3	16,0	0,9	Teste 3	-3,0	-1,3
Teste 4	73,0	2,5	Teste 4	---	---	Teste 4	14,0	24,4
Teste 5	10,0	4,3	Teste 5	4,8	0,7	Teste 5	-3	-6,2
Teste 6	15,0	1,0	Teste 6	---	---	Teste 6	13,0	2,2
			Teste 7	0,6	0,5	Teste 7	14,4	0,3
						Teste 8	-9,6	-14,0
						Teste 9	0,6	0,2
<b>C<sub>7</sub></b>	<b>Erro %</b>	<b>Erro ppmw</b>						
Teste 1	13,6	0,5						
Teste 2	3,1	0,9						
Teste 3	80,8	0,9						
Teste 4	21,3	0,5						
Teste 5	10,6	5,0						
Teste 6	5,1	0,5						
Teste 7	7,9	4,9						
Teste 8	31,0	0,4						
Teste 9	16,7	1,9						

A proximidade dos valores dos parâmetros cinéticos conduziu naturalmente à indagação se os parâmetros de uma carga conseguiriam descrever a cinética de outras. Esta avaliação foi feita através da simulação da reação de HDS da carga C<sub>2</sub> com os parâmetros da carga C<sub>4</sub>, uma vez que estas possuem conjuntos de parâmetros similares, principalmente pelo k<sub>0</sub>, e também com a mesma avaliação para as cargas C<sub>5</sub> e C<sub>7</sub>. A Tabela 5.8 mostra os ajustes dos dados experimentais da carga C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>7</sub> com os parâmetros da carga C<sub>4</sub> e mostra que, apesar dos parâmetros cinéticos serem próximos, não foi possível uma boa descrição das reações de HDS. Observa-se que as reatividades das cargas C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>7</sub> foram superestimadas.

A simulação com um conjunto de parâmetros médios, ou seja, a média dos valores de cada parâmetro para as sete cargas está apresentada na Tabela 5.9. A qualidade do ajuste não foi satisfatória. A conversão de enxofre foi maior do que a observada experimentalmente em todos os testes, exceto nos testes 6 (carga C<sub>3</sub>), 7 (carga C<sub>7</sub>), 6 (carga

C<sub>4</sub>), 3 (carga C<sub>5</sub>) e 4 (carga C<sub>7</sub>). O valor médio de todos os parâmetros do segundo conjunto conferiu reatividade maior às cargas do que a observada nos testes catalíticos.

**Tabela 5.8:** HDS - Simulação das cargas C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>7</sub> com os parâmetros cinéticos da carga C<sub>4</sub>.

C <sub>2</sub>	rSexp ppmw	rScale ppmw	C <sub>5</sub>	rSexp ppmw	rScale ppmw	C <sub>7</sub>	rSexp ppmw	rScale ppmw
Teste 1	35,0	4,2	Teste 1	50,0	4,2	Teste 1	3,3	1,6
Teste 2	134,0	22,8	Teste 2	202,0	25,6	Teste 2	27,7	9,7
Teste 3	8,0	0,5	Teste 3	5,4	0,6	Teste 3	1,1	0,2
Teste 4	162,0	30,9	Teste 4	13,9	1,0	Teste 4	2,2	1,6
Teste 5	204,0	40,9	Teste 5	95,0	8,0	Teste 5	47,6	13,4
Teste 6	61,0	7,7				Teste 6	10,5	4,0
						Teste 7	62,2	21,0
						Teste 8	1,3	1,1
						Teste 9	11,2	4,5

**Tabela 5.9:** HDS - Desempenho do modelo com conjunto de parâmetros médios (ppmw).

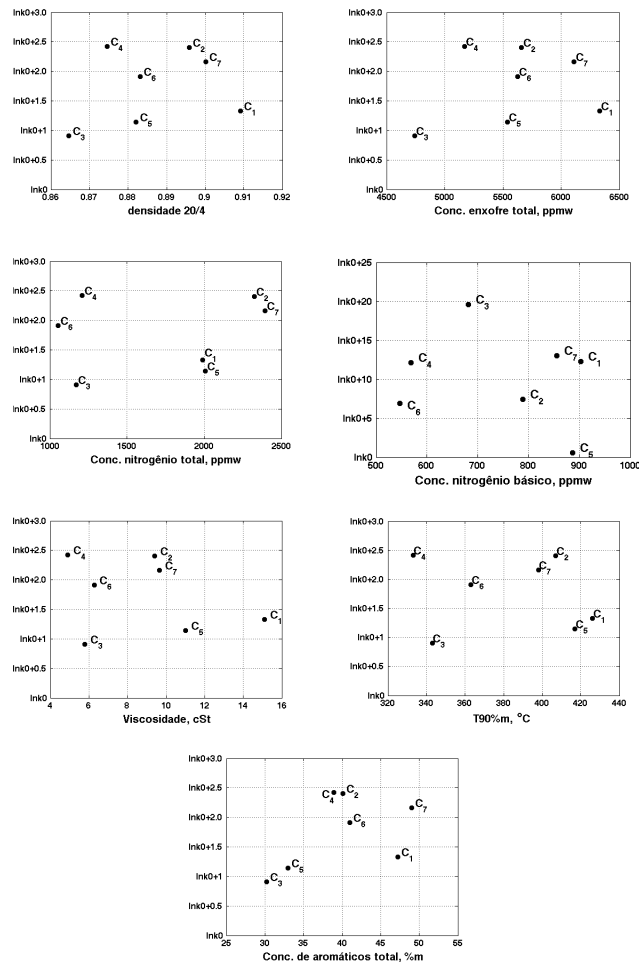
C <sub>1</sub>	rSexp	rScale	C <sub>2</sub>	rSexp	rScale	C <sub>3</sub>	rSexp	rScale
Teste 1	3,5	1,7	Teste 1	35,0	7,0	Teste 1	4,8	7,0
Teste 2	2,2	0,5	Teste 2	134,0	8,6	Teste 2	23,6	8,1
Teste 3	10,0	2,4	Teste 3	8,0	1,1	Teste 3	3,1	1,0
Teste 4	2,9	0,8	Teste 4	162,0	22,9	Teste 4	30,8	22,1
Teste 5	37,0	4,8	Teste 5	204,0	15,1	Teste 5	3,2	18,1
Teste 6	---	---	Teste 6	61,0	12,5	Teste 6	44,7	14,7
Teste 7	67,0	2,7				Teste 7	7,8	12,0
Teste 8	27,5	3,8						
C <sub>4</sub>	rSexp	rScale	C <sub>5</sub>	rSexp	rScale	C <sub>6</sub>	rSexp	rScale
Teste 1	4,2	6,5	Teste 1	50,0	<b>7,0</b>	Teste 1	47,0	11,2
Teste 2	25,1	8,1	Teste 2	202,0	<b>8,6</b>	Teste 2	9,3	3,2
Teste 3	25,1	23,0	Teste 3	5,4	10,9	Teste 3	42,3	3,7
Teste 4	3,4	1,8	Teste 4	---	---	Teste 4	172,0	15,4
Teste 5	42,3	14,4	Teste 5	13,9	12,0	Teste 5	178,0	5,3
Teste 6	6,5	12,0	Teste 6	---	---	Teste 6	17,5	4,0
			Teste 7	95,0	13,2	Teste 7	2,4	0,7
						Teste 8	145,0	6,3
						Teste 9	26,4	1,4
C <sub>7</sub>	rSexp	rScale						
Teste 1	3,3	1,4						
Teste 2	27,7	6,6						
Teste 3	1,1	0,7						
Teste 4	2,2	4,1						
Teste 5	47,6	5,3						
Teste 6	10,5	3,8						
Teste 7	62,2	16,7						
Teste 8	1,3	3,3						
Teste 9	11,2	11,8						

Não foi identificada nenhuma correlação entre as macro-propriedades isoladas e  $k_0$  (Figura 5.3). As correlações entre macro-propriedades e os outros parâmetros cinéticos estão no Anexo III. Esta característica era esperada porque as reações de HDS são



influenciadas por um grande número de compostos, sendo difícil que uma única macro-propriedade expresse todos esses efeitos. Técnicas computacionais para identificação das correlações entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos são necessárias para mapear, em um espaço de n-dimensões, a influência das macro-propriedades no comportamento cinético das cargas.

As correlações entre os parâmetros se mantiveram alta como pode ser constatado na Tabela 5.10, onde é apresentada a matriz de correlação entre os parâmetros cinéticos do segundo conjunto para os parâmetros dimensionais e, na Tabela 5.11 para os parâmetros modificados, para a carga C<sub>1</sub>. As informações de correlação para as outras cargas estão no Anexo III.



**Figura 5.3:** HDS - Correlação entre o fator pré-exponencial de frequência  $k_0$  da reação de HDS (primeiro conjunto) e as macro-propriedades.

**Tabela 5.10:** HDS - Matriz de correlação dos parâmetros dimensionais do segundo conjunto para carga  $C_1$ .

	k0	Ea	n	m
k0	1,000	0,984	0,344	0,125
Ea		1,000	0,108	-0,389
n			1,000	0,413
m				1,000

**Tabela 5.11:** HDS - Matriz de correlação dos parâmetros modificados do segundo conjunto para carga  $C_1$ .

	$k_{0mod}$	$E_{amod}$	$n_{mod}$	$m_{mod}$
$k_{0mod}$	1,000	0,745	0,984	-0,807
$E_{amod}$		1,000	0,743	-0,534
$n_{mod}$			1,000	-0,702
$m_{mod}$				1,000

O segundo conjunto de parâmetros cinéticos apresentado na Tabela 5.9 foi utilizado na Fase dois para ampliação do banco de dados e na Fase três para desenvolvimento das redes neurais, por estarem em uma faixa mais restrita, o que beneficia a busca pela correlação entre macro-propriedades e os parâmetros cinéticos. O segundo conjunto é mais consistente, com as cargas, apresentando comportamentos cinéticos diferentes, mas não tão distintos.

### 5.1.3 Modelagem das reações de HDN para as cargas isoladas

A Tabela 5.12 mostra o desempenho do modelo pseudo-homogêneo, com cinética segundo lei de potências, na descrição das reações de HDN para as sete cargas. Os resultados são apresentados no mesmo padrão da apresentação dos modelos de HDS.

O parâmetro  $k_0$  apresentou ordens de grandeza distintas para as sete cargas, com a maior diferença sendo encontrada entre as cargas  $C_6$  e  $C_2$  (cinco ordens de grandeza). A energia de ativação também apresentou variação significativa entre as cargas, chegando a 11,3 kcal/kmol de diferença. As ordens de reação em relação ao nitrogênio ficaram muito próximas, enquanto a ordem de reação em relação ao hidrogênio teve uma maior variação, chegando a 0,46 em relação a  $C_6$ , e entre  $C_2$  e  $C_5$  a diferença ficou em quase um (1).

**Tabela 5.12:** HDN -Parâmetros cinéticos otimizados e desempenho do modelo de HDN.

	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
k <sub>0</sub>	k <sub>06</sub> 7,0	k <sub>06</sub> ×6,77×10 <sup>-5</sup>	k <sub>06</sub> ×5,69×10 <sup>-1</sup>	k <sub>06</sub> ×1,44×10 <sup>-1</sup>	k <sub>06</sub> ×7,50×10 <sup>-2</sup>	k <sub>06</sub>	k <sub>06</sub> ×4,30×10 <sup>-3</sup>
E <sub>a</sub>	E <sub>a6</sub> + 2,81	E <sub>a6</sub> - 11,34	E <sub>a6</sub> - 1,90	E <sub>a6</sub> - 3,41	E <sub>a6</sub> - 3,00	E <sub>a6</sub>	E <sub>a6</sub> - 6,77
n	n <sub>6</sub> - 0,04	n <sub>6</sub> - 0,10	n <sub>6</sub> - 0,05	n <sub>6</sub> - 0,12	n <sub>6</sub> - 0,10	n <sub>6</sub>	n <sub>6</sub> - 0,17
m	m <sub>6</sub> + 0,03	m <sub>6</sub> - 0,46	m <sub>6</sub> - 0,26	m <sub>6</sub> - 0,16	m <sub>6</sub> + 0,46	m <sub>6</sub>	m <sub>6</sub> - 0,20
ICL <sub>40</sub> <sup>1</sup>	k <sub>01</sub> ×8,78×10 <sup>-6</sup>	k <sub>02</sub> × 1,74	k <sub>023</sub> ×2,68×10 <sup>-4</sup>	k <sub>04</sub> ×8,58×10 <sup>-4</sup>	k <sub>05</sub> ×1,09×10 <sup>-3</sup>	k <sub>06</sub> ×2,43×10 <sup>-4</sup>	k <sub>07</sub> ×1,61×10 <sup>-2</sup>
ICL <sub>Ea</sub>	E <sub>a1</sub> ×0,18	E <sub>a2</sub> ×0,46	E <sub>a3</sub> ×1,04	E <sub>a4</sub> ×1,67	E <sub>a5</sub> ×0,21	E <sub>a6</sub> ×0,50	E <sub>a7</sub> ×1,00
ICL <sub>n</sub>	n <sub>1</sub> ×0,48	n <sub>2</sub> ×0,78	n <sub>3</sub> ×1,77	n <sub>4</sub> ×3,13	n <sub>5</sub> ×0,52	n <sub>6</sub> ×1,10	n <sub>7</sub> ×1,87
ICL <sub>m</sub>	m <sub>1</sub> ×2,92	m <sub>2</sub> ×3,15	m <sub>3</sub> ×10,7	m <sub>4</sub> ×11,1	m <sub>4</sub> ×1,80	m <sub>5</sub> ×3,65	m <sub>5</sub> ×4,35
<b>rNexp,</b>							
ppmw							
Teste 1	7,6	218,9	3,6	1,3	251,6	579,0	1,7
Teste 2	0,5	517,4	29,1	18,2	761,9	93,3	24,4
Teste 3	25,4	5,3	1,0	82,3	8,2	274,0	0,6
Teste 4	2,1	847,7	102,5	1,4	993,5	872,0	1,4
Teste 5	98,3	773,0	1,6	99,3	118,8	504,0	42,4
Teste 6	2,9	528,7	131,4	13,9	1298,0	71,6	16,9
Teste 7	139,0		17,5		780,2	21,1	169,0
Teste 8	125,0					246,0	2,6
Teste 9						29,4	112,0
<b>rNcalc,</b>							
ppmw							
Teste 1	6,8	225,7	3,1	0,8	248,3	575,8	0,1
Teste 2	0,3	484,0	30,2	19,0	697,2	90,4	24,0
Teste 3	26,6	5,3	0,0	81,5	8,3	286,0	0,0
Teste 4	2,5	880,7	88,0	0,0	1206,9	901,9	1,8
Teste 5	98,8	827,3	0,1	98,2	116,8	450,1	41,4
Teste 6	2,8	493,1	110,8	14,7	1210,1	78,7	17,7
Teste 7	135,3		18,8		790,3	3,0	198,9
Teste 8	109,8					257,7	2,2
Teste 9						30,1	93,6
<b>Fobj</b>	0,588	0,228	4,393	2,464	0,828	22,87	4,54

Analogamente às reações de HDS, a interpretação dos valores dos parâmetros cinéticos da reação de HDN em função das macro-propriedades isoladas é difícil. As cargas  $C_3$  e  $C_4$  que tiveram comportamentos cinéticos semelhantes em relação às reações de HDS, não apresentam a mesma tendência nas reações de HDN. A carga  $C_4$  se mostrou mais reativa do que a carga  $C_3$ . A Figura 5.4 mostra que nenhuma macro-propriedade define claramente uma correlação com  $k_0$ . Os gráficos para os outros parâmetros estão-se no Anexo IV.

Apenas a carga  $C_2$  possui intervalo de confiança linear,  $(1-\alpha)=0,975$ , para  $k_0$  superior ao valor do próprio parâmetro. As outras cargas possuem intervalos de confiança estreitos, com os valores encontrados com significado estatístico. A energia de ativação possui três cargas com ICL maior do que o parâmetro ( $C_3$ ,  $C_4$  e  $C_7$ ), enquanto a ordem de reação em relação ao nitrogênio quatro ( $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$  e  $C_8$ ). Para ordem de reação em relação ao hidrogênio, todas as cargas apresentam ICL maior do que o parâmetro.

O comportamento é diferente do encontrado na estimação do modelo de HDS. Apesar de terem a mesma estrutura e o mesmo número de testes experimentais (exceto a carga  $C_1$  e  $C_5$ ), as regiões e intervalos de confiança lineares foram bem menores em relação ao encontrado para o HDS. O grau de conversão menor e a faixa de valores mais amplas para as reações de HDN auxiliaram na qualidade da estimação dos parâmetros, identificando com mais precisão a influência das condições operacionais nas reações. A correlação entre os parâmetros cinéticos se mostrou bem menor do que para as reações de HDS, como mostra a Tabela 5.13, onde é apresentada a matriz de correlação entre os parâmetros dimensionais para a carga  $C_1$ . A correlação entre o  $k_0$  e a  $E_a$  se aproximou de zero.

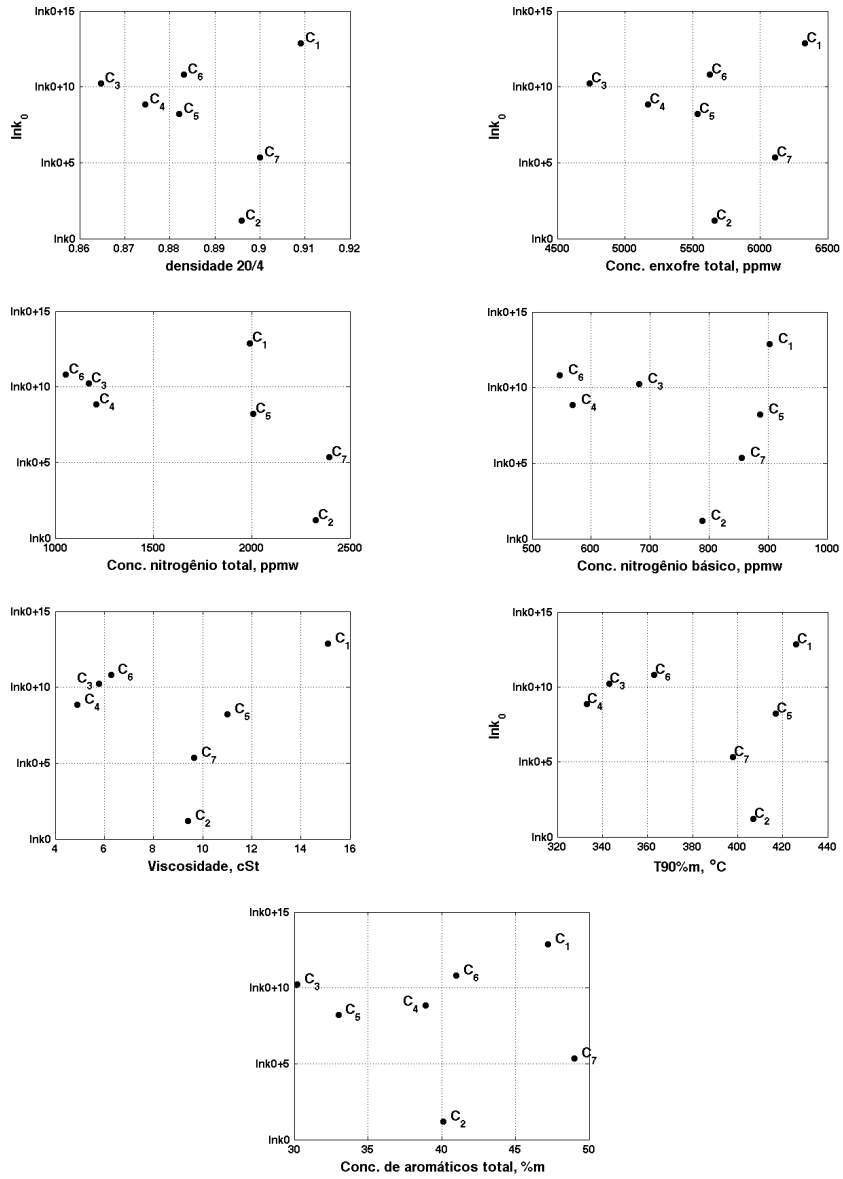


Figura 5.4: Correlação entre o fator pré-exponencial de frequência  $k_0$  da reação de HDN e as macro-propriedades.

Tabela 5.13: Matriz de correlação dos parâmetros dimensionais para carga  $C_1$ .

	$k_0$	$E_a$	$n$	$m$
$k_0$	1,000	$-1,110 \times 10^{-2}$	0,240	-0,216
$E_a$		1,000	-0,897	-0,647
$n$			1,000	0,266
$m$				1,000

Os modelos conseguiram descrever a reação de HDN satisfatoriamente, como mostra a Tabela 5.14. Um dos possíveis problemas na modelagem global dos compostos é não conseguir atribuir um comportamento cinético único a todos os compostos que estão agrupados no pseudo-componente representativo de determinada classe química. Quando a reação é muito severa, os compostos menos reativos são convertidos e, se para uma mesma carga as condições operacionais cobrem uma faixa ampla (altas e baixas conversões), estarão necessariamente envolvidas reações distintas, tornando difícil descrever toda a região adequadamente com um modelo cinético único e baseado em pseudo-componentes. Esta situação se faz sentir nos resultados dos modelos pseudo-homogêneos da reação de HDN. Analisando os erros, é observado que a região de nitrogênio residual abaixo de 10 ppmw (alta severidade) foi muito bem ajustada e que os erros maiores se concentram em valores de nitrogênio residual acima de 500 ppmw. Os gráficos do nitrogênio residual calculado e experimental estão no Anexo IV.

**Tabela 5.14:** HDN – Erros percentuais e erros entre os nitrogênios residuais estimado pelo modelo e os experimentais.

C <sub>1</sub>	Erro %m	Erro ppmw	C <sub>2</sub>	Erro %m	Erro ppmw	C <sub>3</sub>	Erro %m	Erro ppmw
Teste 1	11,1	0,8	Teste 1	3,1	6,8	Teste 1	-13,8	-0,5
Teste 2	46,4	0,2	Teste 2	-6,5	-33,4	Teste 2	3,7	1,1
Teste 3	-4,4	-1,2	Teste 3	0,0	0,0	Teste 3	-98,2	-1,0
Teste 4	-14,8	-0,4	Teste 4	3,9	33,0	Teste 4	-14,2	-14,5
Teste 5	-0,5	-0,5	Teste 5	7,0	54,3	Teste 5	-91,4	-1,5
Teste 6	4,5	0,1	Teste 6	-6,7	-35,7	Teste 6	-15,6	-20,6
Teste 7	2,7	3,7				Teste 7	7,9	1,4
Teste 8	13,9	15,2						
C <sub>4</sub>	Erro %m	Erro ppmw	C <sub>5</sub>	Erro %m	Erro ppmw	C <sub>6</sub>	Erro %m	Erro ppmw
Teste 1	-37,4	-0,5	Teste 1	-0,5	-3,3	Teste 1	-0,5	-3,2
Teste 2	4,1	0,8	Teste 2	0,8	-64,7	Teste 2	-3,1	-2,9
Teste 3	-0,9	-0,8	Teste 3	-0,8	0,1	Teste 3	4,4	12,0
Teste 4	-99,3	-1,4	Teste 4	-1,4	213,4	Teste 4	3,4	29,9
Teste 5	-1,1	-1,1	Teste 5	-1,1	-2,0	Teste 5	-10,7	-53,9
Teste 6	5,6	0,8	Teste 6	0,8	-87,9	Teste 6	9,9	7,1
			Teste 7	-0,5	10,1	Teste 7	-85,6	-18,1
						Teste 8	4,8	-1,6
						Teste 9	2,5	-0,4
C <sub>7</sub>	Erro %m	Erro ppmw						
Teste 1	-96,6	-1,6						
Teste 2	-1,7	-0,4						
Teste 3	-100,9	-0,6						
Teste 4	27,4	0,4						
Teste 5	-2,3	-1,0						
Teste 6	5,0	0,8						
Teste 7	17,7	29,9						
Teste 8	-96,6	-0,4						
Teste 9	-1,7	-18,4						

## 5.2 Aplicação da metodologia de ampliação dos dados para modelagem das reações de HDS

Os resultados da modelagem da Fase um das reações de HDS, onde não foi identificada claramente nenhuma correlação dos parâmetros cinéticos com as macro-propriedades isoladas, indicam a necessidade de utilização de algoritmos computacionais adequados para identificação das correlações em um espaço de K-dimensões. A técnica de rede neural artificial é uma opção apropriada, pela capacidade de mapear influências de variáveis de entrada em uma determinada resposta do sistema. Porém, necessita de um volume de dados suficiente para reconhecer, no caso específico das reações de HDS, como um determinado conjunto de macro-propriedades influenciaria o comportamento cinético da carga.

As sete cargas disponíveis constituem um universo representativo de cargas, uma vez que possuem comportamentos cinéticos diferentes, mas o número reduzido de testes experimentais disponíveis pode comprometer a aplicação das RNAs, não pela falta de representatividade de comportamentos diferentes frente ao fenômeno, mas pela tendência da RNA de sobre-ajustar os dados durante seu treinamento, prejudicando sua utilização em situações novas. Desta forma, a metodologia apresentada na seção 4.3 foi aplicada aos dados. O objetivo é aumentar o volume de informações que serão apresentadas à rede, sem diversificá-las em termos de comportamento cinético, o que seria impossível sem testes experimentais em novas cargas. A diversificação será apenas dos valores do conjunto de parâmetros cinéticos. O banco de dados ampliado possui as mesmas informações de comportamento cinético do banco que o originou mas, devido às variabilidades estatísticas, existe mais de uma forma de representação matemática destes dados. Uma carga que é definida pelas suas K macro-propriedades, pode ser apresentada com ligeiras perturbações, permanecendo na sua essência a mesma carga. O comportamento cinético desta mesma carga pode ser representado por mais de um conjunto de parâmetros cinéticos, permanecendo ainda assim único.

A Tabela 5.15 mostra a consolidação das informações que foram utilizadas para ampliação do banco de dados, isto é, são os vetores  $CE_i$  ( $i = 1...N$ ) de caracterização estendida da carga.

**Tabela 5.15:** HDS -Dados consolidados para as reações de HDS obtidos na Fase um. .

	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>5</sub></b>	<b>C<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>7</sub></b>
DE	0,9091	0,8956	0,8647	0,8746	0,8821	0,9001	0,8831
ST	6331	5661	4741	5170	5540	6112	5627
NT	1990	2326	1171	1210	2008	2394	1055
NB	903	789	682	568	887	855	547
V	15,14	9,42	5,78	4,91	11,02	9,64	6,27
T_90	426,0	407,0	343,0	333,0	417,0	397,6	381,4
A	47,2	40,1	30,2	38,9	33,0	49,0	41,0
k <sub>0</sub>	$k_{04} \times 3,4 \times 10^{-1}$	$k_{04} \times 9,9 \times 10^{-1}$	$k_{04} \times 2,2 \times 10^{-1}$	k <sub>04</sub>	$k_{04} \times 2,8 \times 10^{-1}$	$k_{04} \times 6,0 \times 10^{-1}$	$k_{04} \times 7,7 \times 10^{-1}$
E <sub>a</sub>	E <sub>a4</sub> + 1,3	E <sub>a4</sub> - 0,3	E <sub>a4</sub> - 1,8	E <sub>a4</sub>	E <sub>a4</sub> - 0,25	E <sub>a4</sub> + 1,83	E <sub>a4</sub> + 1,35
n	n <sub>4</sub> - 0,18	n <sub>4</sub> + 0,17	n <sub>4</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>4</sub> - 0,001	n <sub>4</sub> - 0,07	n <sub>4</sub> - 0,14
m	m <sub>4</sub> + 0,5	m <sub>4</sub> + 0,07	m <sub>4</sub> + 0,03	m <sub>4</sub>	m <sub>4</sub> + 0,36	m <sub>4</sub> - 0,34	m <sub>4</sub> - 0,05

A cada elemento do vetor CE<sub>i</sub> foi imposta uma perturbação segundo a Equação 4.41, gerando 109 cargas artificiais (CA<sub>ip=2...110</sub>) para cada carga real. Porém, não se alterou a concentração de enxofre, nitrogênio e aromáticos totais. Na Tabela 5.16 estão as faixas de variação para as macro-propriedades do conjunto de cargas artificiais.

**Tabela 5.16:** HDS – Faixa de variação das macro-propriedades das cargas artificiais.

<b>CA<sub>1</sub></b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>CA<sub>2</sub></b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>CA<sub>3</sub></b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>DE</b>	0,9086	0,9096	<b>DE</b>	0,8954	0,8964	<b>DE</b>	0,8642	0,8652
<b>NB</b>	900,9	904,3	<b>NB</b>	787,2	790,8	<b>NB</b>	680,4	683,6
<b>V</b>	15,03	15,24	<b>V</b>	9,35	9,48	<b>V</b>	5,74	5,82
<b>T_90</b>	422,2	429,7	<b>T_90</b>	364,7	373,3	<b>T_90</b>	323,7	332,3
<b>CA<sub>4</sub></b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>CA<sub>5</sub></b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>CA<sub>6</sub></b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>DE</b>	0,8741	0,8751	<b>DE</b>	0,8816	0,8826	<b>DE</b>	0,8996	0,9006
<b>NB</b>	566,7	569,3	<b>NB</b>	885,0	889,0	<b>NB</b>	853,0	857,0
<b>V</b>	4,88	4,95	<b>V</b>	10,94	11,10	<b>V</b>	9,58	9,71
<b>T_90</b>	318,7	327,3	<b>T_90</b>	383,3	393,9	<b>T_90</b>	393,3	401,9
<b>CA<sub>7</sub></b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>						
<b>DE</b>	0,8826	0,8836						
<b>NB</b>	545,7	548,2						
<b>V</b>	6,23	6,31						
<b>T_90</b>	377,1	385,7						

Nenhuma macro-propriedade tem valor superior ou inferior à REPRO do respectivo método analítico. Um critério importante para validação do banco de dados ampliado é a não descaracterização das informações contidas no banco original em relação às macro-propriedades das cargas. A Figura 5.5 mostra as macro-propriedades das cargas reais e artificiais, onde pode ser observado que foi preservado o agrupamento das cargas reais. A variação mais significativa ocorreu para a T\_90, por possuir maior erro experimental conforme definido pelo método ASTM D2887, mas a diferenciação entre as cargas foi mantida.



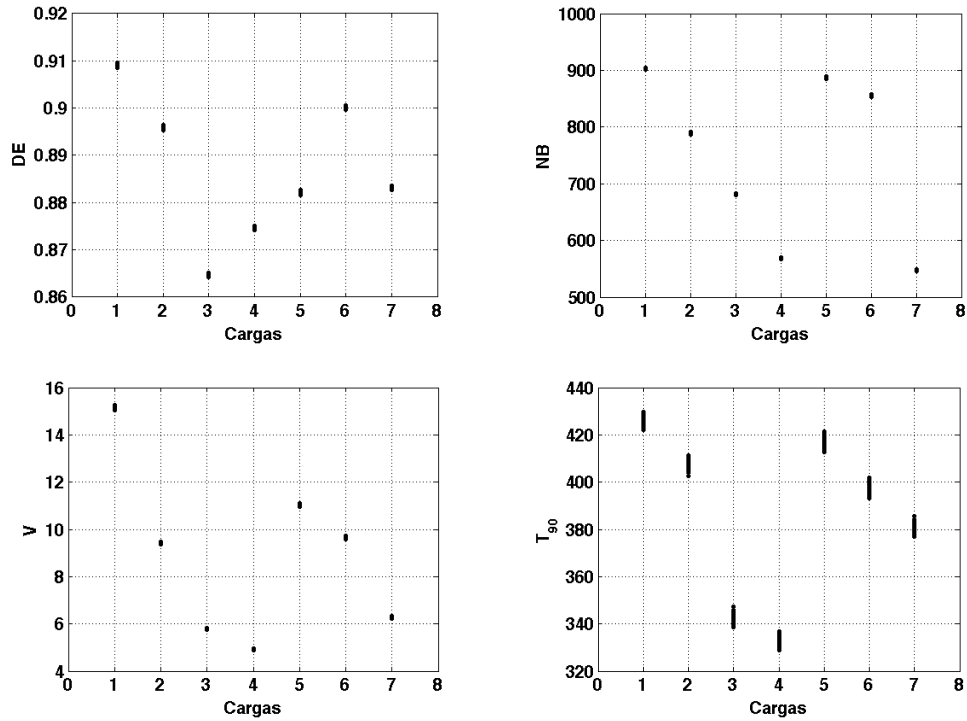
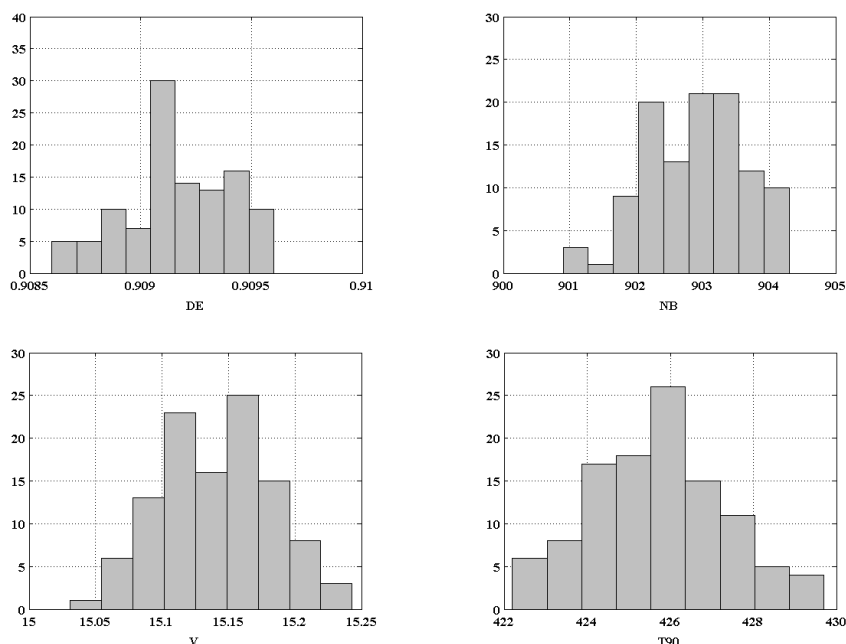


Figura 5.5: HDS -Macro-propriedades das cargas artificiais e reais.

As macro-propriedades geradas devem ter distribuição normal, com média igual ao valor real da macro-propriedade e desvio-padrão igual à REPRO, com o objetivo de dar maior peso aos valores reais. Os histogramas da Figura 5.6 mostram as distribuições das quatro macro-propriedades das cargas artificiais CA<sub>1</sub>, incluindo a carga real. As distribuições da viscosidade e T<sub>90</sub> apresentam o formato característico da distribuição normal, garantindo que a maior proporção das macro-propriedades artificiais ficou próxima ao valor real. A densidade e o nitrogênio básico têm distribuições que se afastam ligeiramente da distribuição normal, mas ainda com predominância ao redor do valor real. Todas as distribuições das macro-propriedades das cargas artificiais apresentam esta característica, e seus histogramas estão no Anexo V. Comprova-se que a Equação 4.1 consegue conferir aos dados a distribuição mais adequada para a modelagem posterior por redes neurais.



**Figura 5.6:** HDS - Histogramas das macro-propriedades das cargas  $CA_{1p=2...110}$ .

A geração dos parâmetros artificiais teve como um dos critérios a descrição da reação de HDS com boa qualidade, sendo o critério de definição da qualidade a comparação heurística entre a faixa de variação das concentrações de enxofre residual calculadas com os parâmetros artificiais e a faixa de variação das concentrações medidas considerando o erro experimental por teste. Qualidade de predição satisfatória foi obtida reduzindo o grau de confiança não-linear (Equação 4.36) da carga  $C_1$  para 44,4%, da carga  $C_2$  para 94,5%, da carga  $C_3$  para 29,5%, da carga  $C_4$  para 29,7%, da carga  $C_5$  para 33,6%, da carga  $C_6$  para 65,5% e da carga  $C_7$  para 61,7.

A Tabela 5.17 mostra a faixa de variação dos parâmetros cinéticos artificiais, o valor da função objetivo do conjunto de parâmetros reais e intervalo de variação dos valores das funções objetivo encontrado para os dados artificiais por carga. Os parâmetros foram submetidos a perturbações com menores amplitudes do que o inicialmente esperado pelos intervalos de confiança linear apresentados na Tabela 5.9, em particular para energia de ativação. Este parâmetro teve uma variação máxima de 10% em relação ao valor real para carga  $C_3$ . A energia de ativação, por estar no termo exponencial, tem impacto significativo na qualidade do modelo. Portanto, alterações em seu valor são acompanhadas de variações mais significativas nos outros parâmetros, devido à correlação existente, principalmente, com  $k_0$ , mantendo o desempenho do modelo próximo ao obtido com os parâmetros reais.

A carga  $C_2$  manteve um grau de confiança não linear elevado, de 94,5%, mas

com intervalo substancialmente menor, em relação ao  $k_0$ , por exemplo, do que o encontrado utilizando a abordagem linear, que é de 48 vezes o seu valor. Apesar dos parâmetros selecionados pela metodologia de ampliação dos dados representarem apenas parcialmente a superfície, este é um indício de que, para modelos não lineares, a abordagem de definição da região de confiança (e também do intervalo de confiança) não linear traz informações mais precisas a respeito da superfície da função objetivo. Além disso, nenhum dos intervalos foi simétrico como os encontrados na abordagem linear.

A Figura 5.7 mostra a projeção da região de confiança no plano  $k_0 \times E_a$  para a carga  $C_2$  com  $(1-\alpha)$  igual a 0,945. A projeção da região de confiança linear (Figura 5.7a) é ampla, englobando valores negativos, que não têm sentido físico. A representação parcial da região de confiança não linear (Figura 5.7b) é muito menor em comparação à região linear. Ressalta-se que durante a busca dos parâmetros artificiais, foi explorada toda a região linear com significado físico, tendo a seleção ficado restrita à região mostrada na Figura 5.7b, o que reforça a interpretação de que a avaliação estatística dos parâmetros pelo critério não linear é mais adequada.

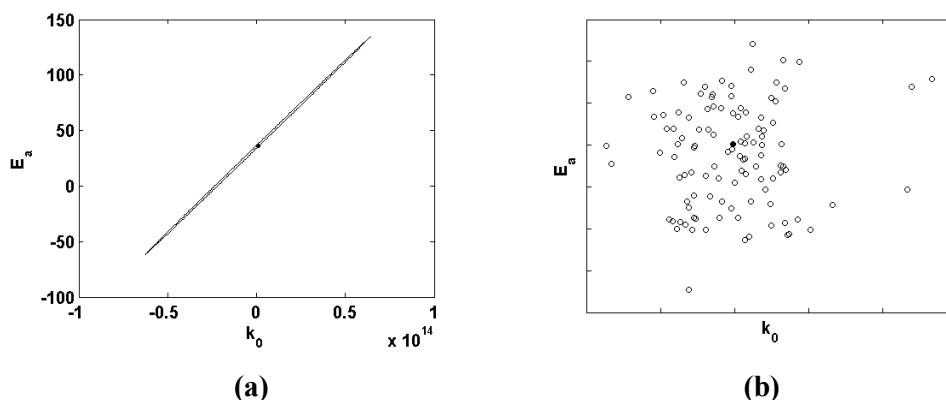
**Tabela 5.17:** HDS – Faixa de variação dos parâmetros cinéticos das cargas artificiais, função objetivo do conjunto de parâmetros real e intervalo das funções objetivo dos conjuntos de parâmetros artificiais.

$C_1$	Mínimo	Máximo	Fobj <sub>min</sub> <sup>1</sup>	Fobj <sub>max</sub> <sup>2</sup>	Fobj <sub>R</sub> <sup>3</sup>	$C_2$	Mínimo	Máximo	Fobj <sub>min</sub> <sup>1</sup>	Fobj <sub>max</sub> <sup>2</sup>	Fobj <sub>R</sub> <sup>1</sup>
$k_0$	0,39k <sub>01</sub>	1,87k <sub>01</sub>	3,3	6,7	3,2	$k_0$	0,79k <sub>02</sub>	1,37k <sub>02</sub>	0,3	5,0	0,1
$E_a$	0,96E <sub>a1</sub>	1,03E <sub>a1</sub>				$E_a$	0,95E <sub>a2</sub>	1,03E <sub>a2</sub>			
$n$	0,92n <sub>1</sub>	1,09n <sub>1</sub>				$n$	0,92n <sub>2</sub>	1,09n <sub>2</sub>			
$m$	0,61m <sub>1</sub>	1,35m <sub>1</sub>				$m$	0,32m <sub>2</sub>	1,65m <sub>2</sub>			
$C_3$	Mínimo	Máximo	Fobj <sub>min</sub> <sup>1</sup>	Fobj <sub>max</sub> <sup>2</sup>	Fobj <sub>R</sub> <sup>3</sup>	$C_4$	Mínimo	Máximo	Fobj <sub>min</sub> <sup>1</sup>	Fobj <sub>max</sub> <sup>2</sup>	Fobj <sub>R</sub> <sup>3</sup>
$k_0$	0,24k <sub>03</sub>	2,59k <sub>03</sub>	5,0	8,0	6,0	$k_0$	0,67k <sub>04</sub>	1,28k <sub>04</sub>	4,2	7,9	4,4
$E_a$	0,93E <sub>a3</sub>	1,03E <sub>a3</sub>				$E_a$	0,94E <sub>a4</sub>	1,03E <sub>a4</sub>			
$n$	0,95n <sub>3</sub>	1,20n <sub>3</sub>				$n$	0,92n <sub>4</sub>	1,17n <sub>4</sub>			
$m$	0,45m <sub>3</sub>	1,71m <sub>3</sub>				$m$	0,15m <sub>4</sub>	1,60m <sub>4</sub>			
$C_5$	Mínimo	Máximo	Fobj <sub>min</sub> <sup>1</sup>	Fobj <sub>max</sub> <sup>2</sup>	Fobj <sub>R</sub> <sup>3</sup>	$C_6$	Mínimo	Máximo	Fobj <sub>min</sub> <sup>1</sup>	Fobj <sub>max</sub> <sup>2</sup>	Fobj <sub>R</sub> <sup>3</sup>
$k_0$	0,35k <sub>05</sub>	1,80k <sub>05</sub>	1,2	5,0	1,2	$k_0$	0,49k <sub>06</sub>	1,48k <sub>06</sub>	3,2	8,0	3,1
$E_a$	0,96E <sub>a5</sub>	1,03E <sub>a5</sub>				$E_a$	0,97E <sub>a6</sub>	1,02E <sub>a6</sub>			
$n$	0,94n <sub>5</sub>	1,07n <sub>5</sub>				$n$	0,95n <sub>6</sub>	1,05n <sub>6</sub>			
$m$	0,62m <sub>5</sub>	1,43m <sub>5</sub>				$m$	0,44m <sub>6</sub>	1,52m <sub>6</sub>			
$C_7$	Mínimo	Máximo	Fobj <sub>min</sub> <sup>1</sup>	Fobj <sub>max</sub> <sup>2</sup>	Fobj <sub>R</sub> <sup>3</sup>						
$k_0$	0,70k <sub>07</sub>	1,17k <sub>07</sub>	3,5	8,0	3,4						
$E_a$	0,98E <sub>a7</sub>	1,01E <sub>a7</sub>									
$n$	0,94n <sub>7</sub>	1,04n <sub>7</sub>									
$m$	0,61m <sub>7</sub>	1,32m <sub>7</sub>									

<sup>1</sup> Função objetivo mínima dos conjuntos de parâmetros artificiais.

<sup>2</sup> Função objetivo máxima dos conjuntos de parâmetros artificiais.

<sup>3</sup> Função objetivo do conjunto de parâmetros reais.



**Figura 5.7:** HDS - Projeção da região de confiança ((1- $\alpha$ ) % =94,5%) no plano  $k_0 \times E_a$  para carga  $C_2$ . (a) Linear e (b) representação parcial da região não linear através dos parâmetros selecionados pela metodologia de ampliação de dados. A região (b) constitui 2% da região (a).

A função objetivo máxima dos parâmetros artificiais mostra que não houve perda significativa da qualidade de predição, com a maior diferença sendo observada para a carga  $C_2$ . A função objetivo mínima dos parâmetros artificiais para a carga  $C_3$  é menor do que a obtida com os parâmetros otimizados na Fase um, indicando que o resultado da Fase um não era um mínimo global. A qualidade de predição dos parâmetros artificiais para esta carga está na Tabela 5.18, onde estão as faixas de predição de enxofre residual para cada teste experimental em comparação com a faixa de variação do enxofre residual experimental.

**Tabela 5.18:** HDS - Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga  $C_2$ <sup>1</sup>.

Teste	rSexp	rSexp mínimo <sup>2</sup>	rSexp máximo <sup>2</sup>	rScale <sup>3</sup>	rScale mínimo <sup>4</sup>	rScale máximo <sup>4</sup>
1	35,0	26.7	43.3	35.8	25.4	44.4
2	134,0	111.2	156.8	130.2	100.4	166.2
3	8,0	5.2	10.8	8.2	4.2	12.2
4	162,0	135.7	188.3	164.3	134.0	196.7
5	204,0	172.7	235.3	207.3	159.1	255.7
6	61,0	48.3	73.7	58.6	42.5	76.8

<sup>1</sup> Todos os valores estão em ppmw.

<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos possíveis para o valor experimental considerando a reprodutibilidade.

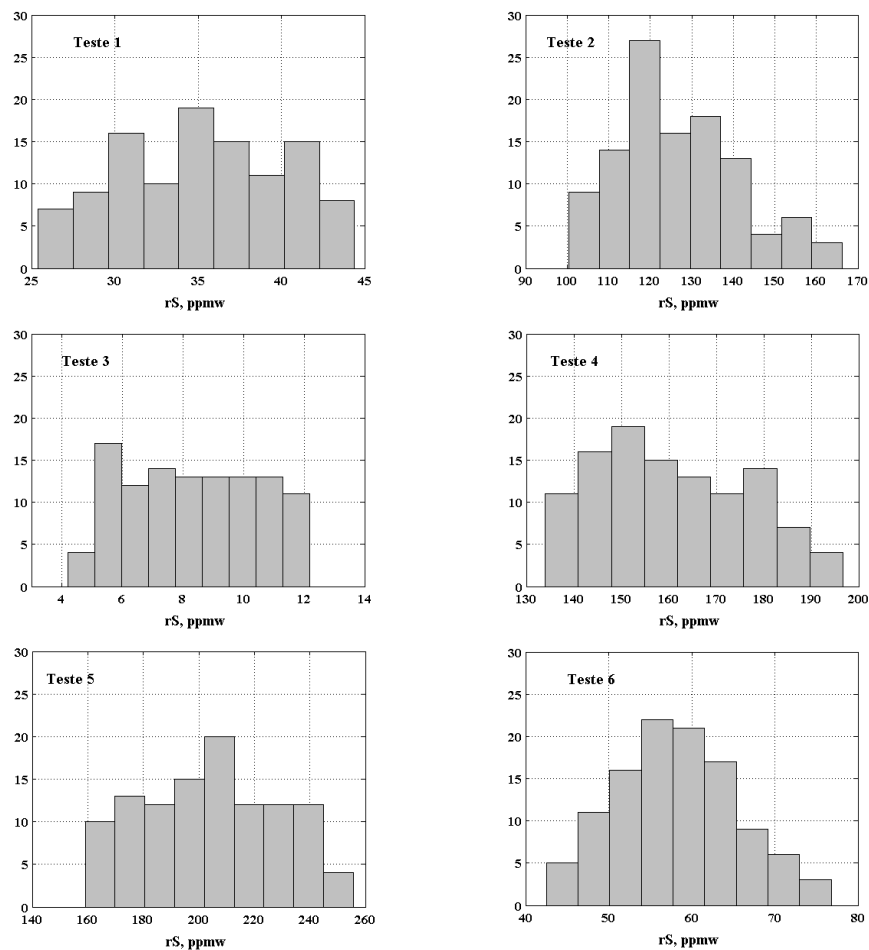
<sup>3</sup> Valores calculados com os parâmetros reais.

<sup>4</sup> Valores mínimos e máximos calculados com os conjuntos de parâmetros artificiais.

Todos os 109 parâmetros artificiais associados à carga  $C_2$  conseguem descrever as reações de HDS, sem comprometer significativamente a qualidade do ajuste em relação ao obtido com os parâmetros reais. As variações das concentrações simuladas estão próximas às variações aceitáveis experimentalmente para o enxofre residual. Os histogramas de distribuição das concentrações simuladas (Figura 5.8) para os seis testes da carga  $C_2$  mostram

que as predições se distribuem, na maioria dos casos, de maneira uniforme ao longo da faixa de enxofre residual calculado. Os desempenhos dos parâmetros artificiais e histogramas das concentrações para as outras cargas estão no Anexo V.

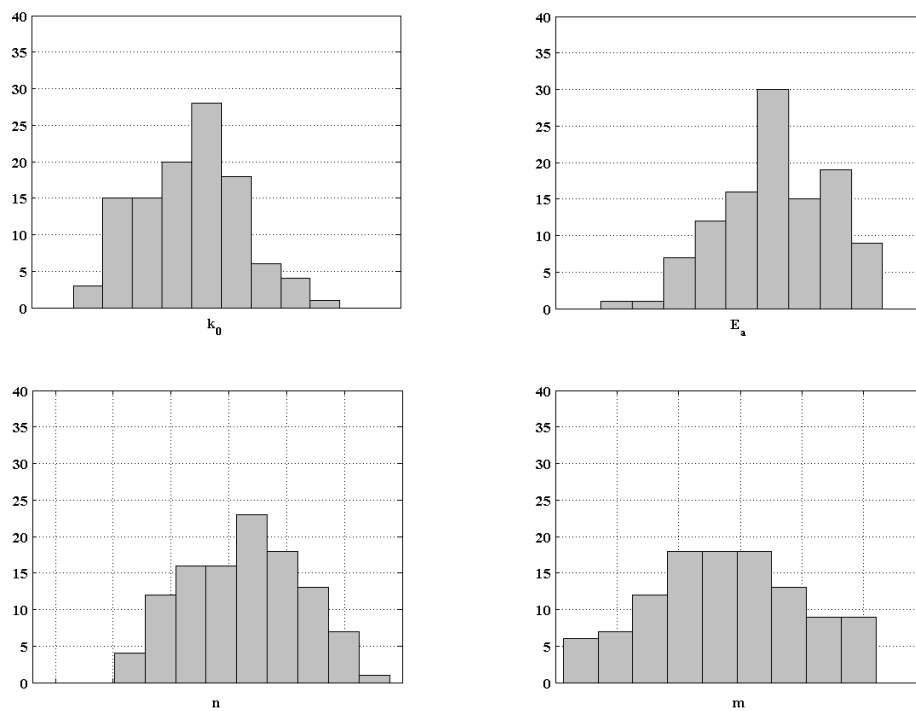
A qualidade dos dados ampliados é fundamental no desempenho das redes neurais. O objetivo na ampliação não é criar cargas diferentes, mas fazer com que a mesma carga seja percebida pelo algoritmo computacional de forma ligeiramente diferente, para que se possa associar vários conjuntos de parâmetros cinéticos, todos descrevendo de maneira adequada as reações de HDS.



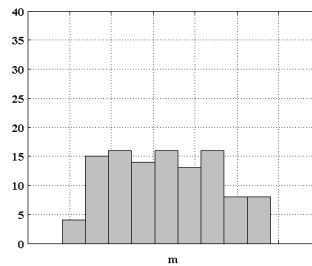
**Figura 5.8:** HDS - Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para os seis testes da carga  $C_2$ .

Os histogramas da Figura 5.9 mostram os histogramas das distribuições para a carga  $CA_{1p=2...110}$ , onde se constata que as mesmas ficaram próximas da distribuição normal. Em alguns casos, como o conjunto de parâmetros das cargas  $CA_{5p=2...110}$  houve uma distorção,

exemplificada pela distribuição do parâmetro  $m$ , que se aproxima da distribuição uniforme (Figura 5.10). Esta característica, apesar de não ser a ideal, não é prejudicial à modelagem posterior por redes neurais. A distribuição normal foi imposta para que o maior volume de dados se concentrasse próximo ao valor real, aumentando o peso desta região nos modelos de redes neurais que utilizariam estes dados, por terem sido resultado da otimização da Fase um. Porém, a seleção baseada na qualidade da predição, garante que qualquer ponto que pertença à distribuição descreva as reações de HDS satisfatoriamente. Distorções como a apresentada na Figura 5.10 dão o mesmo peso a todos os parâmetros da distribuição.



**Figura 5.9:** HDS -Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas  $CA_{1p=2..110}$ .



**Figura 5.10:** HDS - Histograma da ordem de reação em relação hidrogênio ( $m$ ) da cargas  $CA_{5p=2..110}$ .

A Figura 5.11 mostra os parâmetros cinéticos artificiais e os reais de todas as

cargas. Mesmo as pequenas perturbações realizadas foram capazes, em alguns casos, de sobrepor os valores, mas refletem o que foi estimado na Fase um, onde os valores foram muito próximos e, por vezes, idênticos.

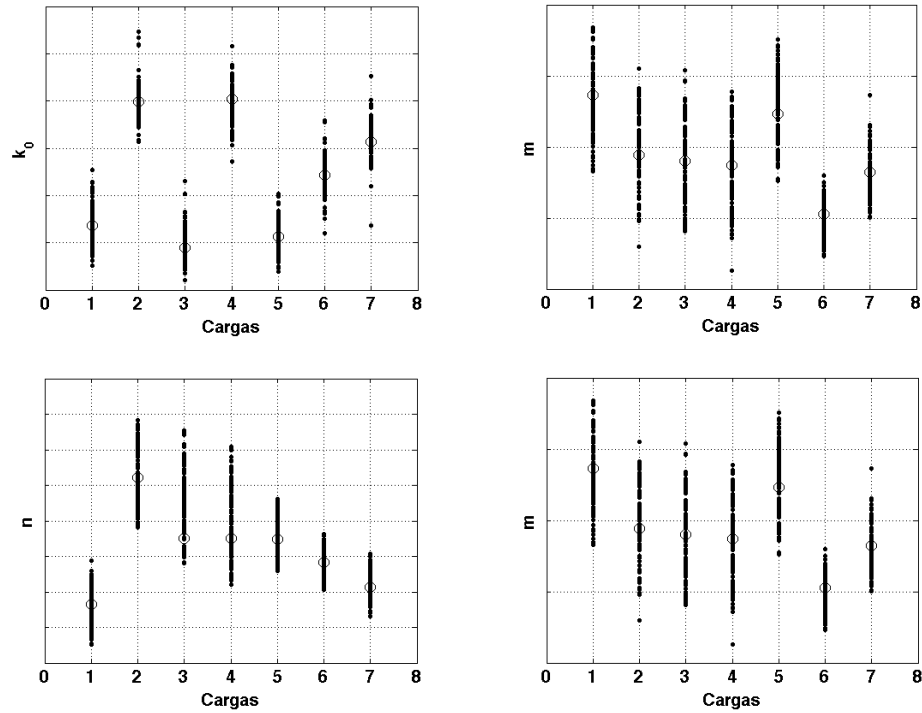


Figura 5.11: HDS - Parâmetros cinéticos reais e artificiais.

A consistência do banco de dados ampliado é determinada pela qualidade de predição e pela não degeneração das correlações encontradas na Fase um, mesmo que esta só seja perceptível em um espaço de K-dimensões. Assim, as perturbações impostas nas macropropriedades não podem ser muito amplas, a custo de perda das correlações entre macropropriedades e parâmetros cinéticos. Os parâmetros podem variar em uma faixa mais ampla, desde de que a correlação entre eles seja mantida, o que é verificado pela análise da qualidade das predições do enxofre residual.

### 5.3 Redes neurais para o aprendizado da correlação entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos das reações de HDS e posterior inferência de valores de parâmetros para reações de HDS

A Tabela 5.19 mostra que quase todos os pares de macro-propriedades possuem coeficiente de correlação superior a 0,6. A correlação mais forte foi entre a densidade e a concentração de enxofre total, 0,97, e a mais fraca entre a concentração de aromáticos totais e concentração de nitrogênio básico (0,29). Esta característica ocorre porque as correntes utilizadas na composição das cargas possuem petróleos de origens semelhantes. A presença de um petróleo Árabe, por exemplo, mudaria o perfil das correlações, uma vez que as correntes de destilados médios de origem de petróleo árabe possuem densidade baixa, mas elevadas concentrações de enxofre. As correlações, portanto, dependem da origem geológica do petróleo.

**Tabela 5.19:** Matriz de correlação das macro-propriedades.

	DE	ST	NT	NB	V	T_90	A
DE	1,00	0,97	0,75	0,65	0,82	0,81	0,85
ST		1,00	0,67	0,60	0,80	0,81	0,87
NT			1,00	0,86	0,70	0,76	0,48
NB				1,00	0,88	0,80	0,29
V					1,00	0,84	0,47
T_90						1,00	0,44
A							1,00

Com o objetivo de criar variáveis independentes, foi realizada a análise de componentes principais. Para tanto, foi utilizada a função princomp do Matlab© versão 7.11.0. Das sete componentes principais (PCA) geradas, quatro foram utilizadas como entrada das redes independentes de parâmetros cinéticos, retendo 99,37% da variabilidade do banco de dados. A Figura 5.12 mostra as PCAs das cargas artificiais e das cargas reais. As perturbações impostas não prejudicaram o agrupamento das cargas, com as cargas artificiais permanecendo na vizinhança da carga real.

A carga C<sub>2</sub> foi utilizada como carga de validação, junto com todos os seus pontos gerados artificialmente. Esta carga possui macro-propriedades intermediárias em relação às outras cargas, assim é adequada para verificação do desempenho da rede na simulação de novas cargas. A Figura 5.13 mostra o posicionamento da carga C<sub>2</sub> em relação às demais, baseado nas PCA1 e PCA2; seu posicionamento baseado nas outras PCA



selecionadas como entrada das redes se encontra no Anexo V.

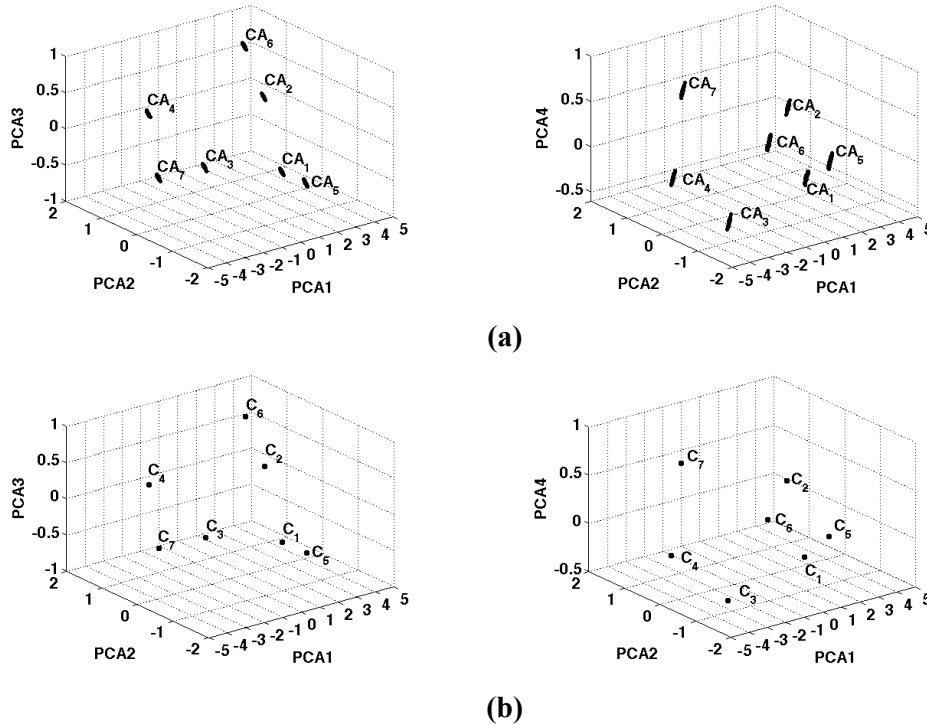


Figura 5.12: Principais componentes - (a) cargas reais e (b) cargas artificiais

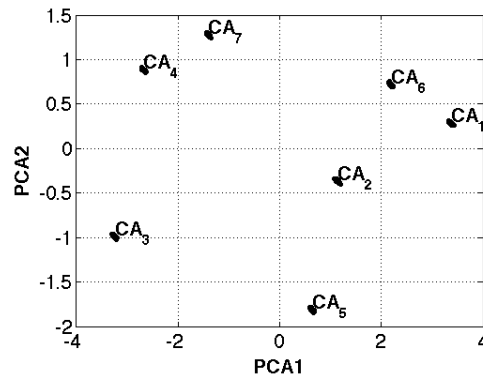


Figura 5.13: Principais componentes das cargas artificiais.

A definição dos números de neurônios na camada escondida foi feita de forma heurística, através de um método que pode ser denominado construtivo, onde o número de neurônio foi sendo aumentando (um por vez) até a obtenção de uma estrutura de rede que fosse adequada. Segundo [122] não há como *a priori* definir a melhor estrutura de rede. Foram selecionados dois conjuntos de redes neurais, cada um com quatro redes, uma para

cada parâmetro cinético. No primeiro conjunto (conjunto RNA<sub>1</sub>), as RNAs possuem um número menor de neurônios na camada oculta, a RNA do parâmetro  $k_0$  possui número de neurônios igual a dez e as RNAs dos outros parâmetros possuem, cada uma, cinco neurônios. No segundo conjunto (RNA<sub>2</sub>), a RNA do parâmetro  $k_0$  possui trinta neurônios na camada oculta, as RNAs dos parâmetros  $E_a$  e  $m$  possuem, cada uma, quinze neurônios e a RNA do parâmetro  $n$  possui dez neurônios.

### 5.3.1 Redes neurais - conjunto de redes RNA<sub>1</sub>

Foi necessário um número pequeno de apresentações dos dados para treinamento do conjunto de redes RNA<sub>1</sub>. A Tabela 5.20 mostra as características principais do treinamento de cada uma das redes do conjunto. Não houve sobre-ajuste em nenhuma das quatro redes, com o conjunto de teste apresentando erros menores do que o conjunto de treinamento.

**Tabela 5.20:** HDS - Características da rede e do treinamento das redes do conjunto RNA<sub>1</sub>

	$k_0$	$E_a$	$n$	$m$
Número de neurônios na camada oculta	10	5	5	5
Número de épocas	6	5	6	7
Erro do conjunto de treinamento	0,091	0,140	0,249	0,458
Erro do conjunto de teste	0,082	0,116	0,204	0,445
Erro do conjunto de validação	0,096	0,160	0,352	0,495

A Figura 5.14 mostra a evolução do erro dos conjuntos de treinamento, teste e validação das quatro redes durante o treinamento. Em todas, a época final apresentada está localizada seis épocas após o ponto ótimo encontrado, pois o algoritmo de treinamento utiliza como critério de parada o aumento do erro, calculado como a soma do erro quadrático médio em cada ponto (mse, do inglês *mean square error*), no conjunto de teste, por seis vezes consecutivas. No momento que esta situação ocorre, o treinamento é interrompido, e a época anterior ao aumento do mse do conjunto de teste é retida como ponto de treinamento ótimo.

Devido à escala do gráfico, o aumento do erro do conjunto de teste ficou imperceptível. Assim, uma ampliação foi feita na região de elevação do erro para a rede  $k_0$ , e é apresentada na Figura 5.15. Como forma de garantir que não haverá sobre-ajuste, aumentos sutis no erro são considerados violações do critério, e computados como piora na predição de dados novos.

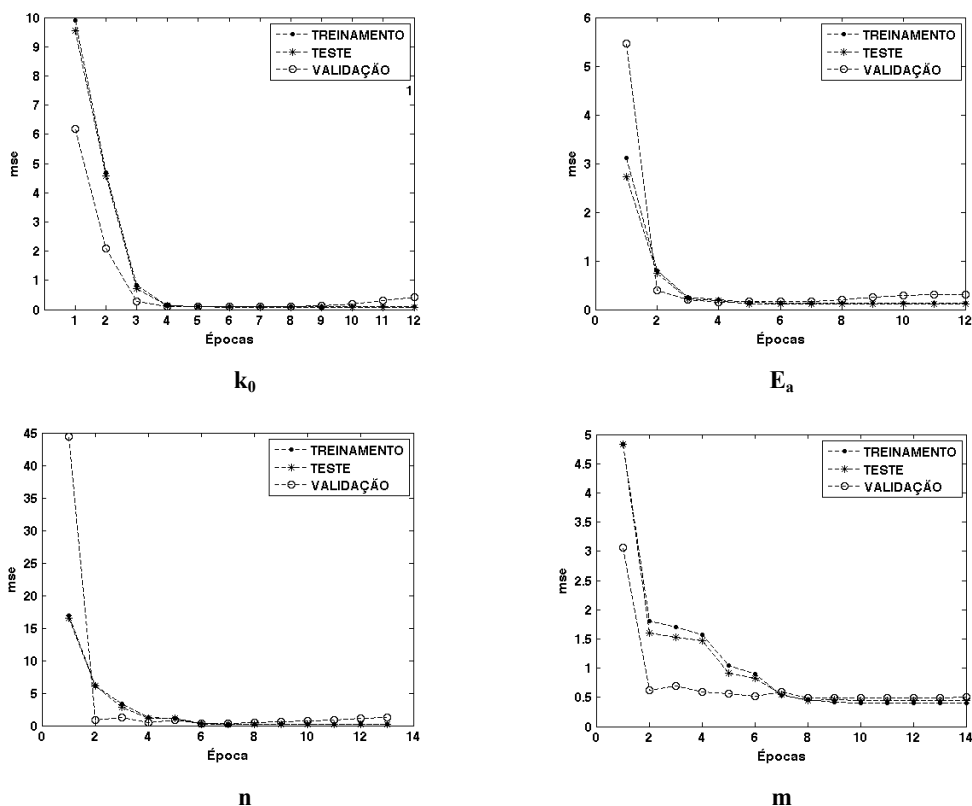


Figura 5.14: HDS - Evolução do erro de treinamento para as quatro redes do conjunto RNA<sub>1</sub>.

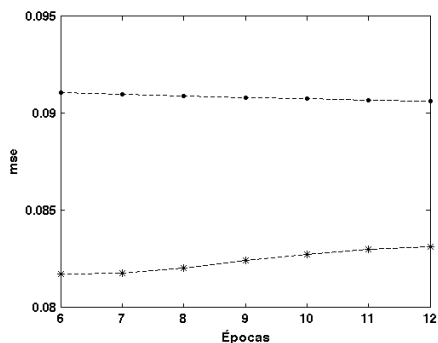


Figura 5.15: HDS - Região de elevação do erro do conjunto de teste para rede do parâmetro  $k_0$ , critério de parada do treinamento. (●) conjunto de treinamento, (\*) conjunto de teste.

Exceto na rede de predição do parâmetro  $m$ , nas quatro primeiras épocas, a maior parte das informações possíveis de serem extraídas do banco de dados, com a arquitetura da rede escolhida, já o haviam sido, mostrando a eficiência do algoritmo.

A avaliação do desempenho da rede em identificar as correlações entre macropropriedades e parâmetros cinéticos com os dados artificiais, foi feita com a perspectiva de

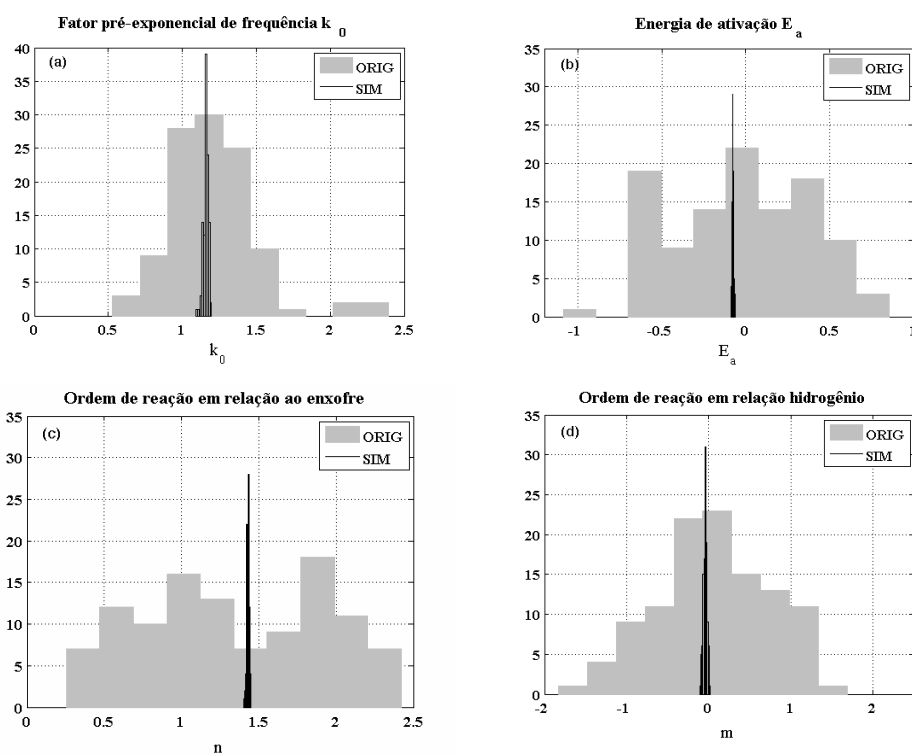
que os parâmetros cinéticos associados a cada carga não são mais pontuais, mas uma distribuição descrita por uma média e uma variância. Duas situações extremas seriam satisfatórias: (1) a rede consegue prever, a partir das macro-propriedades, a distribuição completa dos parâmetros cinéticos, isto é, a média e a variância do conjunto utilizado para treinar a rede, chamado a partir deste ponto de dados originais e, (2) a rede consegue prever apenas parcialmente a distribuição, através de sua média. A primeira situação implica que a rede identificou as perturbações impostas nas variáveis de entrada e consegue correlacioná-las com os parâmetros cinéticos também submetidos a perturbações. A segunda situação implica que a rede filtra as perturbações da entrada, e como resultado restringe a sua saída.

As duas situações são satisfatórias porque caso descreva a distribuição completa, os parâmetros cinéticos simulados conseguirão descrever as reações de HDS, uma vez que a distribuição original foi construída com este critério. Se descrever apenas a média da distribuição, a qualidade da predição das reações de HDS também estará preservada, uma vez que a média também é um parâmetro cinético selecionado com este critério.

Na realidade, se uma rede de um determinado parâmetro tiver como resultado qualquer ponto da distribuição, este é um possível resultado adequado, desde que consiga estabelecer a correlação apropriada com as predições dos parâmetros cinéticos das outras redes. A mesma situação que ocorreu durante a construção do banco de dados ampliados ocorre para os resultados das redes. Como os parâmetros são simulados independentemente, e como existe uma correlação entre eles, é possível que uma rede simule um parâmetro pertencente ao intervalo da distribuição, mas que associado a outro parâmetro, simulado por outra rede independente, não consiga descrever o HDS adequadamente. Nas redes que descrevem parcialmente a distribuição original dos parâmetros cinéticos, se tem garantia que a correlação entre os parâmetros cinéticos é adequada somente se a rede prever exatamente a média, e se esta média for o parâmetro real da Fase um, pois a correlação já foi estabelecida durante a otimização.

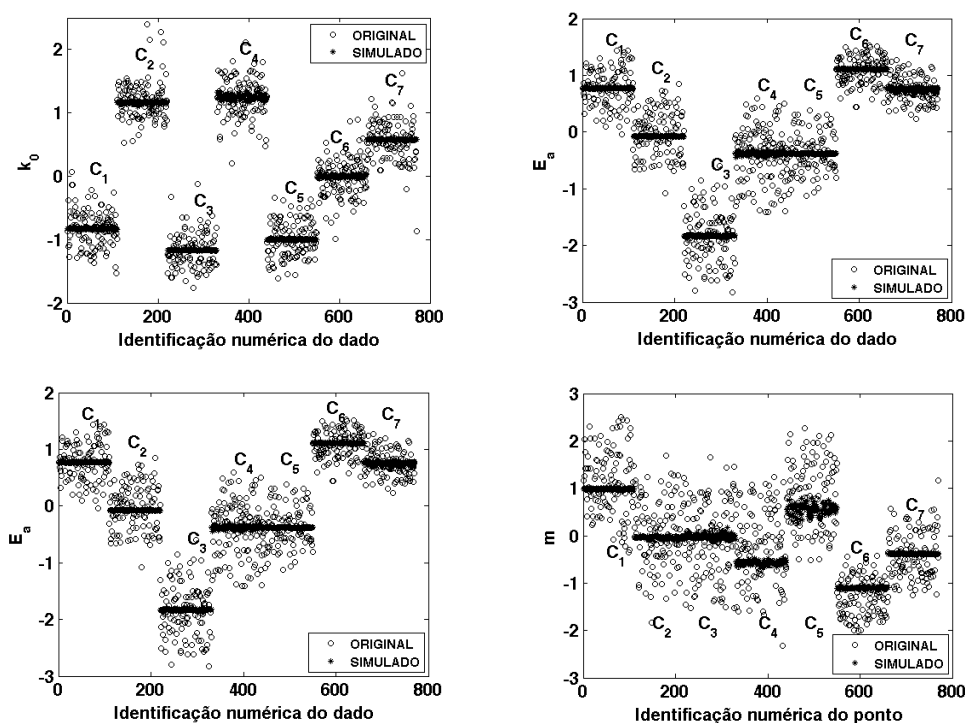
A Figura 5.16 mostra o desempenho do conjunto de redes  $RNA_1$  (todos os parâmetros estão padronizados) para a carga de validação  $C_2$ . Todas as redes filtraram as perturbações na entrada, e suas saídas se aproximam da média das distribuições originais, exceto para rede do parâmetro  $n$  que apresenta um pequeno deslocamento. Este resultado comprova que o banco de dados ampliado foi construído de forma consistente. Como foi descrito na Seção 5.2, os parâmetros cinéticos utilizados como entrada da rede são uma distribuição normal com média igual ao valor do parâmetro real, obtido na Fase um, e a opção por esta distribuição foi dar maior peso ao valor real. Exceto para o parâmetro  $n$ , o maior peso

atribuído ao parâmetro real conseguiu ser reconhecido pela rede, e a identificação da correlação entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos direcionada pelas informações obtidas na Fase um. Em relação ao parâmetro  $n$ , a distribuição original é bi-modal, a distorção em relação à distribuição normal é atribuída à seleção dos valores de  $n$  artificiais, fundamentada na qualidade de predição das reações de HDS, que encontrou uma proporção menor de valores que atendessem ao critério na vizinhança do parâmetro real. A característica de filtro das perturbações de entrada é vantajosa, uma vez que mesmo que existam ruídos na entrada, o resultado da rede apresenta pouca variação, gerando um parâmetro cinético adequado para previsões do HDS segundo a modelagem proposta.



**Figura 5.16:** HDS - Predições do conjunto de redes  $RNA_1$  para a carga de validação  $C_2$ . Histogramas em cinza dados originais e histogramas abertos os dados simulados.

A Figura 5.17 mostra os valores originais e os simulados pela rede para todas as cargas. O desempenho da rede em filtrar as perturbações é comprovado. As predições dos valores dos parâmetros se aproximam da média de maneira significativa.



**Figura 5.17:** HDS - Desempenho do conjunto de redes RNA<sub>1</sub> na predição dos parâmetros cinéticos. (●) parâmetros simulados e (o) parâmetros originais.

Os valores dos parâmetros cinéticos preditos pelas redes RNA<sub>1</sub> e originais (e neste caso reais, obtidos na Fase um) para as cargas reais estão na Figura 5.18. A melhor aderência é observada para o fator pré-exponencial de frequência  $k_0$ , com todos os valores praticamente iguais aos *originais*. Os outros parâmetros são simulados com precisão aceitável, com o maior desvio sendo observado para o  $n$  da carga C<sub>3</sub>. As cargas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> possuem essencialmente o mesmo  $n$  e macro-propriedades diferentes. Sendo assim, qualquer modelo matemático que pretenda identificar as influências das macro-propriedades no comportamento cinético, este descrito apenas pelo parâmetro  $n$ , teria dificuldades em fazê-lo. Além disso, o valor do parâmetro  $n$  pode estar influenciado pelas correlações paramétricas.

Fica evidenciado pela qualidade da estimativa dos parâmetros de cinética aparente das reações de HDS que as redes conseguem com sucesso estabelecer correlações entre macro-propriedades e parâmetros cinéticos. Correlações estas não evidentes na análise individual da influência das macro-propriedades nas reações de HDS. A complexidade composicional da carga e das reações de HDS, exige que ao se utilizarem as macro-propriedades e com agrupamento de todas as espécies químicas em apenas um único pseudo-componente, as informações de composição relevantes ao HDS sejam obtidas por um conjunto de macro-propriedades, sendo difícil que apenas uma consiga fornecer todas as

informações requeridas.

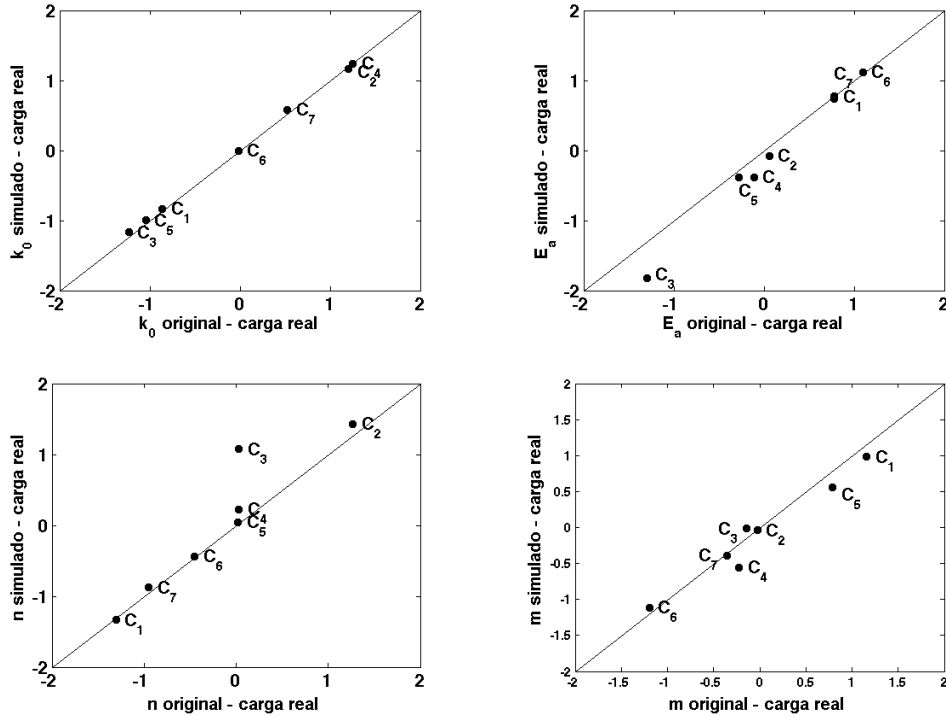


Figura 5.18: HDS - Desempenho do conjunto de redes RNA<sub>1</sub> na predição dos parâmetros cinéticos para as cargas reais.

A simulação das reações de HDS para a carga de validação C<sub>2</sub>, com os parâmetros cinéticos preditos pelo conjunto de redes RNA<sub>1</sub> está na Figura 5.19. A boa aderência dos enxofres residuais calculados com os experimentais mostra que as quatro redes independentes dos parâmetros cinéticos estabeleceram corretamente a correlação entre os parâmetros.

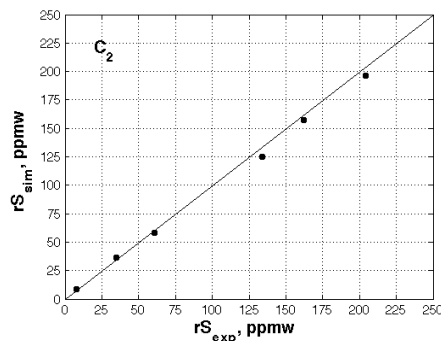


Figura 5.19: HDS - Enxofre residuais calculados com o conjunto de redes RNA<sub>1</sub> para carga de validação C<sub>2</sub>

### 5.3.2 - Redes neurais - conjunto de redes RNA<sub>2</sub>

O conjunto de redes RNA<sub>2</sub> possui um número de neurônios na camada escondida, superior ao das redes do conjunto RNA<sub>1</sub>. A rede do parâmetro k<sub>0</sub> possui trinta neurônios, as redes dos parâmetros Ea e m possuem cada uma quinze neurônios e a rede do parâmetro n possui dez neurônios.

A Tabela 5.21 mostra que analogamente às redes do conjunto RNA<sub>1</sub>, um número reduzido de apresentações foram necessários para treinamento. A rede do parâmetro m foi a única a apresentar erro do conjunto de teste superior ao conjunto de treinamento, as outras apresentam erros para ambos os conjuntos semelhantes, garantindo que não houve sobre-ajuste.

**Tabela 5.21:** HDS - Características da rede e do treinamento das redes do conjunto RNA<sub>2</sub>.

	k <sub>0</sub>	Ea	n	m
Número de neurônios na camada oculta	30	15	10	15
Número de épocas	5	7	5	7
Erro do conjunto de treinamento	0,088	0,136	0,224	0,396
Erro do conjunto de teste	0,087	0,125	0,214	0,463
Erro do conjunto de validação	0,191	0,219	0,610	0,509

A evolução dos erros dos três conjuntos de dados para todas as épocas realizadas durante o treinamento, incluindo as seis épocas após o ponto ótimo, está na Figura 5.20. A maior parte das informações foi extraída nas quatro primeiras épocas. A elevação do erro do conjunto de teste é suave, não sendo perceptível devido à escala do gráfico.



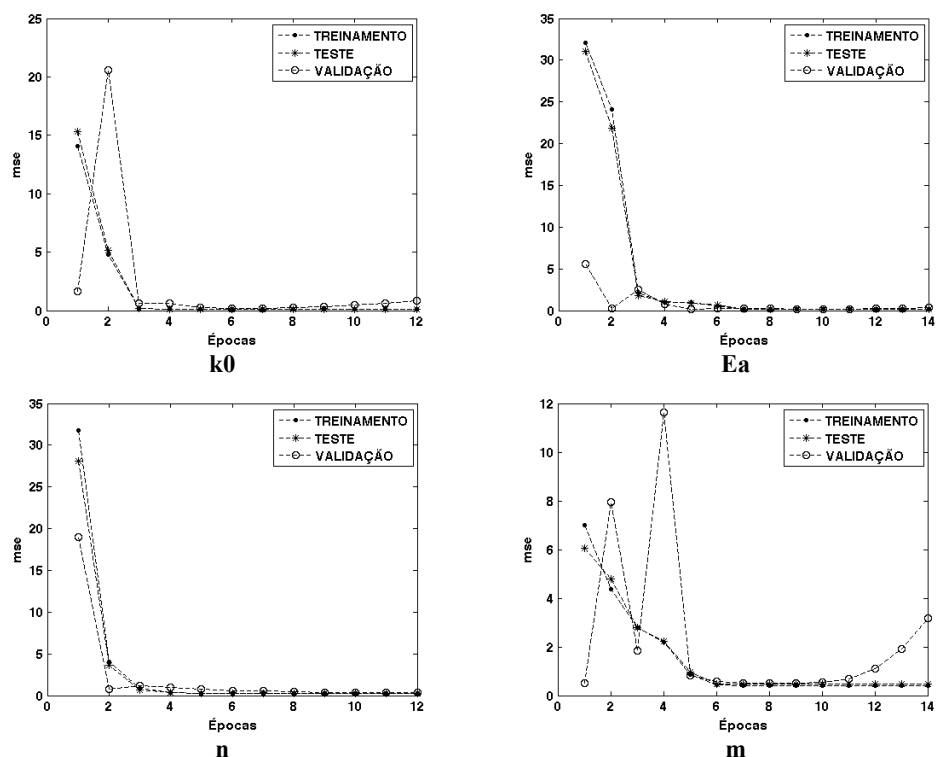


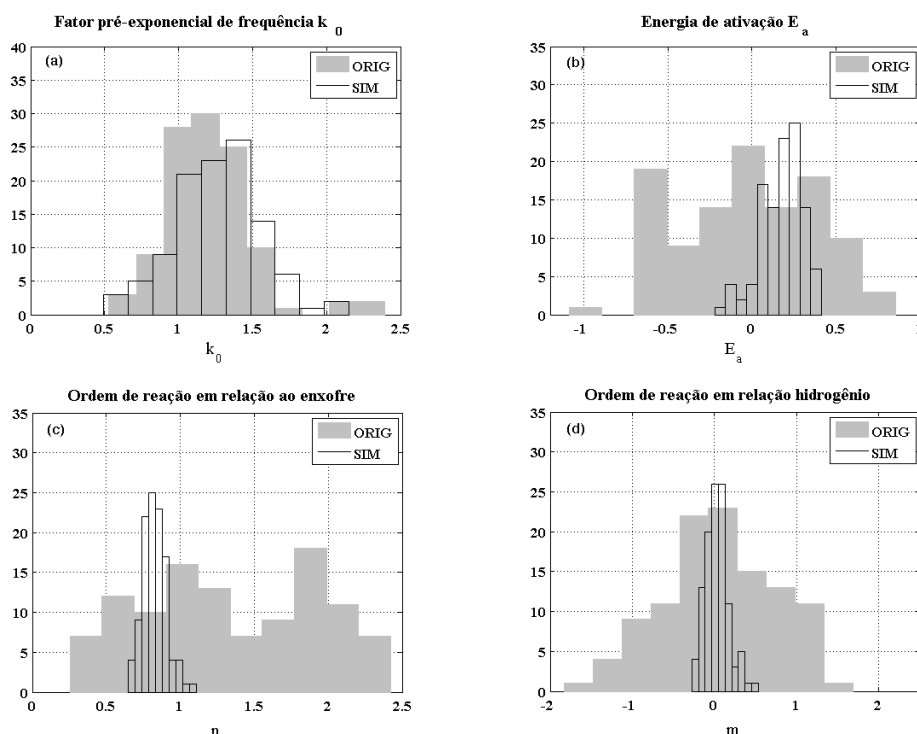
Figura 5.20: HDS - Evolução do erro de treinamento para as quatro redes do conjunto RNA<sub>2</sub>.

A Figura 5.21 mostra o desempenho do conjunto de redes RNA<sub>2</sub>, na predição das distribuições originais dos quatro parâmetros cinéticos. As redes conseguem simular com maior precisão as variâncias das distribuições originais, principalmente a rede do parâmetro  $k_0$ , do que as redes RNA<sub>1</sub>. Uma arquitetura com maior número de neurônios confere à rede a capacidade de identificar as perturbações impostas nas variáveis de entrada com maior eficiência.

As médias das predições ficaram próximas às das distribuições originais para os parâmetros  $k_0$  e  $m$ , mostrando, mais uma vez, que os critérios de ampliação do banco de dados também foi adequado para redes com maior número de neurônios na camada oculta, com o maior peso atribuído à vizinhança do ponto real sendo reconhecido pela rede. As redes dos parâmetros  $E_a$  e  $n$  apresentam deslocamentos da média para valores superiores e inferiores aos originais, respectivamente. Porém, isto não determina que os parâmetros cinéticos simulados não conseguiriam descrever as reações de HDS. Como mencionado na análise do conjunto de redes RNA<sub>1</sub>, todos os parâmetros pertencentes ao intervalo da distribuição têm potencial para simular o HDS de maneira adequada, uma vez que a seleção foi feita fundamentada neste critério. Entretanto, é preciso que as quatro redes independentes

mantenham a correlação existente entre os parâmetros cinéticos. Assim, a validação das redes pertencentes a um conjunto é feita simulando as reações de HDS com os parâmetros cinéticos preditos pelas quatro redes.

A simulação de forma mais precisa da variância dos dados originais não foi observada para algumas cargas dos conjuntos de teste e treinamento como pode ser constatado pela Figura 5.22, mas a sua maioria tem valores dos parâmetros cinéticos com maior variabilidade do que apresentada no conjunto de redes RNA<sub>1</sub>. A rede do parâmetro  $n$  foi a que menos identificou as perturbações na entrada em comparação às outras redes do conjunto RNA<sub>2</sub>. De fato, esta rede sofreu o menor acréscimo do número de neurônios, o que limitou a capacidade da mesma de sentir variações na entrada.



**Figura 5.21:** HDS - Predições do conjunto de redes RNA<sub>2</sub> para a carga de validação C<sub>2</sub>. Histogramas em cinza dados originais e histogramas abertos os dados simulados.

A simulação de forma mais precisa da variância dos dados originais não foi observada para algumas cargas dos conjuntos de teste e treinamento como pode ser constatado pela Figura 5.22, mas a sua maioria tem valores dos parâmetros cinéticos com maior variabilidade do que apresentada no conjunto de redes RNA<sub>1</sub>. A rede do parâmetro  $n$  foi a que menos identificou as perturbações na entrada em comparação às outras redes do conjunto RNA<sub>2</sub>. De fato, esta rede sofreu o menor acréscimo do número de neurônios, o que limitou a

capacidade da mesma de sentir variações na entrada.

Redes com maior capacidade de detecção de perturbações na entrada podem ser interessantes em reações com cinéticas muito sensíveis a variações das condições operacionais. Principalmente em situações onde as perturbações alterem o comportamento cinético de forma a prejudicar a especificação do produto final. Redes sensíveis a variações na entrada podem ser uma ferramenta útil para controle estatístico de processos.

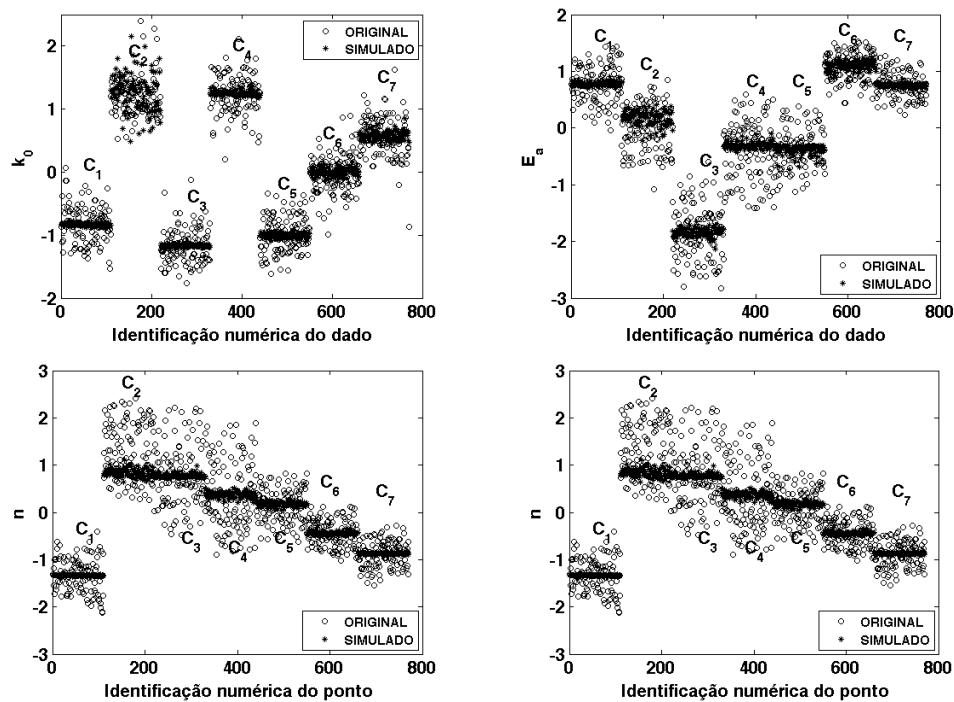


Figura 5.22: HDS - Desempenho do conjunto de redes RNA<sub>2</sub> na predição dos parâmetros cinéticos. (●) parâmetros simulados e (○) parâmetros originais.

As simulações dos parâmetros cinéticos das cargas reais estão na Figura 5.23. Em geral o comportamento observado para as redes do conjunto RNA<sub>2</sub> é similar ao observado para o conjunto RNA<sub>1</sub>, com melhor aderência para o parâmetro  $k_0$  e dificuldade na predição do parâmetro  $n$  para as cargas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> pelos motivos expostos anteriormente. Em relação à carga de validação C<sub>2</sub>, os parâmetros  $k_0$  e  $m$  foram estimados com boa precisão. Um desvio maior observa-se para os parâmetros  $E_a$  e  $n$ . O desvio do  $n$  foi necessário para manter a predição do enxofre residual adequada. Como a predição da  $E_a$  foi inferior à observada para o parâmetro real, a manutenção dos valores de  $k_0$ ,  $n$  e  $m$  próximos ao valor real, originou predições de enxofre residual menores do que o valor experimental. A atividade catalítica simulada estava superior à experimental. O deslocamento do parâmetro  $n$  para um valor

menor do que o real possibilitou ajustar a atividade catalítica para um valor próximo ao experimental, como é mostrado na Figura 5.24. Ressalta-se que a unidade da concentração de enxofre total, entrada do modelo pseudo-homogêneo (Equação 4.8), é  $\text{kmol}/\text{m}^3$ , isto é, é menor do que um (1). Se outra unidade fosse utilizada, como ppmw, a concentração de entrada fosse maior do que um (1), o efeito do aumento do parâmetro  $n$  seria o inverso, um aumento do  $n$  aumentaria a atividade catalítica.

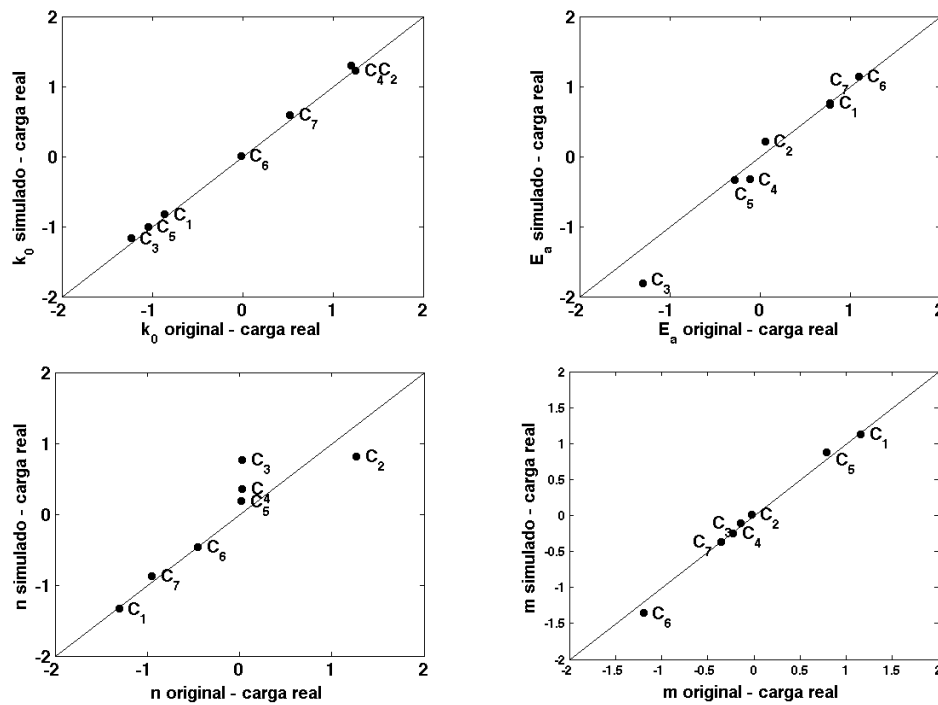


Figura 5.23: HDS - Desempenho do conjunto de redes  $\text{RNA}_2$  na predição dos parâmetros cinéticos para as cargas reais.

Esta situação também foi encontrada no conjunto de redes  $\text{RNA}_1$ , porém em menor grau. Nas redes  $\text{RNA}_1$  a predição do parâmetro  $E_a$  foi superior ao valor real, o parâmetro  $n$  sofreu um desvio para valores superiores ao real para manter a atividade catalítica simulada coerente com o observado experimentalmente. Torna-se evidente que a validação do conjunto de redes para simulação das reações de HDS só pode ser realizada através da análise da previsão dos enxofres residuais simulados.

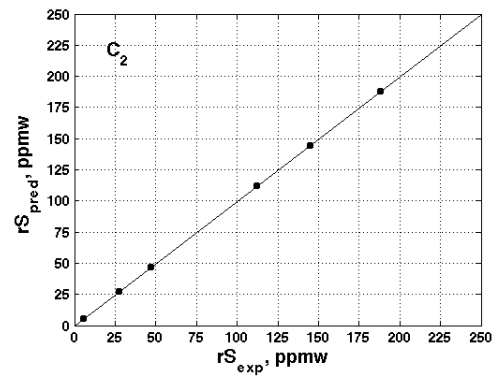


Figura 5.24: HDS - Enxofres residuais calculados com o conjunto de redes  $RNA_2$  para carga de validação  $C_2$

## 6 Conclusões e recomendações

A complexidade composicional das correntes de destilados médios e a dificuldade de caracterização das mesmas fazem com que a modelagem cinética das reações de HDT de cargas reais seja um desafio. Aliada a este fato, a escassez dos dados disponíveis, devido ao alto custo do levantamento experimental, faz com que modelos fenomenológicos, com inclusão de cinéticas complexas, efeitos de transferência de massa e calor, equilíbrio de fases sejam de difícil implementação, devido ao grande número de parâmetros a serem estimados ou, então demandam a utilização de correlações nem sempre adequadas às condições do processo de HDT. Assim, fez-se neste trabalho a opção por modelos pseudo-homogêneos com cinéticas simplificadas (lei de potências) para descrição das reações de HDS e HDN, utilizando um único pseudo-componente para representar o enxofre e outro para o nitrogênio.

A aderência dos modelos de HDS e HDN aos dados experimentais mostrou que é possível descrever ambas as reações com esta abordagem, sendo assim atingindo o primeiro objetivo desta tese. A precisão das simulações foi satisfatória até mesmo em regiões de altas conversões, que compõem a totalidade dos testes experimentais de HDS. Os diferentes comportamentos cinéticos das cargas foram comprovados pela impossibilidade de descrição das reações de HDS com apenas um conjunto único de parâmetros cinéticos. As cargas constituíram um universo representativo da reatividade, fato fundamental para identificação da correlação entre parâmetros cinéticos e macro-propriedades.

A qualidade da estimação dos parâmetros cinéticos, avaliada por seus intervalos de confiança e matrizes de correlação mostrou que existe incerteza considerável nos valores estimados, devido à escassez dos dados e à própria estrutura do modelo cinético, que inclui a equação de Arrhenius. Portanto, as regiões de confiança foram amplas e as correlações entre os parâmetros cinéticos das reações de HDS alta. Em relação ao HDN, a menor conversão permitiu que a qualidade dos parâmetros cinéticos estimados fosse muito maior do que a dos de HDS.

No caso do HDS, a variabilidade estatística permitiu a associação de diferentes conjuntos de parâmetros a uma mesma carga. O primeiro conjunto de parâmetros de HDS estimado para cada carga, considerando as 7 cargas, eram muito diferentes entre si. Tendo em vista as incertezas dos parâmetros, restringiu-se a região de busca e, então, um segundo

conjunto de parâmetros foi estimado. O segundo conjunto de parâmetros não levou à perda na qualidade de predição do enxofre residual, e a ordem de grandeza para o fator pré-exponencial ( $k_0$ ) para as sete cargas foi a mesma.

Não foi identificada correlação entre macro-propriedades isoladas e parâmetros cinéticos em nenhum dos dois conjuntos de parâmetros cinéticos das reações de HDS. Em relação à reação de HDN, nem mesmo com uma qualidade de estimação dos parâmetros cinéticos superior à encontrada para as reações de HDS, com intervalos de confiança estreitos e baixa correlação entre os parâmetros, foi possível identificar a influência isolada de uma macro-propriedade nos os parâmetros cinéticos.

A aplicação da técnica de redes neurais para identificar a correlação entre parâmetros cinéticos e macro-propriedades foi possível mediante o desenvolvimento e implementação de metodologia de ampliação do volume de dados. A metodologia se baseou nas variabilidades estatísticas das macro-propriedades e dos parâmetros cinéticos, estendendo a técnica de regularização de treinamento com ruídos nas variáveis de entrada a ampliação de dados de redes de aproximação funcional. A ampliação dos dados foi feita efetuando pequenas perturbações aleatórias nas macro-propriedades que caracterizam a carga, baseadas no erro experimental da medida, e associando essas "novas" cargas a novos conjuntos de parâmetros cinéticos, escolhidos aleatoriamente dentro da região de confiança não linear dos parâmetros cinéticos estimados para cada carga. A metodologia permite associar um grupo de cargas ampliado a um grupo consistente de parâmetros cinéticos, aumentando os dados disponíveis. Dois critérios são necessários para criação de dados ampliados consistentes: (1) todos os conjuntos de parâmetros devem descrever com qualidade a reação de HDS; (2) não descaracterizar as informações do banco de dados real. Aplicando esses critérios, as perturbações conferidas aos parâmetros cinéticos foram pequenas. O menor grau de confiança não-linear foi de 29,5% e o maior de 94,5%, para se obter qualidade de predição satisfatória. Limitaram-se as perturbações das macro-propriedades da carga à reprodutibilidade do método correspondente.

As macro-propriedades de caracterização da cargas foram sete: densidade 20/4; concentração de enxofre total, concentração de nitrogênio total, concentração de nitrogênio básico, viscosidade a 20°C, temperatura da curva de destilação simulada correspondente a 90% de fração vaporizada e concentração de aromáticos total. Apenas quatro foram submetidas a perturbações, são elas: a densidade 20/4, a concentração de nitrogênio básico, a viscosidade a 20°C e a temperatura da curva de destilação simulada correspondente a 90% de fração vaporizada.

A análise de componentes principais foi utilizada para pré-processamento das variáveis de entrada, devido à alta correlação entre elas; com isso a dimensão do problema foi reduzida de sete para quatro, mantendo 99,37% da variabilidade das informações. Foram construídas quatro redes independentes, cada uma para inferir valores de um determinado parâmetro cinético

A avaliação do desempenho das redes neurais incluiu a avaliação da capacidade da rede de prever a média e a variância da distribuição usada para treiná-la. Redes menos complexas, com número de neurônios na camada oculta entre cinco e dez, simulam a média com boa precisão, porém restringem consideravelmente a simulação da variância. A rede com tal arquitetura funcionou como um filtro das perturbações da entrada. Redes mais complexas, com número de neurônios intermediários entre dez e trinta, são capazes de descrever a média e se aproximam da variância da distribuição usada para treiná-las.

A definição final das quatro redes que adequadamente descrevem o HDS tem que ser feita através da análise do desempenho do conjunto de redes na simulação das reações HDS. Tanto as redes mais complexas como as menos complexas foram capazes de descrever o enxofre residual da carga de validação com precisão notável, inclusive em validações com base em uma das cargas não usada no treinamento das redes. Isso indica a eficiência do processo de ampliação dos dados. Além disso, foi comprovado que as macro-propriedades selecionadas trazem informações composicionais suficientes para discriminar as reatividades entre cargas.

Apesar das menores incertezas nos parâmetros das reações de HDN, existe o potencial da metodologia de ampliação de dados ser efetiva. As perturbações realizadas nos parâmetros cinéticos do HDS foram pequenas, desta forma mesmo as pequenas perturbações permitidas para o HDN poderão ser eficientes para criação dos dados ampliados.

O segundo conjunto de parâmetros cinéticos teve ordens de reação em relação ao enxofre e hidrogênio próximas para as sete cargas e, em alguns casos, a energia de ativação também foi aproximada. Uma abordagem que poderia simplificar a identificação da correlação entre a reatividade das macro-propriedades é a estimação de energia de ativação e ordens reação em relação a enxofre e hidrogênio idênticas para as sete cargas, ficando a diferença de comportamento cinético entre elas concentrada no fator pré-exponencial de frequência. Desta forma, apenas uma rede neural seria necessária para generalização do modelo.

A avaliação de um número menor de macro-propriedades seria capaz de discriminar as reatividades entre as cargas é interessante. Quando mais reduzido for o vetor de



caracterização composicional mais fácil a implementação do modelo em unidades operacionais.

Para reduzir as regiões de confiança dos parâmetros é necessário reavaliar o levantamento dos dados experimentais, mesmo com o alto custo de execução dos experimentos. As principais alterações que se recomendam são: (1) aumento do número de testes experimentais, abrangendo uma maior faixa operacional, visando trabalhar em menores conversões no caso de HDS e, (2) levantamento de dados separados para o HDN e HDS, para que se possa trabalhar nas condições ótimas para discriminação dos efeitos das variáveis operacionais (temperatura, pressão e LHSV) sobre as reações.

**Referências bibliográficas**

- [1] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP N°31, de 14.10.2009 - DOU 15.10.2009.
- [2] SARVI, A.; FOGELHOM, C. J.; ZEVENHOVEN, R. Emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 2. Influence of fuel type and operation model. **Fuel Processing Technology**, v.89, p.520-527, 2008.
- [3] GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond. **Atmospheric Environment**, v.43, p.23-36, 2009.
- [4] MARICQ, M. M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. **Journal of Aerosol Science**, v.3, p.1079–1118, 2007.
- [5] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/areas-tematicas/control-de-emissoes/programa-proconvepromot/>. Acesso em: 01/06/2011.
- [6] LELIVELD, R. G.; EIJSBOUTS, S. E. How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. **Catalysis Today**, v.130, p.183-189, 2008.
- [7] Perissé, J. B. **Evolução do refino de petróleo no Brasil**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- [8] AYE, M. M. S.; ZHANG, N. A novel methodology in transforming bulk properties of refining streams into molecular information. **Chemical Engineering Science**, v.69, p.6701-6716, 2005.
- [9] VON MUHLEN, C.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia bidimensional abrangente (GC X GC). **Química Nova**, v.29, p.765-775, 2006.
- [10] QUANN, R. J.; JAFFE, S. B. Building useful models of complex reactions systems in petroleum refining. **Chemical Engineering Science**, v.51, p.1615-1635, 1996.
- [11] ILIUTA, I., RING Z., LARACHI, F. Simulating simultaneous fines deposition under catalytic hydrodesulfurization in hydrotreating trickle beds – does bed plugging affect HDS performance? **Chemical Engineering Science**, v.61, p. 1321-1333, 2006.
- [12] FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. In: \_\_\_\_\_. **Chemical reactor analysis and design**. 2ª ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1990.
- [13] BHASKAR, M.; VALAVARASU, G.; BALARAMAN, K. S.; BALU, K. Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors

- sustaining hydrotreating reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.43, p.6654-6669, 2004.
- [14] BELLOS, G. D.; KALLINIKOS, L. E.; GOUNARIS, C. E.; PAPAYANNAKOS, N. G. Modelling of the performance of industrial HDS reactors using a hybrid neural network approach. **Chemical Engineering and Processing**, v.44, pp.505-515, 2005.
- [15] COTTA, R. M.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. A cape of HDT industrial reactor for middle distillates. **Computers and Chemical Engineering**, v.24, p.1731-1735, 2000.
- [18] BP Statistical Review of world energy, June 2010. Disponível em: <http://www.bp.com/sectionbodycopy.do?categoryId=9035798&contentId=7066618>. Acessado em: 01/05/2011.
- [19] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Balanço Energético Nacional 2010. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2010.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf)>. Acesso em: 14/04/2011.
- [20] LOIS, E.; KEATING, E. L.; GUPTA, A. K. Fuels. In: \_\_\_\_\_. **Encyclopedia of physical science and technology**. 3. ed. New York: John Wiley, 2002.
- [21] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP N°31, de 14.10.2009 - DOU 15.10.2009.
- [22] BARBEIRA, P. J. S.; JULIANO, V. F.; MILAGRES, A. C. C.; SANTOS, M. A. Determinação da cor de amostras de óleo diesel automotivo por espectrofotometria. In: 1º CONGRESSO BRASILEIRO EM P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2001, Natal. Resumos... Rio Grande do Norte: UFRN, 2001, p.118. Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/1/Artigos/LC/LC\\_030.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/1/Artigos/LC/LC_030.pdf)>. Acessado em: 14/05/2011.
- [23] BRASIL. Confederação Nacional do Transporte. Programa Nacional do Transporte. Despoluir: Programa Ambiental do Transporte. A qualidade do diesel no Brasil. Estudo Técnico, 2008.
- [24] Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/especifi.htm>>. Acessado em: 01/05/2011.
- [25] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP N°42, de 16.12.2009 - DOU 17.12.2009 -retificada DOU 14.1.2010.
- [26] CCPS/AIChE. Guidelines for Engineering Design for Safety Process. American Institute of Chemical Engineerings, New York, p.529, 1993.
- [27] LIAW, H. J.; TANG, C. L.; LAI, J. S. A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid. **Combustion and Flammable**, v.138, p.308-309, 2004.
- [28] PORTAL BR. Disponível em: <[www.br.com.br](http://www.br.com.br)>. Acessado em: 01/05/2011.

- [29] Disponível em: <<http://elmundodelamecanica.blogspot.com/2010/10/ciclo-del-diesel.html>>. Acessado em: 20/05/2011.
- [30] Disponível em: <<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/diesel/motor.htm>>. Acessado em: 01/06/2011.
- [31] AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D130: Corrosiveness to the copper from petroleum products by copper strip test**. 2010, 9 p.
- [32] ÁGUA NO DIESEL. Disponível em: <http://www.clubedodiesel.com.br/?p=624>. Acessado em: 20/05/2011.
- [33] STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v.153, p.1-68, 2010.
- [34] LIM, M. C. H.; AYOKO, G. A.; MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z. D.; JAYARATNE, E. R. The effects of fuel characteristics and engine operation conditions on the elemental composition of emissions from heavy duty diesel buses. **Fuel**, v.86, p. 1831-1839, 2007.
- [35] LIM, M. C. H.; AYOKO, G. A.; MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z. D.; JAYARATNE, E. R. Effects of fuel composition and engine operation conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of heavy-duty diesel buses. **Atmospheric Environmental**, v.39, p. 7839-7848, 2005.
- [36] NELSON, P. F. ; TIBBETT, A. R. ; DAY, S. J. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. **Atmospheric Environmental**, v.42, p.5291-5303, 2008.
- [37] THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
- [38] PACHECO, M. E. **Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotratamento em plantas piloto**. 2008. 349 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- [39] MEDEROS, F. S.; RODRIGUEZ, M. A.; ARCE, E. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. **Energy and Fuels**, v.17, p.936-945, 2006.
- [40] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução ANP N°42, de 16.12.2009 - DOU 17.12.2009
- [41] HERBERT, J.; SANTES, V.; CORTEZ, M. T.; ZÁRATE, R.; DÍAZ, L. Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed over NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst: Effect of hydrogen sulfide on the activity. **Catalysis Today**, v.108-109, p.559-563, 2005.
- [42] ABADIE, E. Craqueamento catalítico [Referência interna]. **Universidade Petrobras**, 1997.

- [43] LAZÁRO, W. Processo de coqueamento retardado [Referência interna]. **Universidade Petrobras**, 2003.
- [44] ANCHEYTA, J.; RODRIGUEZ, E.; SOTELO, D. S.; RIVERA, G. B.; NUNCIO, M. L. Hydrotreating of straight run oil-light cycle oil blends. **Applied Catalysis**, v.189, p.195-205, 1999.
- [45] COTTA, R. M. Curso básico de hidrorrefino [Referência interna]. **Universidade Petrobras**, 1997.
- [46] GOMES, J. R. **Projeto e montagem de reator piloto pseudo-adiabático com aplicação em processo de hidrorrefino**. 2007.152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- [47] FARAG, H. Kinetics analysis of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: approach solution to reaction network. **Energy & Fuels**, v.20, p.1815-1821, 2006.
- [48] BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, v.82, p.607-631, 2003.
- [49] HOULLA, M.; BRODERICK, D. H., SAPRE, A. V.; DE BEER, V. H. J.; GATES, B. C.; KWART, H. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v.61, p.523-527, 1980.
- [50] PRINS, R.; EGORAVA, M. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6 methyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v.225, p.417-427, 2004.
- [51] ANDARI, M. K.; ABU-SEEDO, F.; STANISLAUS, A.; QABAZRD, H. M. Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oils. **Fuel**, v.75, n.14, p.1664-1670, 1996.
- [52] LANDAU, M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. **Catalysis Today**, v.36, p. 393-429.
- [53] GATES, B. C., TOPSOE, H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4-dimethyldibenzothiophene. **Polyhedron**, v.16, p.3213-3217, 1997.
- [54] VAN LOOIJ, F.; VAN DER LAAN, P.; STORK, W. H. J.; DICAMILLO, D. J.; SWAIN, J. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, v.170, p.1-12, 1998.
- [55] BRUNET, S.; RABARIHOELA-RAKOTOVOA, V., DIEHL, F. Deep HDS of diesel fuel: inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6-dimethyldibenzothiophene over a NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catal. Lett.**, v.129, p.50-60, 2009.

- [56] GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.30, n.9, p.2021-2058, 1991.
- [57] LAREDO, G. C.; DE LOS REYES, A.; CANO, J. L.; CASTILLO, J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v.207, p.103-112, 2001
- [58] JIMENEZ, F.; KAFAROV, V.; NUNEZ, M. Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils: Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions. **Chemical Engineering Journal**, v.134, p.200-208. 2007.
- [59] FROMENT, G.; DEPAUW, G.; VANRYSSELBERGHE, V. Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.33, pp.2975-2988, 1994.
- [60] AVRAAM, D. G.; VASALOS, I. A. HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks. **Catalysis Today**, v.79-80, pp.275-283, 2003.
- [61] LECREANY, E.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo: Activity and reaction scheme. **Catalysis Today**, v.39, p.13-20, 1997.
- [62] KATZER, J. R.; SIVASUBRAMANIAN, R. Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation. **Catal.Rev.-Sci.Eng**, v.20, p.155-208, 1979.
- [63] NELSON, N.; LEVY, R.B. The organic chemistry of hydrodenitrogenation. **Journal of Catalysis**, v.58, p.485-488, 1979.
- [64] STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H.; KOSOWER, E. M. **Introduction to organic chemistry**. 4 ed. Nova York, Macmillan Publishing Company, 1992.
- [65] KASZTELAN, S.; DES COURIERES, T.; BREYSSE, M. Hydrodenitrogenation of petroleum distillates: industrial aspects. **Catalyst Today**, v.10, p.433-445, 1991.
- [66] BRODERICK, D. H.; GATES, B.C. Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub> gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reactions kinetics. **AIChEJ**, v.27, p.663-673, 1981.
- [67] BREYSSE, B.; FURIMSKY, E.; KASZTELAN, S.; LACROIX, M.; PEROT, G. Hydrogen Activation by transition metal sulfides. **Catalysis Reviews**, v.44, p.651-735, 2002.
- [68] FURIMSKY, E. Hydrodenitrogenation of Petroleum. **Catalysis Reviews**, v.47, p.297-489, 2005.
- [69] YANG, M. H.; GRANGE, P.; DELMON, B. Secondary effect of hydrogen sulfide on HDN reaction. **Applied Catalysis A: General**, v.154, p.L7-L15, 1997.

- [70] PEROT, G. The reactions involved in hydrodenitrogenation. **Catalysis Today**, v.10, p. 447-472, 1991.
- [71] MACHIDA, M.; SAKAO, Y.; ONO, S. Kinetics of individual and simultaneous hydrogenations of aniline and pyridine. **Applied Catalysis A: General**, v.201, p.115-120, 2000.
- [72] BELATO, D. A.; ODDONE, M. R. R.; COTTA, R. M. The use of hydrocracking process to produce high quality diesel oil from Brazil's high nitrogen feedstocks. In: SONG, C.; HSU, C. S.; MOCHIDA, I. **Chemistry of diesel**. New York: Taylor & Francis, 2000. 107-122.
- [73] MARROQUÍN, G.; ANCHEYTA, J.; DIAZ, J. A. I. On the effect of reactions conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst. **Catalysts Today**, v.98, p.75-81, 2004.
- [74] TEXIER, S.; BERHAULT, G.; PEROT, G.; DIEHL, F. Activation of alumina supported hydrotreating catalysts by organosulfides or H<sub>2</sub>S: Effect of the H<sub>2</sub>S partial pressure used during activation process. **Applied Catalysis A: General**, v.293, p.105-119, 2005.
- [75] EUZEN, P.; RAYBAUD, P.; KROKIDIS, X.; TOULHAOT, H.; LE LOARER, J. L.; JOLIVET, J. P.; FRIDEFOND, C. Handbook of porous solids. F.Schuth, K.S. Sing, J.Weitkamp (Eds). v.3, 2002.
- [76] BREYSSE, M.; AFANASIEV, P.; GEANTET, C.; VRINAT, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v.86, p.5-16, 2003.
- [77] JI, Y.; AFANASIEV, P.; VRINAT, M.; LI, W.; LI, C. Promoting effects in hydrogenation and hydrodesulfurization reaction on the zirconia and titania supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.257, p.157-164, 2004.
- [78] COOPER, B. H.; DONNIS, B. B. L. Aromatic saturation of distillates: an overview. **Applied Catalysis A: General**, v.137, p.202-223, 1996.
- [79] NEUROCK, M. A computacional chemical reactions engineering analysis of complex heavy hydrocarbon reactions systems. Ph.D. University of Delaware, 1992.
- [80] ECKERT, E.; VANEK, T. New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in modelling of separation processes. **Computers and Chemical Engineering**, v.30, p.343-356, 2005.
- [81] LIGURAS, D. K.; ALLEN, D. T. Interfacing structural characterizations and kinetic models: a case study using FCC. In: **Engineering Foundation Conference on Chemical Reaction Engineering**, 1987, Santa Barbara, California.
- [82] AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D5453: Determination of total sulfur, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence**. 2008, 10 p.
- [83] AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D5762: Nitrogen in petroleum and petroleum products by boat-inlet chemiluminescence**. 2009, 7 p.

- [84] EDMISTER, W. Improvement integral technique for petroleum distillation calculations. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.47, n. 9, p.1685, 1955
- [85] KATZ, M. G.; LEE, B. I. Vapor pressure and vaporization of petroleum fractions. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.25, n.17, p.1373, 1933.
- [86] HARIU, O. H.; SAGE, R. C. Crude split figured by computers. **Hydrocarbon Processing**, v.48, n.4, p.143, 1969.
- [87] NIGAM, A.; KLEIN, M. A mechanism-oriented lumping strategy or heavy hydrocarbon pyrolysis: imposition of quantitative structure-reactivity relationships for pure components. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.32, p.1297-1303, 1993.
- [88] ARIS, R. Continuous Lumping of nonlinear chemical kinetics. **Chem. Eng. Process**, v.26, p.63-69, 1989.
- [89] HUDEBINE, D.; VERSTRAETE, J. J. Molecular reconstruction of LCO gasoils from overall petroleum analyses. **Chemical Engineering Science**, v.59, p.4755 – 4763, 2004.
- [90] SIE, S. T.; KRISHNA. Process development and scale-up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed process. **Reviews in Chemical Engineering**, v.14, p.203-252, 1998.
- [91] TSAMATSOULIS, D.; PAPAYANNAKOS, N. Investigation of intrinsic hydrodesulphurization kinetics of a VGO in a trickle bed reactor with backmixing effects. **Chemical Engineering Science**, v.53, p.3449-3458, 1998.
- [92] FUNK, G. A.; HAROLD, M. P.; NG, K. M. Novel model for reaction in trickle beds with flow maldistribution, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.29, 738-748, 1990.
- [93] WIND, M.; PLANTEGA, F. L.; HEINERMAN, J. J. L.; FREE, H. W. H. Upflow versus downflow testing of hydrotreating catalysis. **Applied Catalysis**, v.43, p.239-252, 1998.
- [94] PAPAYANNAKOS, N.; BELLOS, G. D.; STEFANIDIS, G. D. An improved weighted averaged reactor temperature estimation for simulation of adiabatic industrial hydrotreaters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p.1762-1775, 2005.
- [95] KORSTEN, H.; HOFFMAN, U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. **AIChEJ**, v.42, p.1350-1360, 1996.
- [96] CHOWDHURY, R.; PEDERNERA, E.; REIMERT, R. Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel. **AIChE Journal**, v.48, p.126-135, 2002.
- [97] MEDEROS, F. S.; RODRIGUEZ, M. A.; ARCE, E. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. **Energy and Fuels**, v.17, p.936-945, 2006.
- [98] AL-DAHAN, M.; GUO, M. A sequential approach to modeling catalytic of hydrotreating reactions in packed-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v.59, p.2023-2037, 2004.



- [99] ANCHEYTA-JUÁREZ, J.; AGUILAR-RODRÍGUEZ, E.; SALAZAR-SOTELO, D.; BETANCOURT-RIVERA, G.; LEIVA-NUNCIO, M. Hydrotreating of straight run gas oil - light cycle oil blends. **Applied Catalysis A: General**, v.180, pp.195-205, 1999.
- [100] HO, T. C.; ARIS, R. On apparent second-order kinetics. **AIChEJ**, v.33, p.1050-1051, 1987.
- [101] ANCHEYTA, J.; ANGELES, M. J.; MACÍAS, M. J.; MARROQUÍN, G.; MORALES, R. Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstock. **Energy & Fuels**, v.16, pp.189-193, 2002.
- [102] BELLOS, G. D.; KALLINIKOS, L. E.; GOUNARIS, C. E.; PAPAYANNAKOS, N. G. Modelling of the performance of industrial HDS reactors using a hybrid neural network approach. **Chemical Engineering and Processing**, v.44, pp.505-515, 2005.
- [103] LIU, Y. A.; BAUGHMAN, D. R. In: **Neural neural networks in bioprocessing and chemical engineering**. 1. ed. Virginia: Academic Press, 1995.
- [104] HAYKIN, S. In: \_\_\_\_\_. **Neural networks: a comprehensive foundation**. 2.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [105] CYBENKO, G. Approximation by superpositions of a sigmoidal function. **Mathematics of Control, Signals and Systems**, v.2, p.303-314.
- [106] FUNAHASHI, K. On the approximate realization of continuous mapping by neural networks. **Neural Networks**, v.2, p.183-192, 1989.
- [107] Disponível em: <http://www.eps.ufsc.br/disserta96/mueller/cap4/cap4.html>. Acessado em: 01/06/2011.
- [108] RUMELHART, D. E.; HINTON, G. E.; WILLIAMS, R. J. Learning internal representations by error propagations. **Parallel Distributed Processing Explorations the Microstructure of cognition**, Cambridge: MIT Press, 1986. 318-362.
- [109] MINSK, M.; PAPERT, S. **Perceptrons**. Cambridge: MIT Press, 1969..
- [110] Siestma, J.; Dow, R. J. F. Creating artificial neural networks that generalizes. **Neural Networks**, v.4, p.67-79, 1991.
- [111] FERREIRA, V.H. **Técnicas de regularização de modelos neurais aplicadas à previsão de carga a curto prazo**. 2005. 214 f. Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Departamento de Engenharia Elétrica, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005
- [112] REED, R.; MARKS II, R. J.; OH, S. Similaritie of error regularization, sigmoid gain scaling, target smoothing, and training with jitter, **IEEE Transactions on Neural Networks**, v.6, p. 529-538,1995.

- [113] MATSUOKA, K. Noise injection into inputs in back-propagation learning. *IEEE Transactions on systems, man, and cybernetics*. v.22, p.436-440, 1992.
- [114] HOLMSTROM, L; KOISTINEN, P. Using additive noise in back-propagation training. **IEEE Transactions on Neural Networks**, v.3, p.38, 1992.
- [115] BISHOP, C.M. Training with Noise is Equivalent to Tikhonov Regularization. **Neural Computation**, v.7, p.108-116, 1995.
- [116] TSEN, A.Y.; JANG, S.S.; WONG, D.S.H. Predictive control of quality in batch polymerization using hybrid ANN models. **AIChE Journal**, v.42, p.455-465, 1996.
- [117] MILANIC, S.; STRMCNIK, S.; ŠEL, D., HVALA, N., KARBA, R. Incorporating prior knowledge into artificial neural networks: an industrial case study. **Neurocomputing**, v.62, p.131-151, 2004.
- [118] BROWN, W. N.; GEDEON, T. D.; GROVES, D. I. Use of noise to augment training data: a neural network method of mineral-potential mapping in regions of limited known deposit examples. **Natural Resources Research**, v.12, 141-152.
- [119] LUKEC, I.; SERTIC-BIONDA, K.; LUKEC, D. Prediction of sulphur content in the hydrotreatment process. **Fuel Processing Technology**, v.89, pp. 292-300, 2008.
- [120] ARCE-MEDINA, E.; PAZ-PAREDES, J. I. Artificial neural network modeling techniques applied to the hydrodesulfurization. **Mathematical an Computer Modelling**, v.49, pp.207-214, 2009.
- [121] SALVATORE, L.; DE SOUZA Jr., M. B.; CAMPOS, M. C. M. M. Design and implementation of a neural network based soft sensor to infer sulfur content in a Brazilian diesel hydrotreating unit. **Chemical Engineering Transactions**, v.17, p. 1389-1394, 2009.
- [122] WANG, W.; ZHANG, Q.; DING, L.; ZHENG, Y. Simulation of hydrodesulfurization using artificial neural network. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.88, p. 801-807, 2010.
- [123] HO, T. C.; Markley, G. E.; Property-reactivity correlation for hydrodesulfurization of prehydrotreated distillates. **Applied Catalysis A: General**, v.267, pp. 245-250, 2004.
- [124] AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D4052: Density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter**. 2009, 8 p.
- [125] AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D2887: boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography**. 2004, 15 p.
- [126] AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D445:kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)**. 2009, 10 p.

- [127] AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIAL (ASTM). **ASTM D5186: Determination of the aromatic content and polynuclear aromatic content of diesel fuels and aviation turbine fuels by supercritical fluid chromatography**. 2003, 6 p.
- [128] RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 1a. ed. Campinas: Casa do Pão, 2005.
- [129] BELATO, D. A. S.; GILBERT, W. R. Atualização do programa de balanço da área de hidrorrefino. Comunicação técnica 02/01 [Referência interna], 2001.
- [130] SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. 6 ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math., 2004.
- [131] NIEDERBERG, J.; ZECH, I. A.; SILVA, J. A.; MIZUTANI, F. T.; AIRES, J. S. S. Petrox – Petrobras' process simulator. **2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering**, 2005.
- [132] SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. Optimum reference temperature for re-parameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, v.62, p.2750-2764, 2007.
- [133] Hill Jr, C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. New York: John Wiley, 1977.
- [134] Himmelblau, D. M. **Process Analysis by Statistical Methods**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1970.
- [135]SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. **Análise de dados experimentais I**. Rio de Janeiro: e-papers, 2007.
- [136] NELLES, O. **Nonlinear System Identification**. Berlin: Springer-Verlag, 2001
- [137] CORANA, A.; MARCHESI, M.; MARTINI, C.; RIDELLA, S. Minimizing multimodal functions of continuous variables with “simulated annealing” algorithm. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v.13, p.262-280, 1987.
- [138] GOFFE, W. L.; FERRIER, G. D.; ROGERS, J. Global optimization of statistical functions with simulated annealing. **Journal of Econometrics**, v.60, p.65-99, 1992.
- [139] KIRKPATRICK, S.; GELLAT Jr, C. D., VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. **Science**, v.220, p.671-680, 1983.
- [140] MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters. **J. Soc. Indust. Appl. Math.**, v.11, 431-441, 1963.
- [141] MONTERA L, HORTA ACL, ZANGIROLAMI TC, NICOLETTI MC, CARMO TS, GONÇALVES, VM. A Heuristic search for optimal parameters values of three biokinetic growth models for describing batch cultivations of *streptococcus pneumoniae* in bioreactors. **Lecture Notes in Computer Science**, v.5027, p.359-368, 2008.

[142] EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. **Optimization of chemical processes**. New York: McGraw-Hill, 1988.

[143] PINTO, G. A. **Biorefinaria de soro de queijo: engenharia de bioprocessos e sistemas aplicada à transformação de um resíduo poluente em produtos com valor agregados**. 2008. 264 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[144] PASQUALI, L. **Psicometria: teoria dos testes na psicologia e na educação**. Petrópolis, 1a. ed., 2003.

**ANEXO I**  
**MACRO-PROPRIEDADES DAS CARGAS**

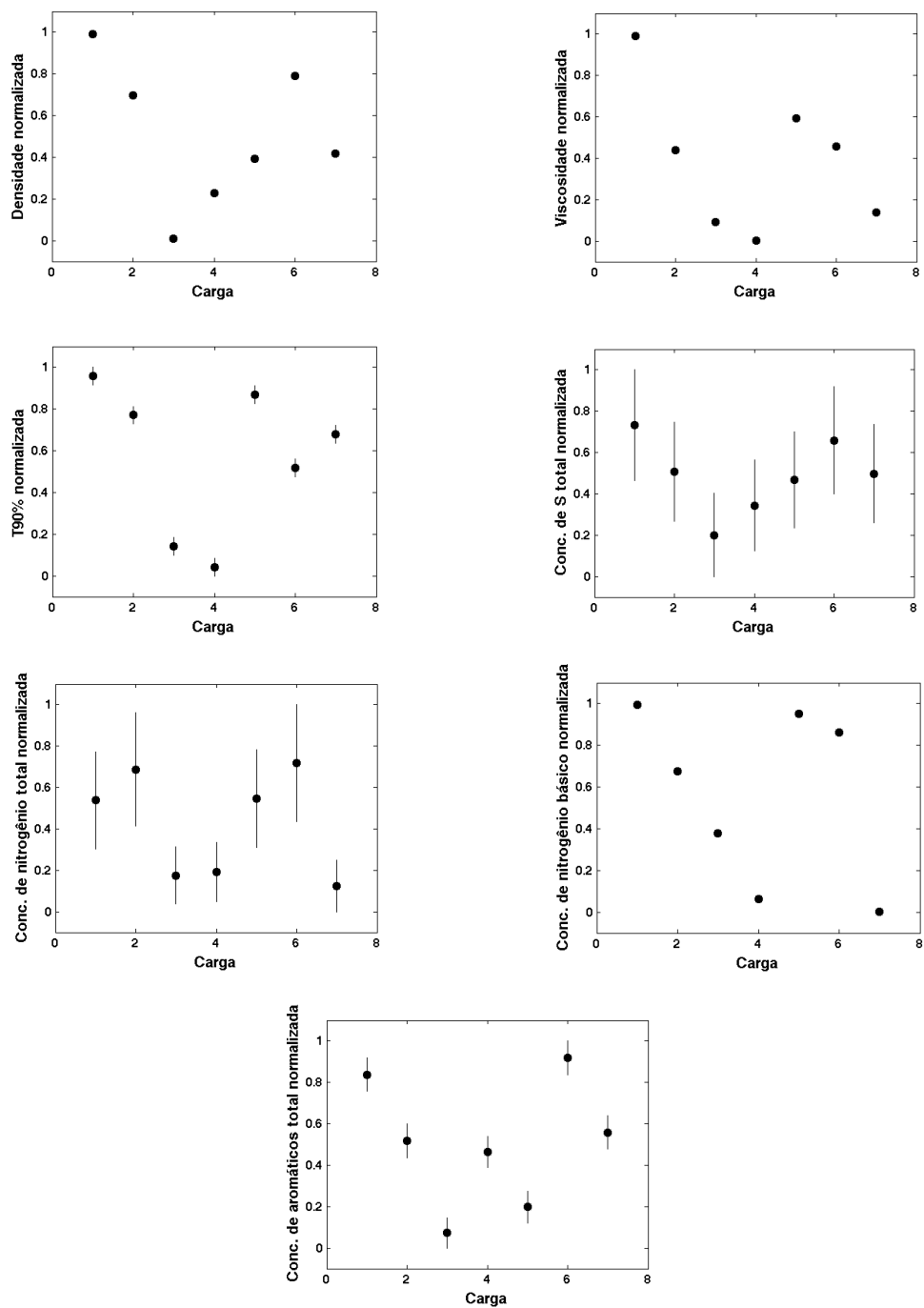
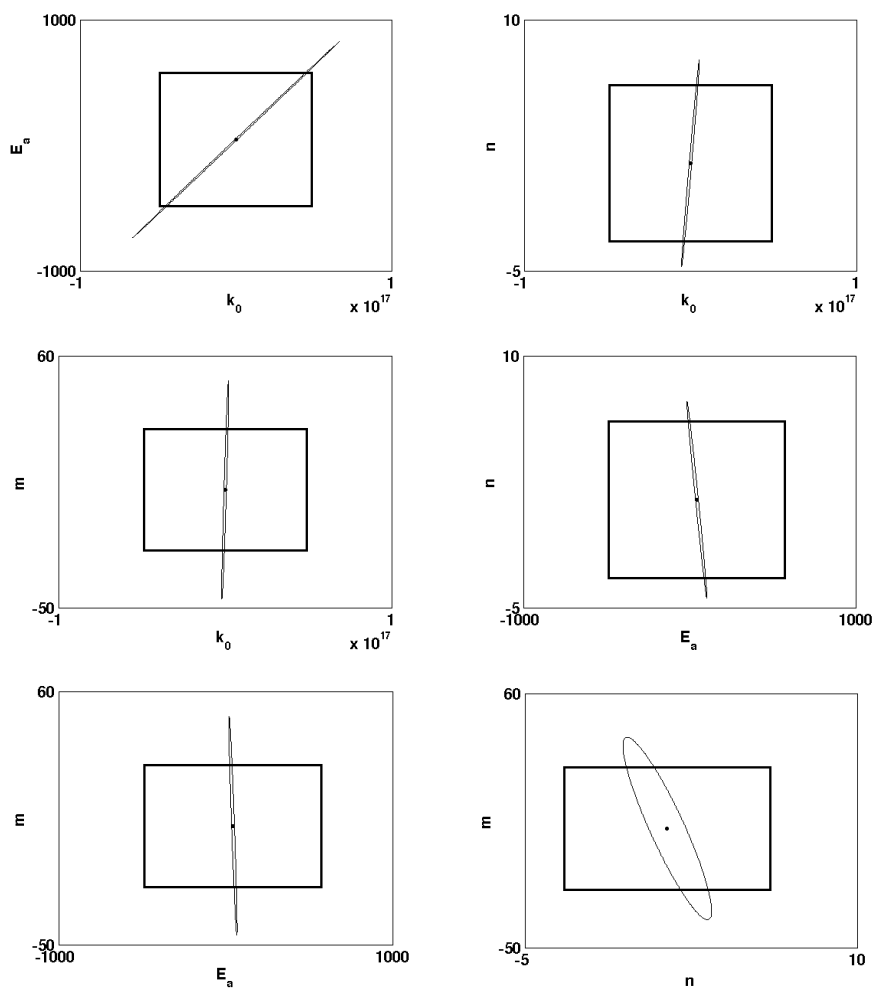


Figura A1: Propriedades físico-químicas das cargas

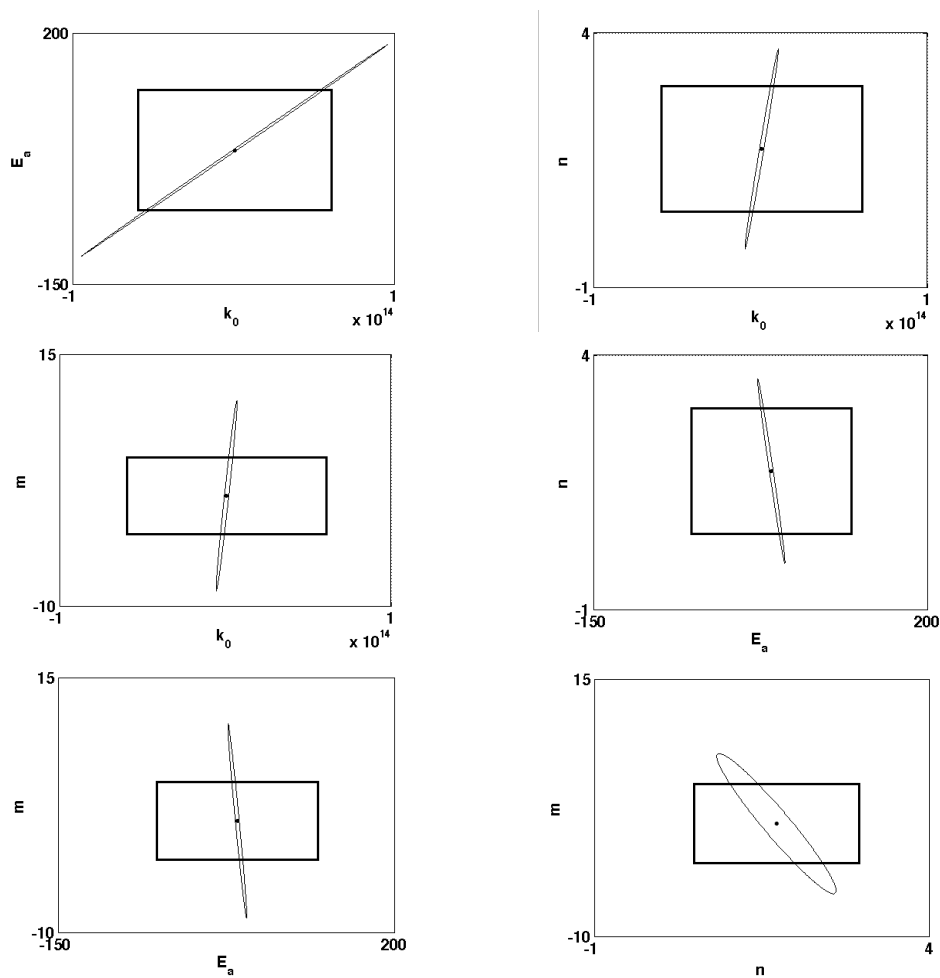
**ANEXO II**

**HDS - PRIMEIRO CONJUNTO DE PARÂMETROS  
CINÉTICOS**

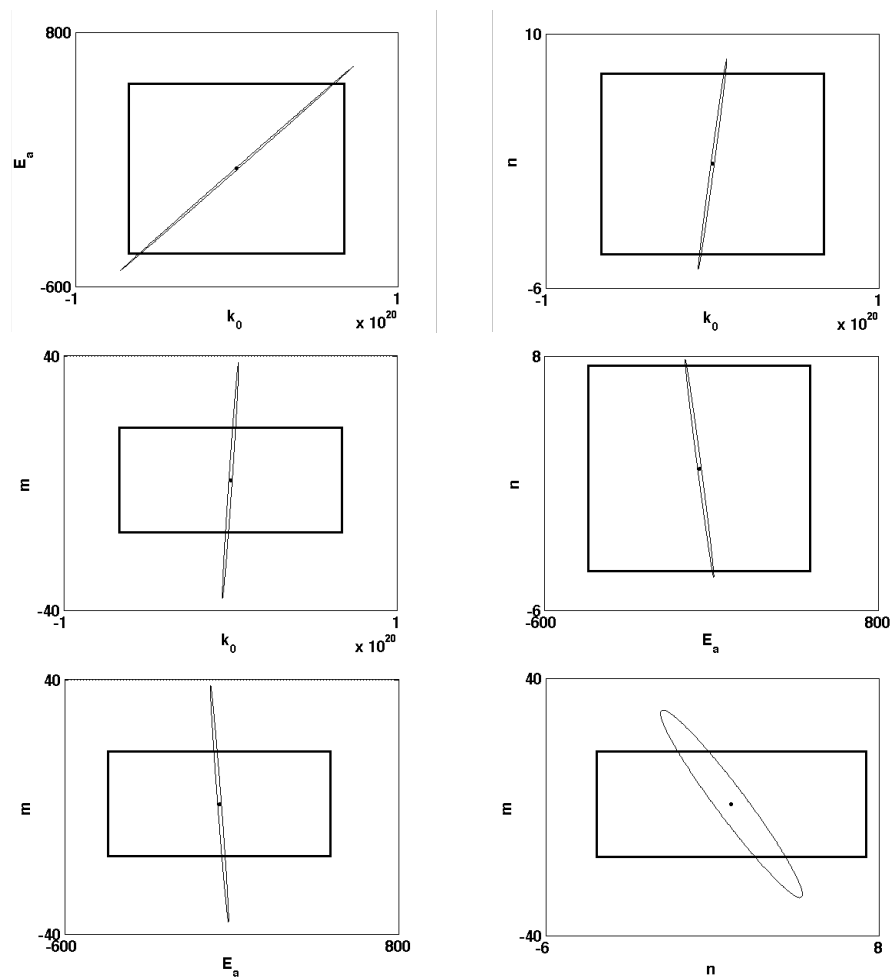


**Figura AII.1:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga  $C_1$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .

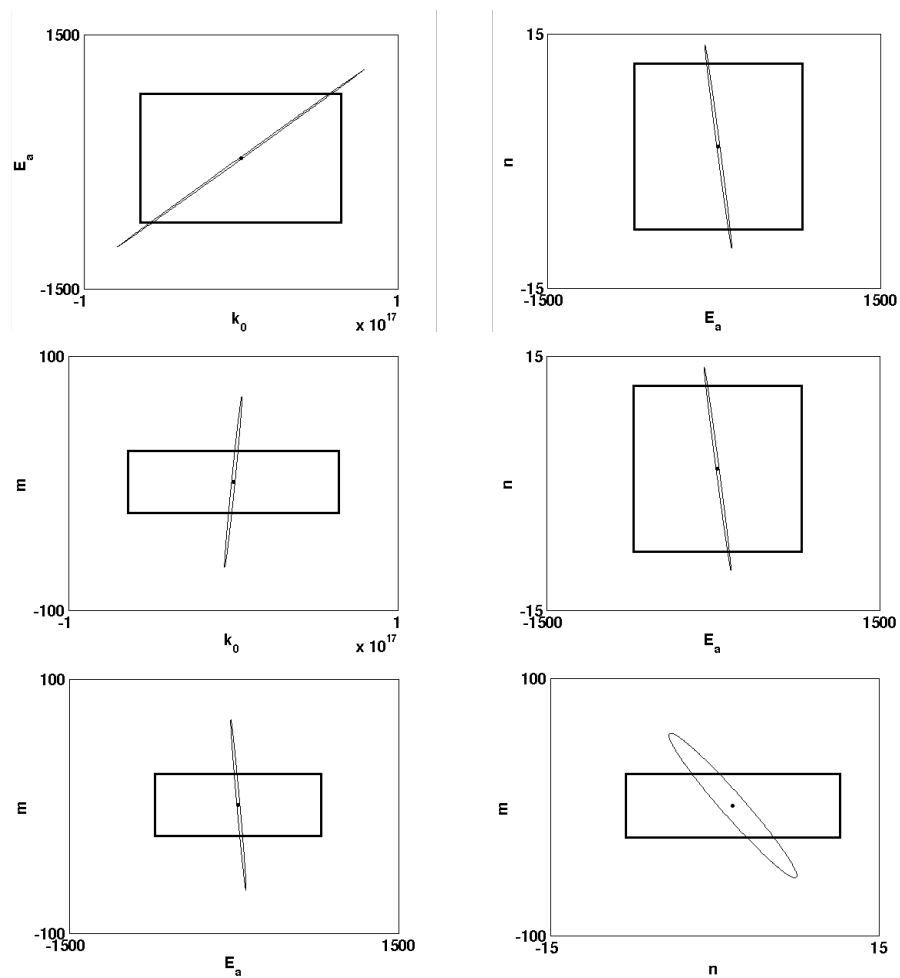




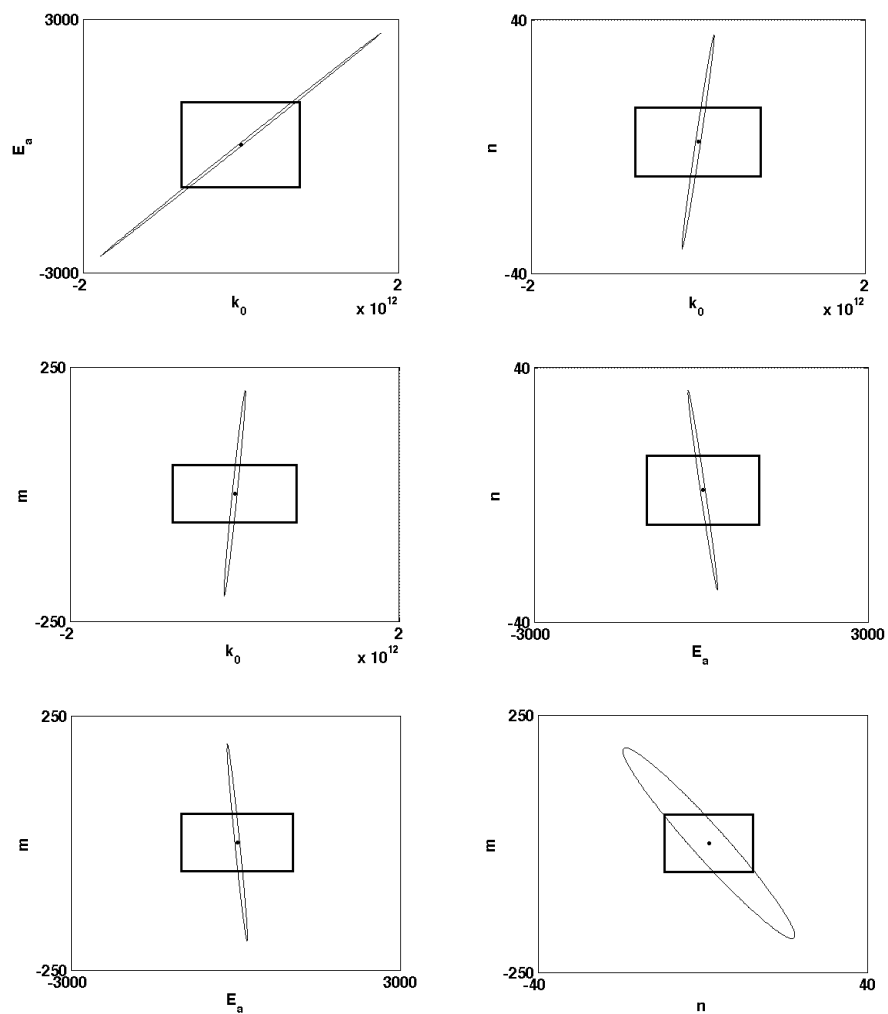
**Figura AII.2:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga  $C_2$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



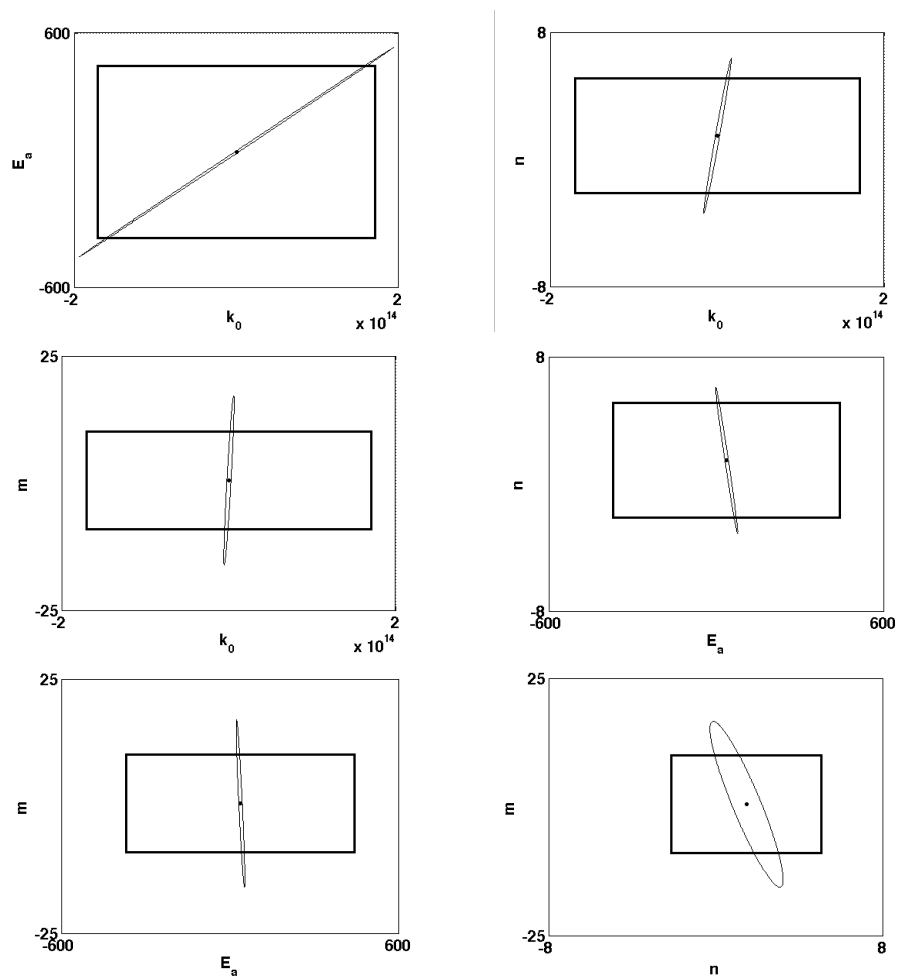
**Figura AII.3:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga  $C_3$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



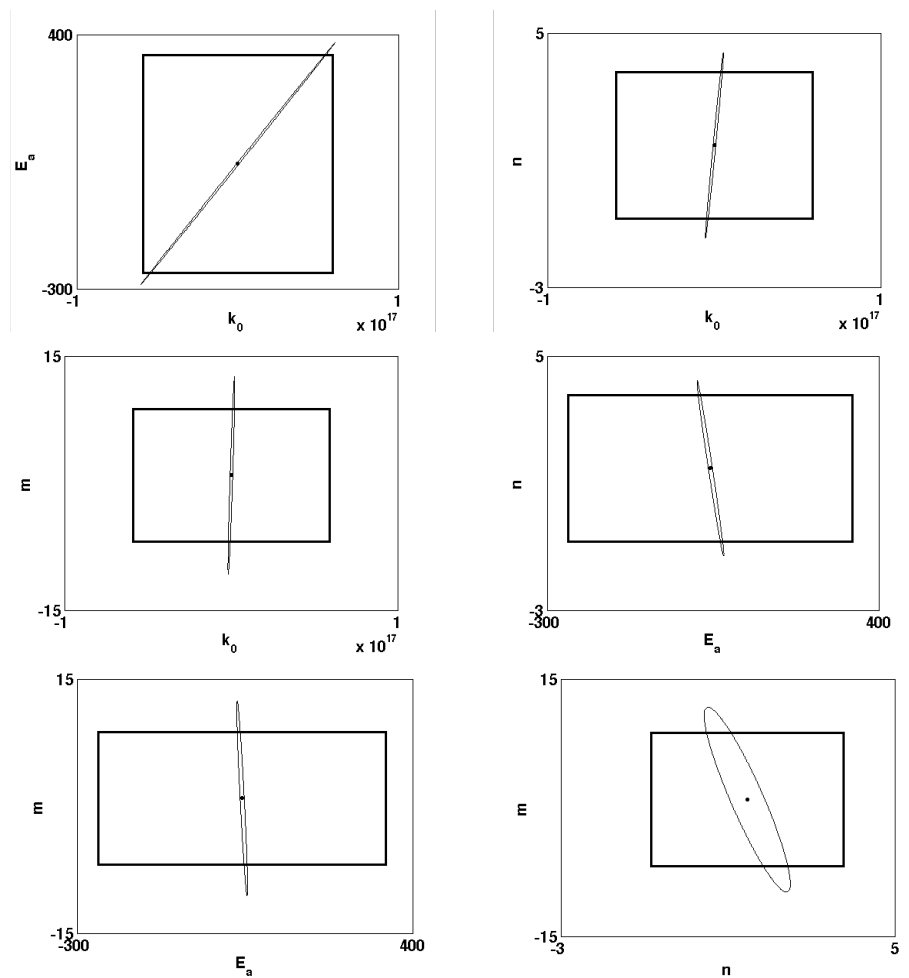
**Figura AII.4:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga  $C_4$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



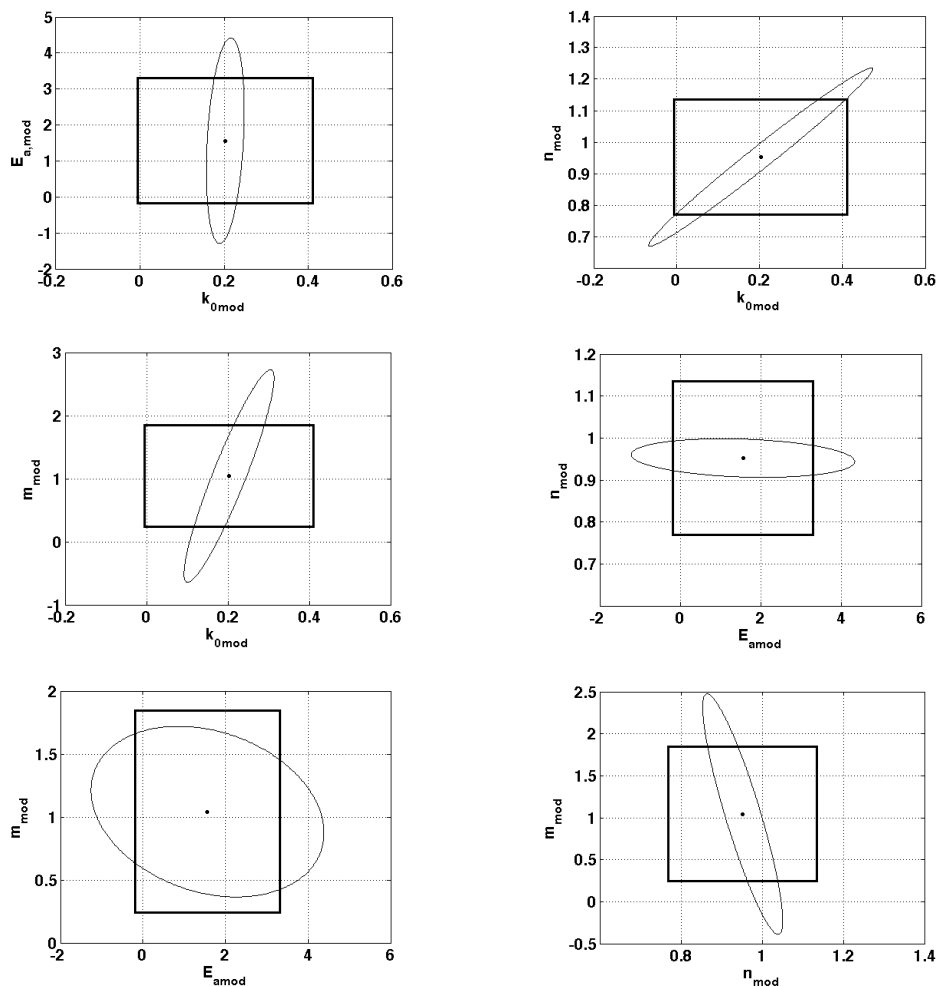
**Figura AII.5:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga  $C_5$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



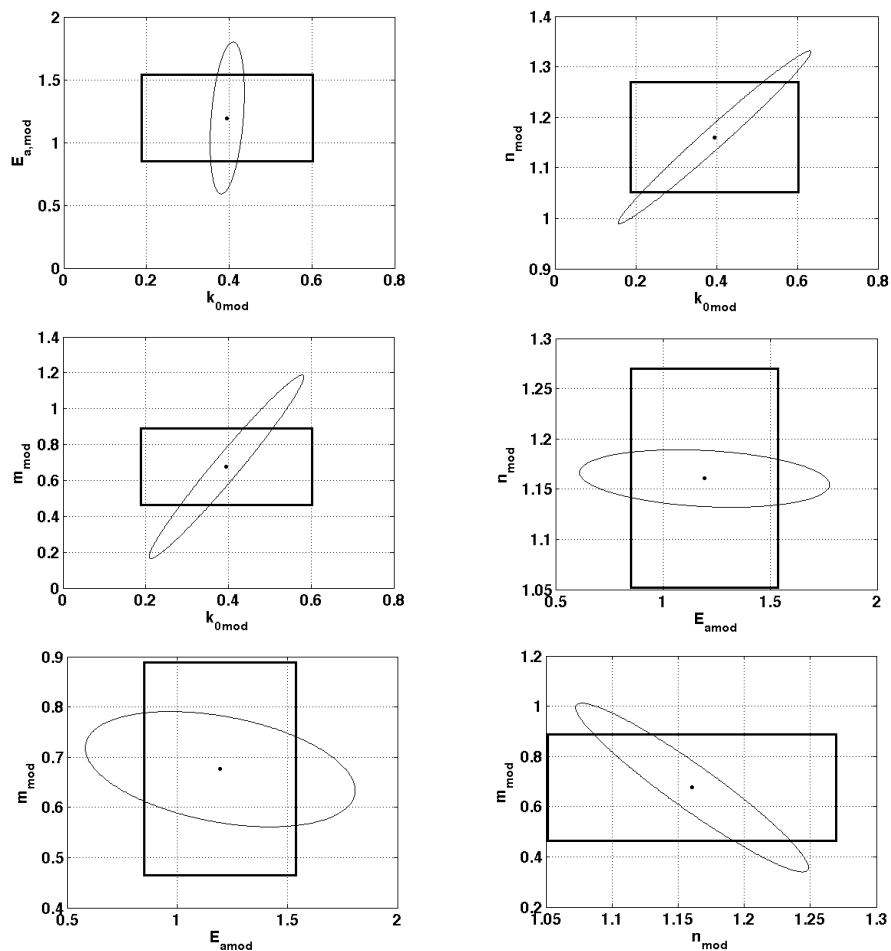
**Figura AII.6:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga  $C_6$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



**Figura AII.7:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros dimensionais das reações de HDS para carga  $C_7$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .

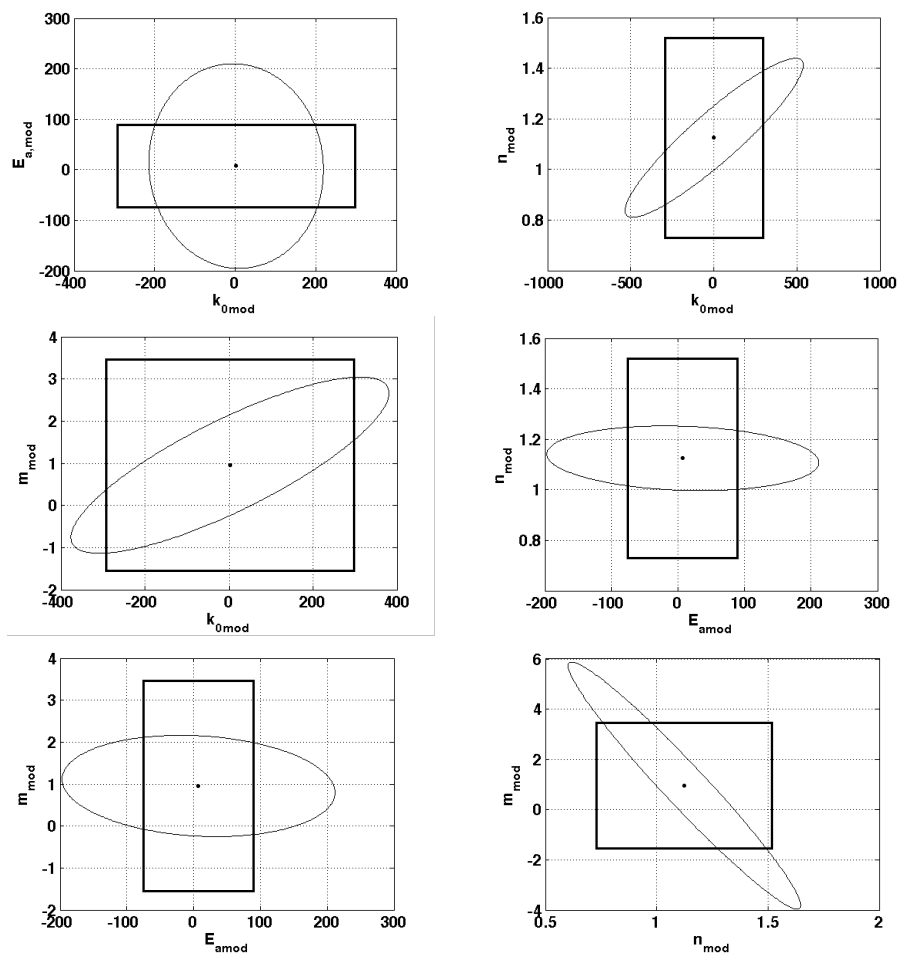


**Figura AII.8:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga  $C_1$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .

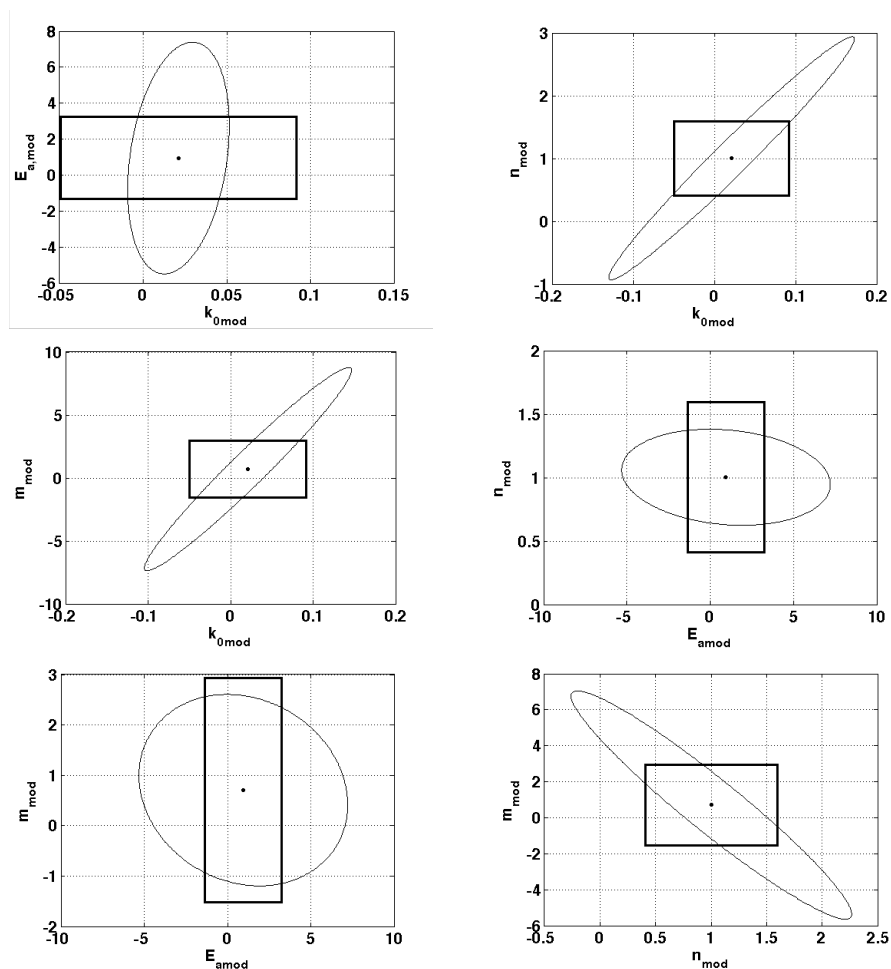


**Figura AII.9:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga  $C_2$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .

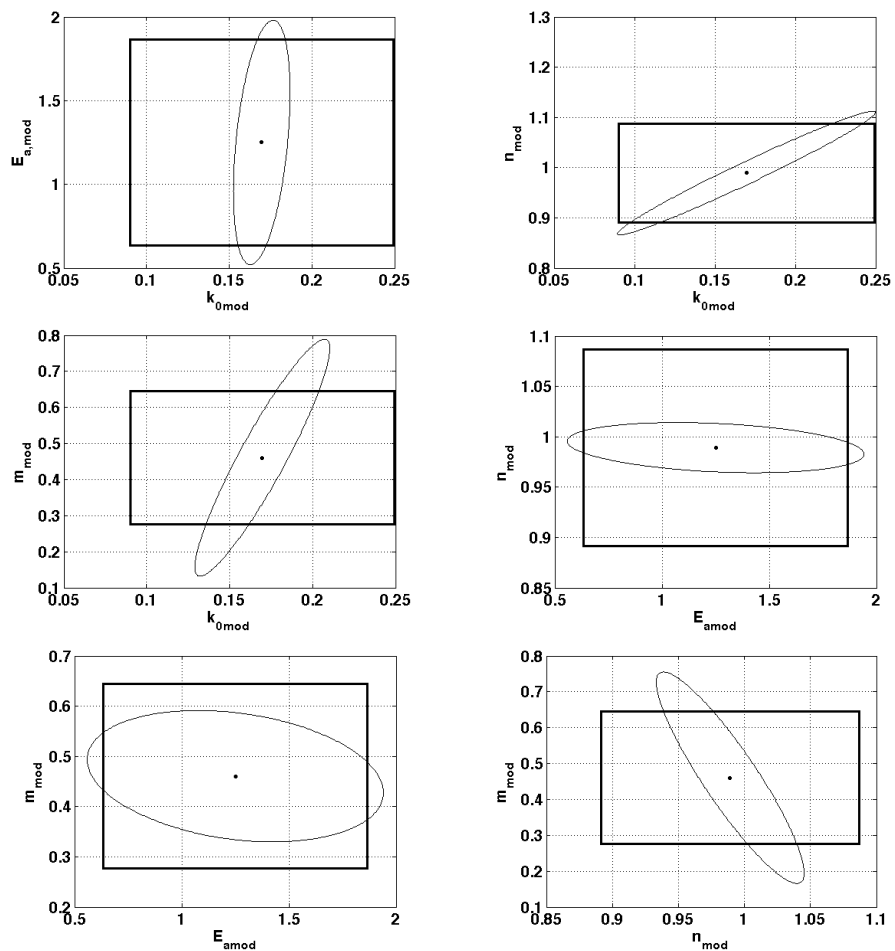




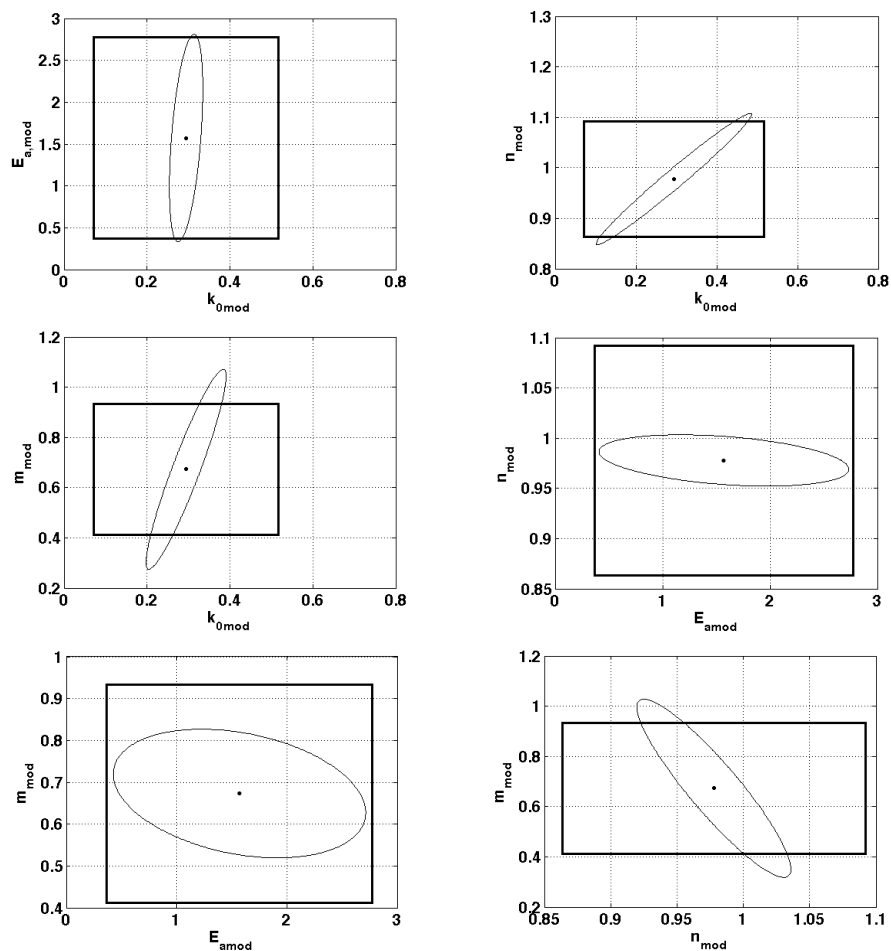
**Figura AII.10:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga  $C_4$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



**Figura AII.11:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga  $C_5$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



**Figura AII.12:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga  $C_6$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .



**Figura AII.13:** Projeções das regiões de confiança e ICL para os parâmetros modificados (re-parametrizado e adimensionalizado) das reações de HDS para carga  $C_7$ ,  $(1-\alpha)=0,975$ .

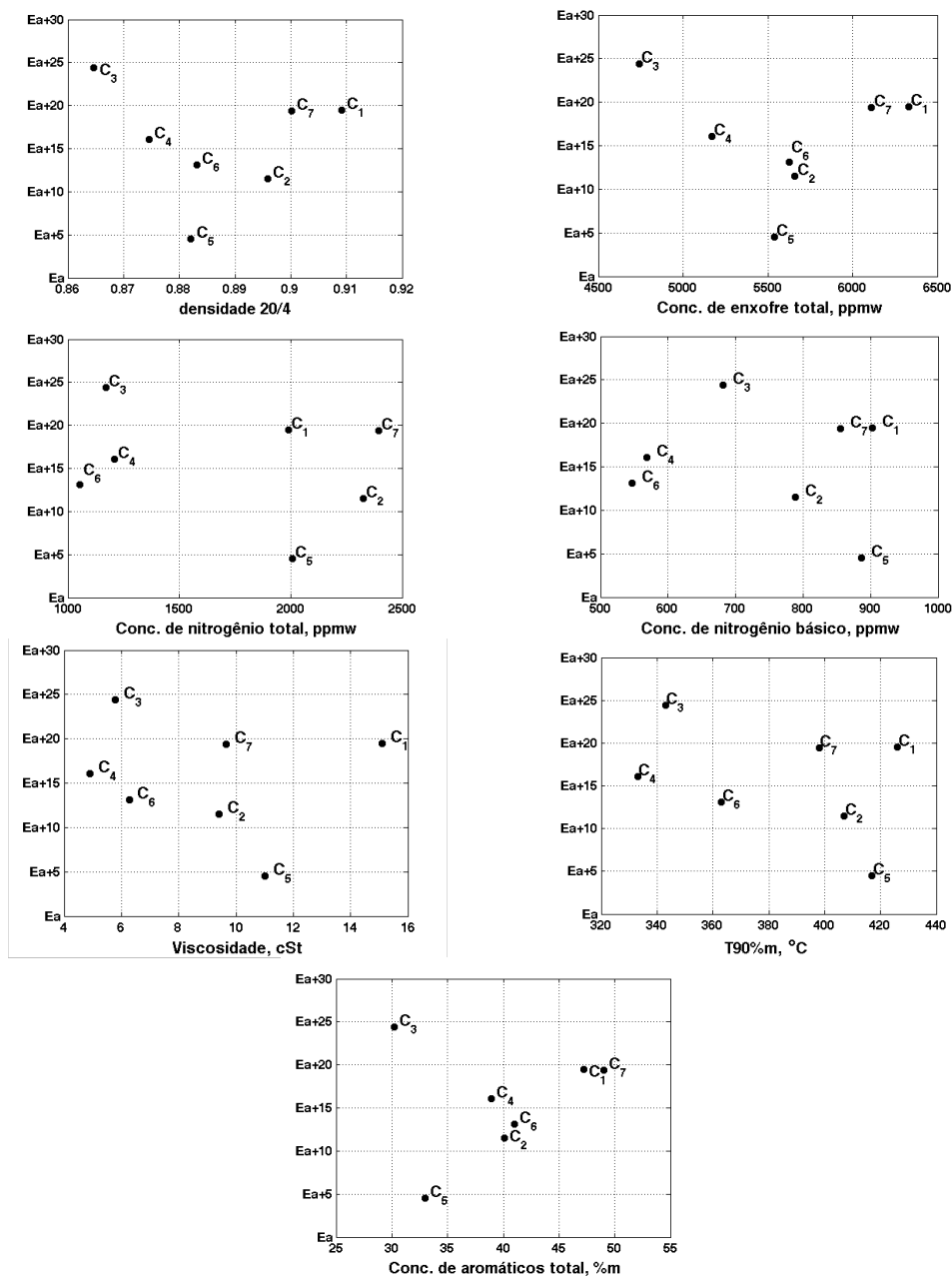


Figura AII.14: Correlação entre a energia de ativação (kcal/kmol) das reações de HDS primeiro conjunto de parâmetros e as macro-propriedades das cargas.

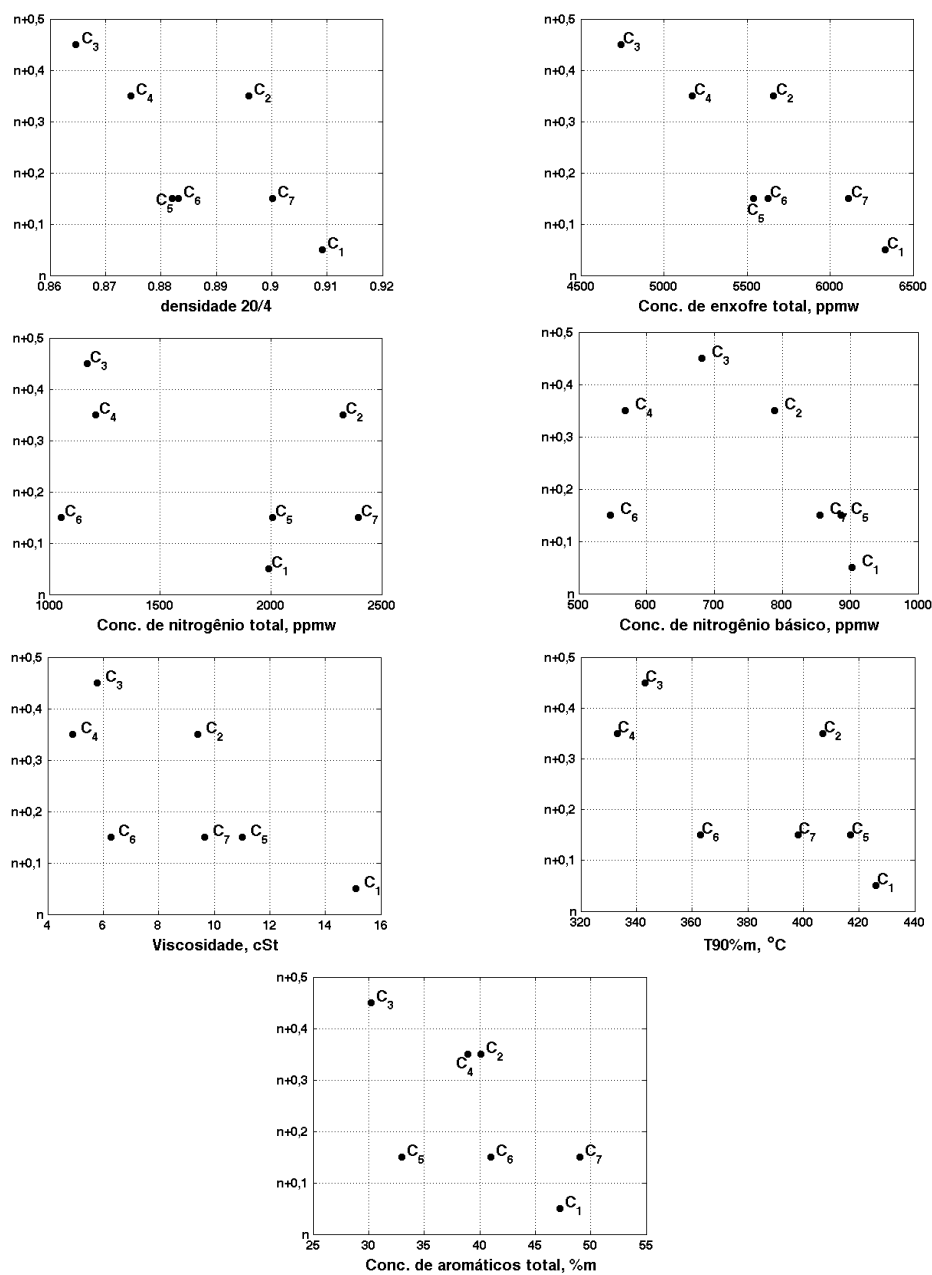


Figura AII.15: Correlação entre a ordem de reação em relação ao enxofre das reações de HDS, primeiro conjunto de parâmetros, e as macro-propriedades.

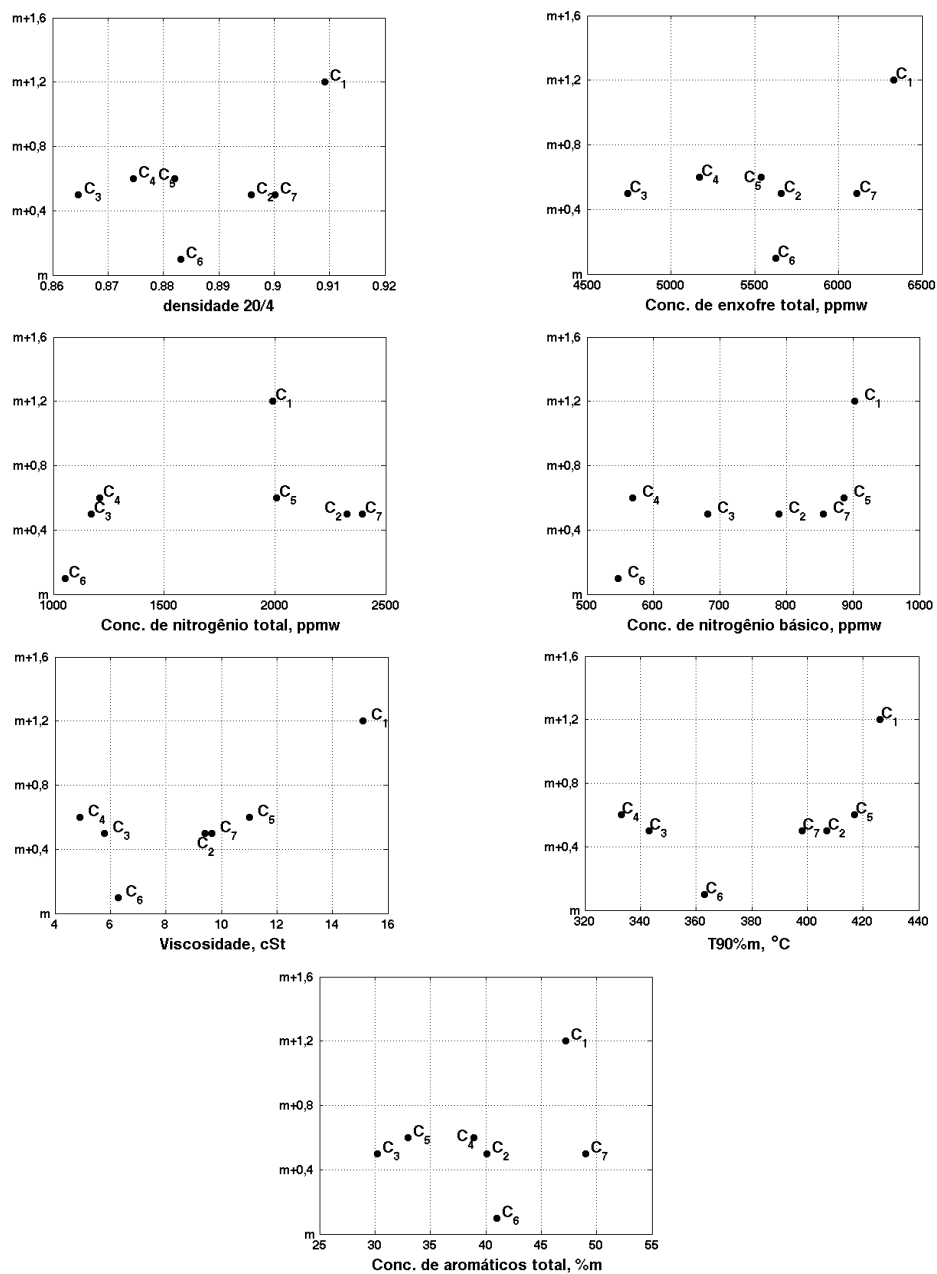


Figura AII.16: Correlação entre a ordem de reação em relação ao hidrogênio das reações de HDS (primeiro conjunto de parâmetros) e as macro-propriedades.

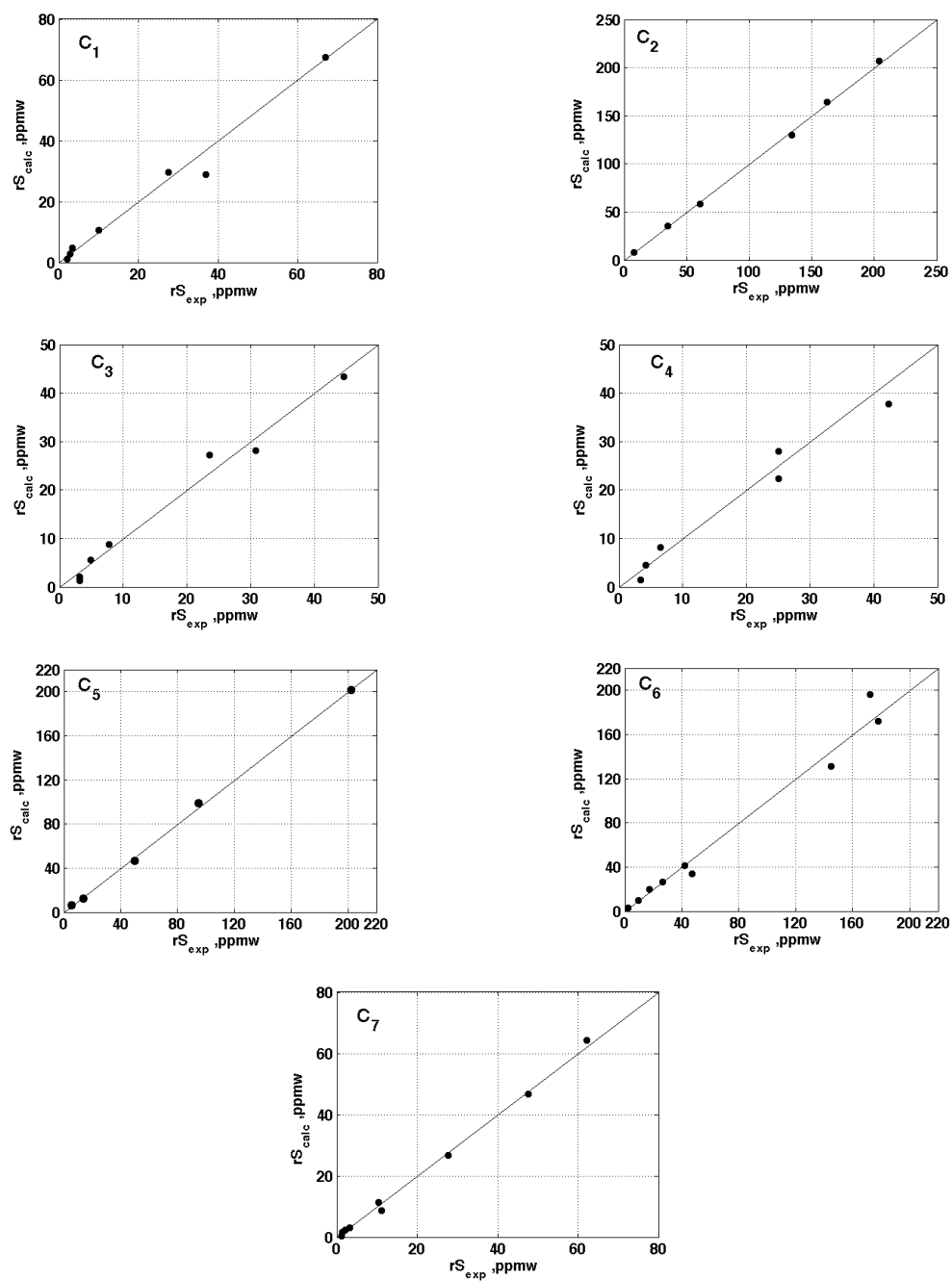


Figura AII.17: Desempenho dos modelos pseudo-homôgeneos com parâmetros cinéticos primeiro conjunto.



**Tabela AII.1:** Matrizes de correlação do primeiro conjunto de parâmetros cinéticos dimensionais.

C <sub>1</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>2</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,998	0,829	0,603	k <sub>0</sub>	1,000	0,996	0,838	0,387
E <sub>a</sub>		1,000	0,796	0,571	E <sub>a</sub>		1,000	0,791	0,324
n			1,000	0,674	n			1,000	0,516
m				1,000	m				1,000
C <sub>3</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>4</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,998	0,897	0,306	k <sub>0</sub>	1,000	0,998	0,909	0,301
E <sub>a</sub>		1,000	0,869	0,263	E <sub>a</sub>		1,000	0,884	0,266
n			1,000	0,356	n			1,000	0,306
m				1,000	m				1,000
C <sub>6</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>7</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,999	0,803	0,803	k <sub>0</sub>	1,000	0,999	0,835	0,731
E <sub>a</sub>		1,000	0,777	0,566	E <sub>a</sub>		1,000	0,811	0,720
n			1,000	0,410	n			1,000	0,603
m				1,000	m				1,000

**Tabela AII.2:** Matrizes de correlação do primeiro conjunto de parâmetros cinéticos modificados.

C <sub>1</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>2</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,863	0,992	0,876	k <sub>0</sub>	1,000	0,863	0,992	0,876
E <sub>a</sub>		1,000	0,852	0,734	E <sub>a</sub>		1,000	0,852	0,734
n			1,000	0,820	n			1,000	0,820
m				1,000	m				1,000
C <sub>3</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>4</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1	0,154	0,883	0,194	k <sub>0</sub>	1,000	-0,523	0,889	-0,736
E <sub>a</sub>		1	0,348	-0,413	E <sub>a</sub>		1,000	-0,477	0,381
n			1	-0,920	n			1,000	-0,954
m				1	m				1,000
C <sub>6</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>7</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,847	0,970	0,631	k <sub>0</sub>	1,000	0,890	0,969	0,764
E <sub>a</sub>		1,000	0,805	0,534	E <sub>a</sub>		1,000	0,839	0,698
n			1,000	0,450	n			1,000	0,597
m				1,000	m				1,000

**ANEXO III**  
**HDS - SEGUNDO CONJUNTO DE PARÂMETROS**  
**CINÉTICOS**

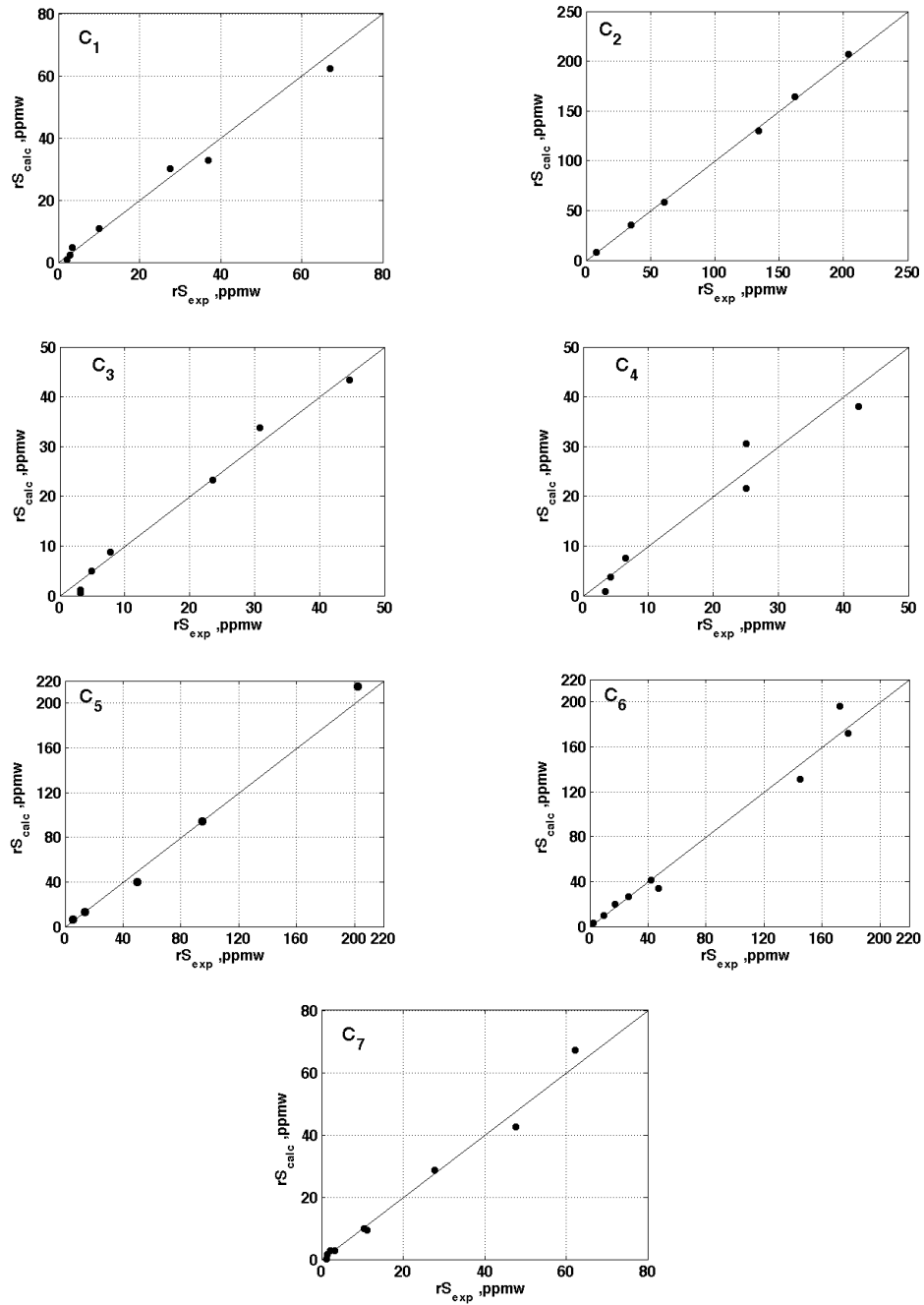


Figura AIII.1: Desempenho dos modelos pseudo-homôgeneos com o segundo conjunto de parâmetros cinéticos.

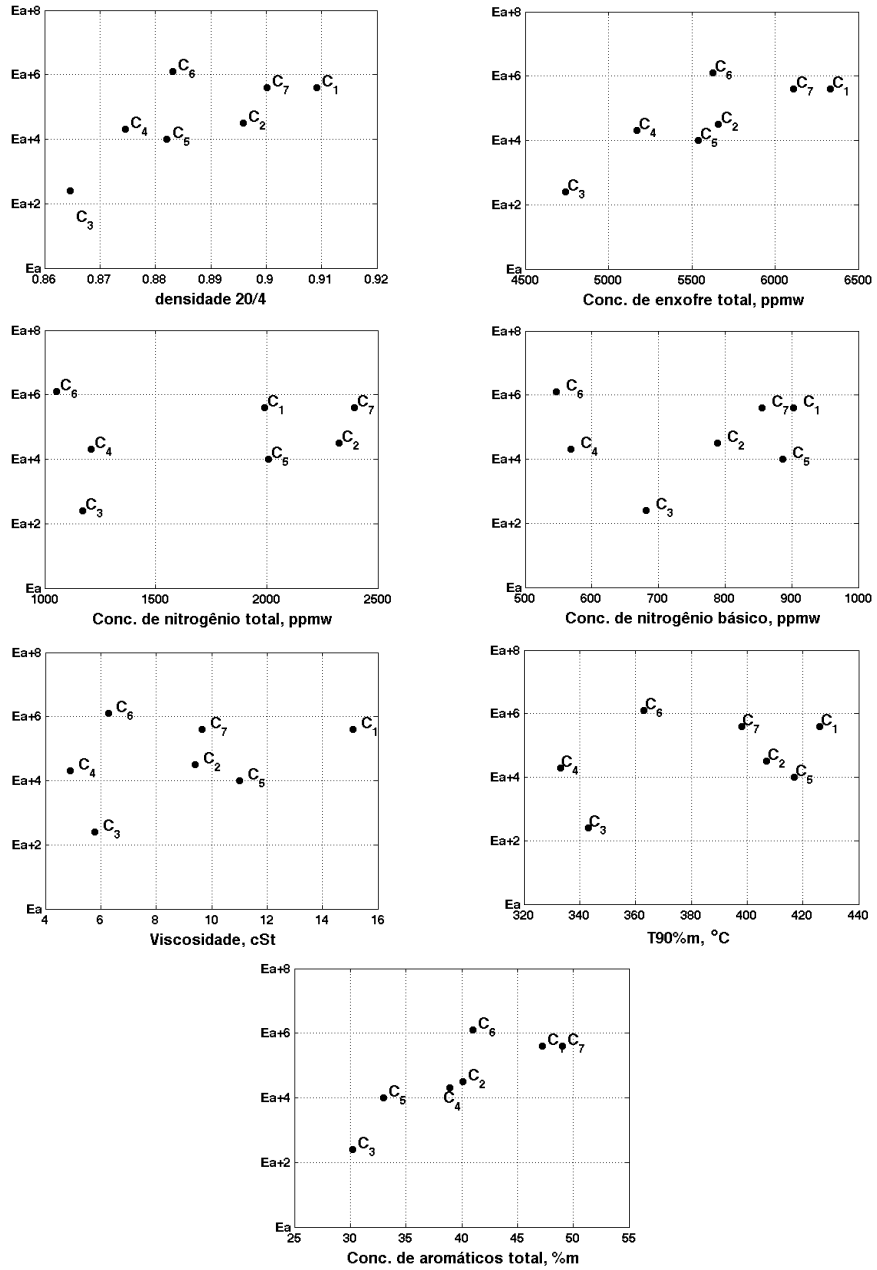
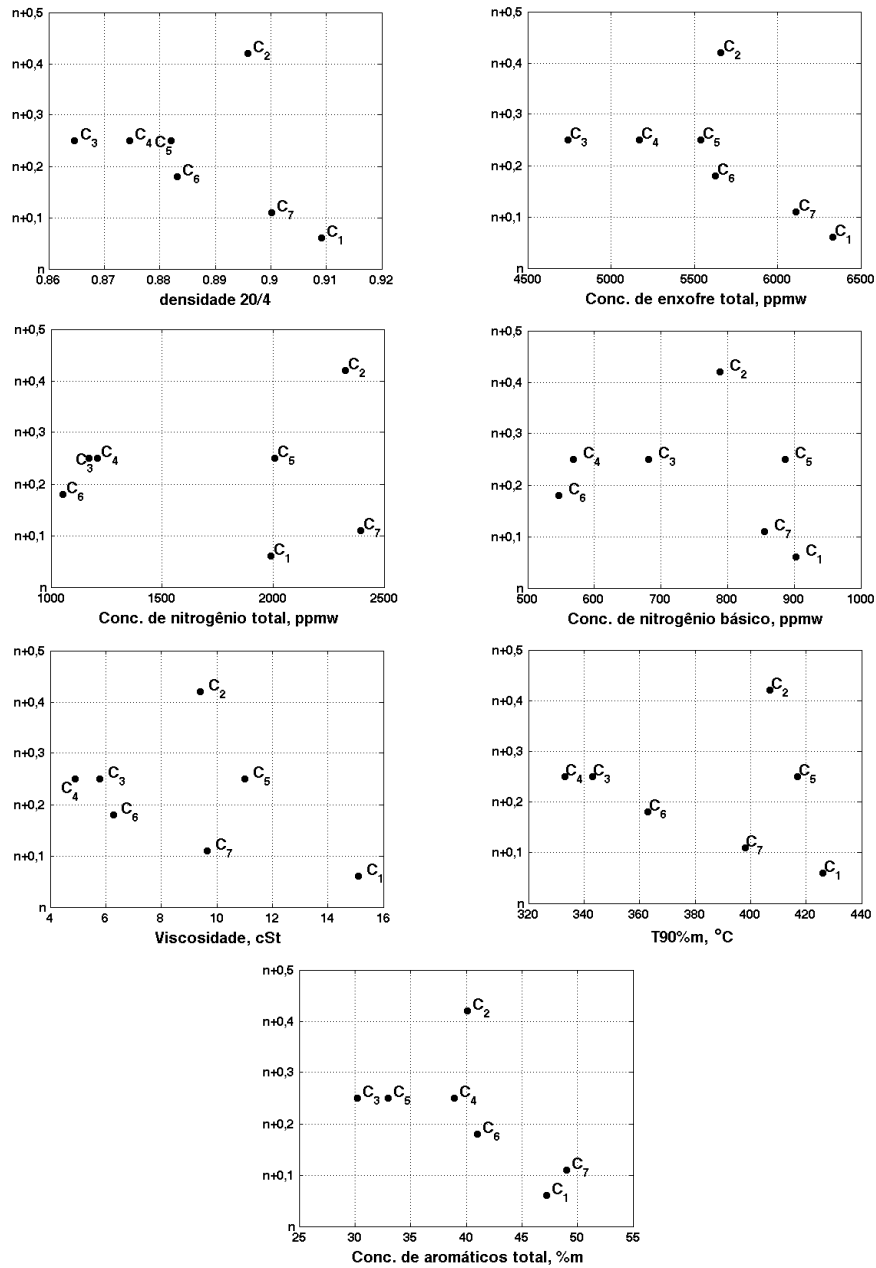
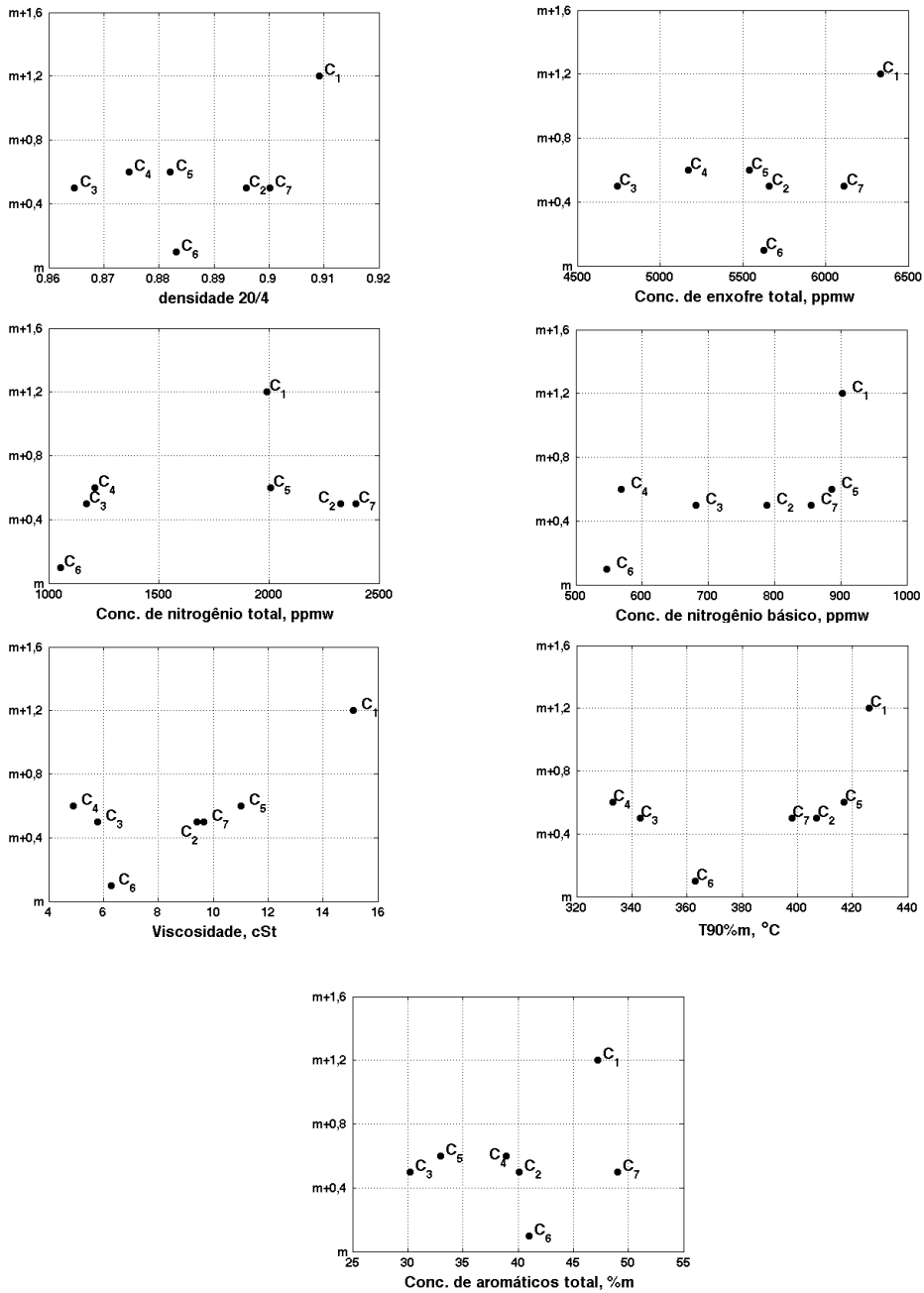


Figura AIII.2: Correlação entre a energia de ativação (kcal/kmol) das reações de HDS (segundo conjunto) e as macro-propriedades das cargas.



**Figura AIII.3:** Correlação entre a ordem de reação de HDS em relação ao enxofre (segundo conjunto) e as macro-propriedades das cargas.



**Figura AIII.4:** Correlação entre a ordem de reação de HDS em relação ao hidrogênio (segundo conjunto) e as macro-propriedades das carga

**Tabela AIII.1:** Matrizes de correlação do segundo conjunto de parâmetros cinéticos dimensionais.

C <sub>1</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>2</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,968	0,344	0,125	k <sub>0</sub>	1,000	0,996	0,838	0,387
E <sub>a</sub>		1,000	0,108	-0,04	E <sub>a</sub>		1,000	0,791	0,324
n			1,000	0,413	n			1,000	0,516
m				1,000	m				1,000
C <sub>3</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>4</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,997	0,868	0,295	k <sub>0</sub>	1,000	0,998	0,897	0,305
E <sub>a</sub>		1,000	0,831	0,247	E <sub>a</sub>		1,000	0,868	0,267
n			1,000	0,354	n			1,000	0,324
m				1,000	m				1,000
C <sub>5</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>7</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,998	0,787	0,669	k <sub>0</sub>	1,000	0,999	0,835	0,731
E <sub>a</sub>		1,000	0,760	0,651	E <sub>a</sub>		1,000	0,811	0,720
n			1,000	0,405	n			1,000	0,603
m				1,000	m				1,000

**Tabela AIII.2:** Matrizes de correlação do segundo conjunto de parâmetros cinéticos modificados.

C <sub>1</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>2</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,747	0,984	-0,808	k <sub>0</sub>	1,000	0,863	0,992	0,876
E <sub>a</sub>		1,000	0,743	-0,539	E <sub>a</sub>		1,000	0,852	0,734
n			1,000	-0,703	n			1,000	0,820
m				1,000	m				1,000
C <sub>3</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>4</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	-0,767	0,952	-0,607	k <sub>0</sub>	1,000	0,738	0,941	0,573
E <sub>a</sub>		1,000	-0,792	0,248	E <sub>a</sub>		1,000	0,769	0,202
n			1,000	-0,346	n			1,000	0,269
m				1,000	m				1,000
C <sub>5</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m	C <sub>7</sub>	k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	n	m
k <sub>0</sub>	1,000	0,728	0,556	0,964	k <sub>0</sub>	1,000	0,868	0,966	0,746
E <sub>a</sub>		1,000	0,676	0,599	E <sub>a</sub>		1,000	0,812	0,674
n			1,000	0,389	n			1,000	0,565
m				1,000	m				1,000

**ANEXO IV**

**HDN**



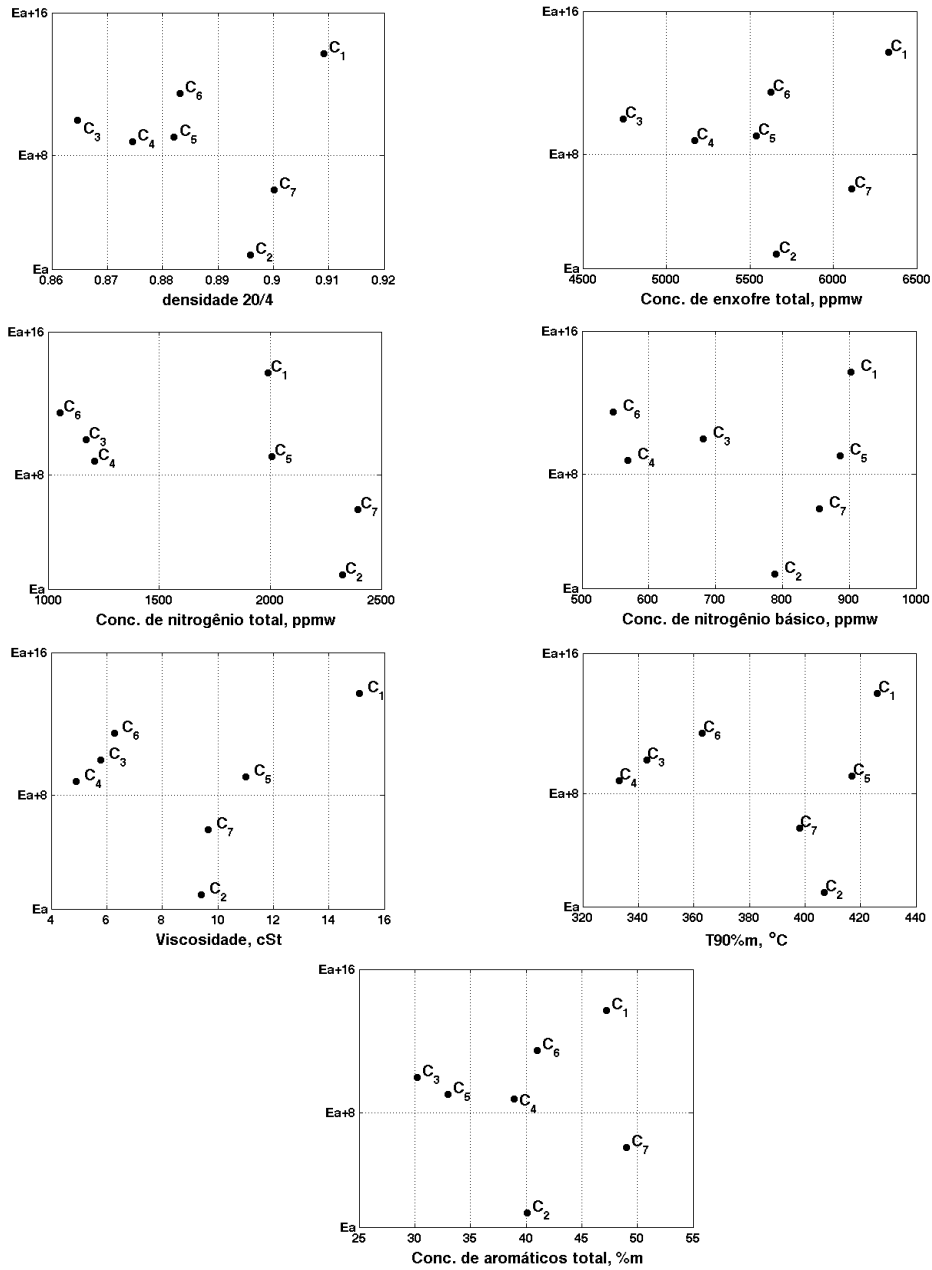
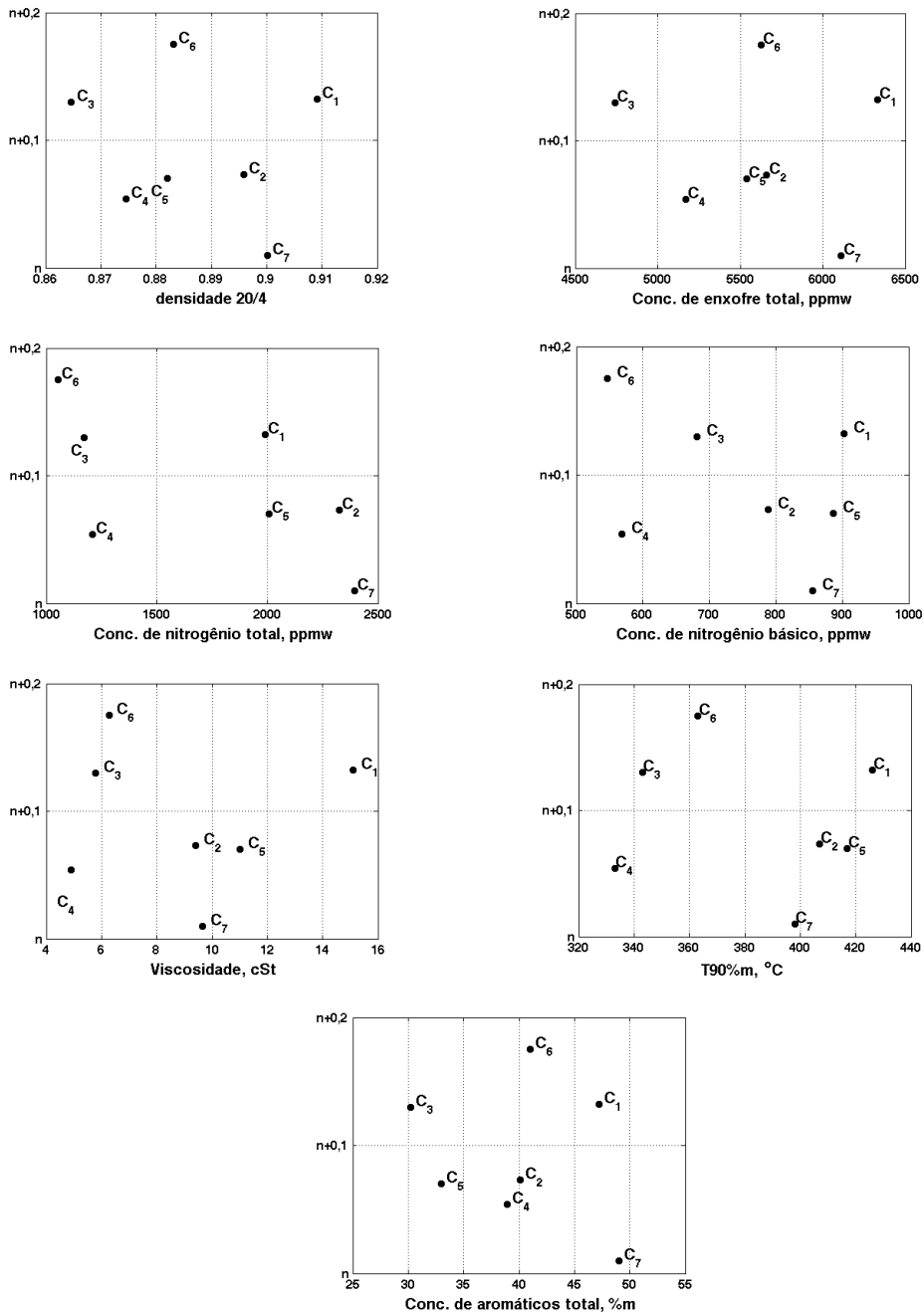


Figura AIV.1: Correlação entre a energia de ativação (kcal/kmol) das reações de HDN e as macro-propriedades das cargas..



**Figura AIV.2:** Correlação entre a ordem de reação em relação ao nitrogênio das reações de HDN e as macro-propriedades das cargas.

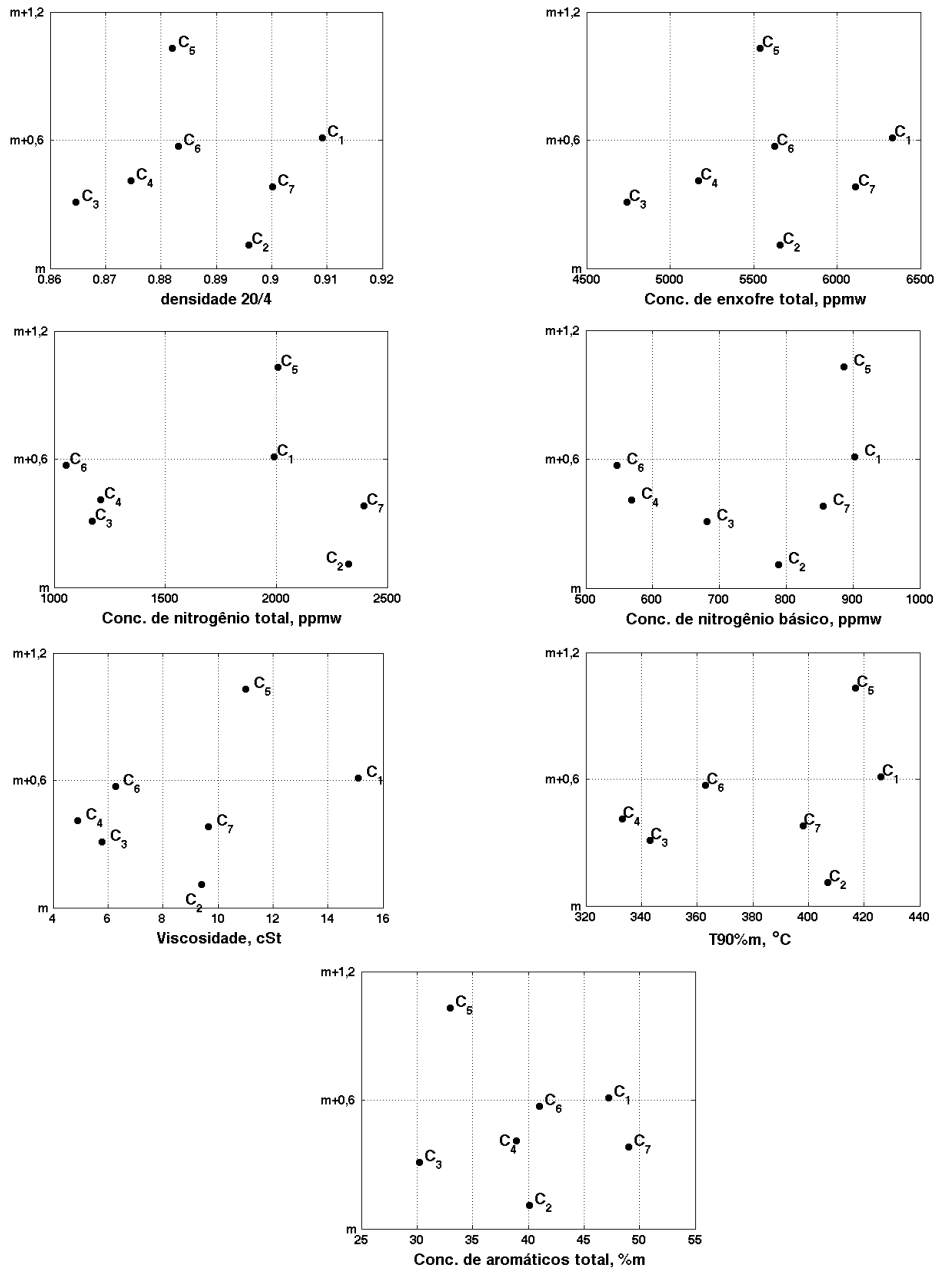


Figura AIV.3: Correlação entre a ordem de reação em relação ao hidrogênio das reações de HDN e as macro-propriedades das carga

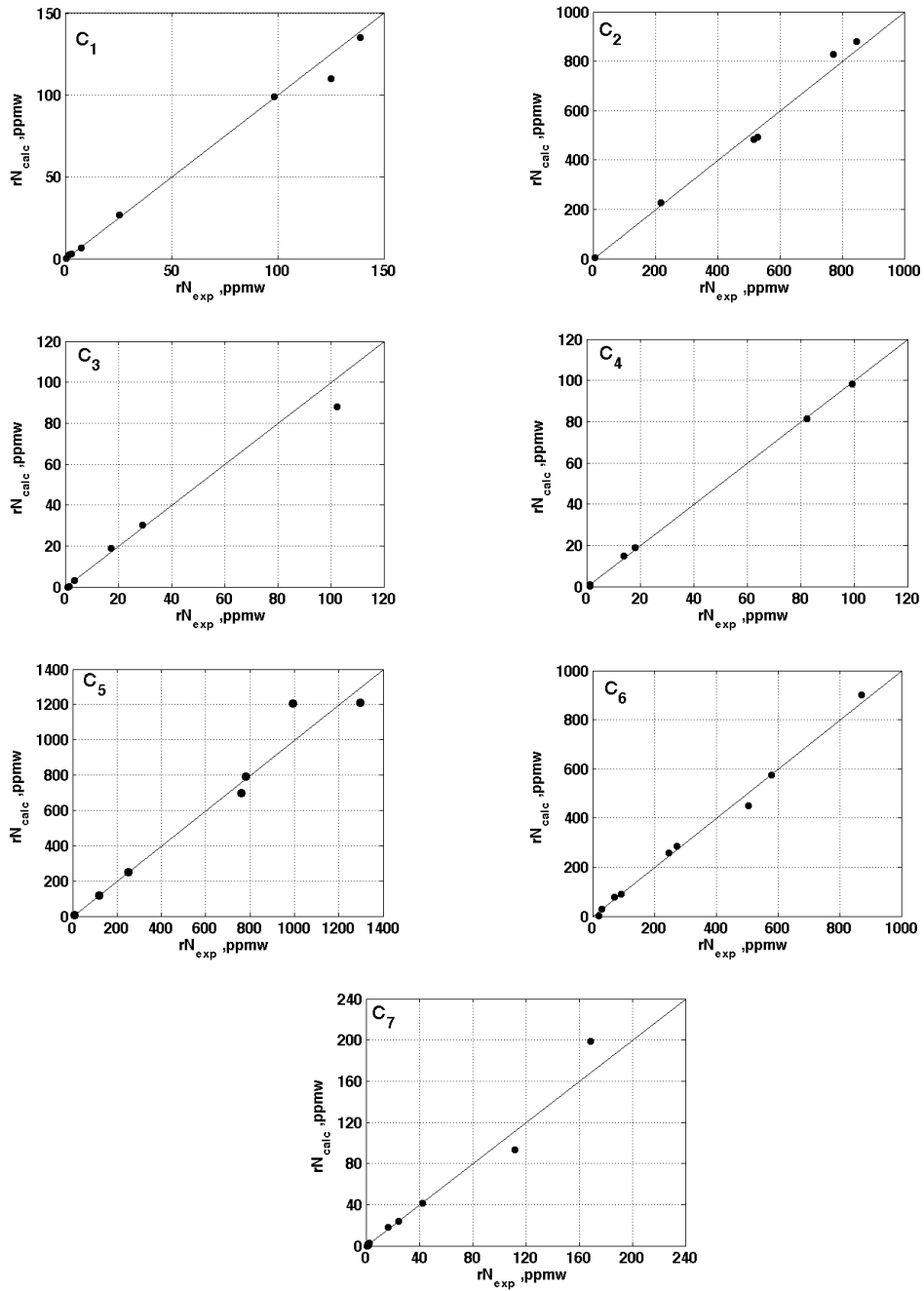


Figura AIV.4: HDN - Desempenho dos modelos pseudo-homôgeneos .

**ANEXO V**

**CARACTERÍSTICAS DO BANCO DE DADOS AMPLIANDO  
PARA O HDS**

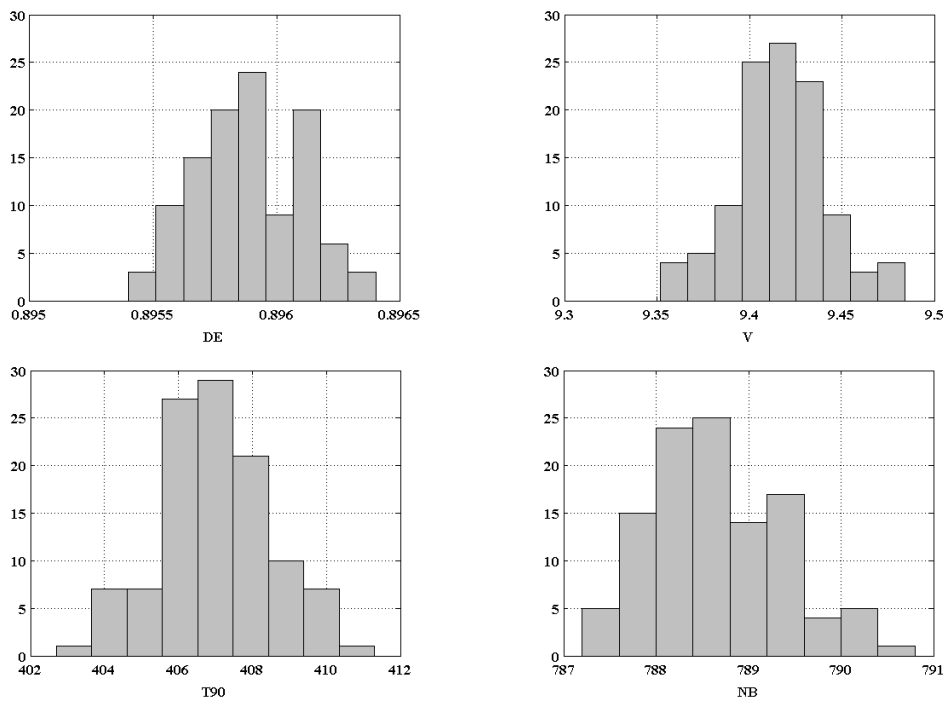


Figura AV.1: Histogramas das macro-propriedades das cargas CA<sub>2</sub>.

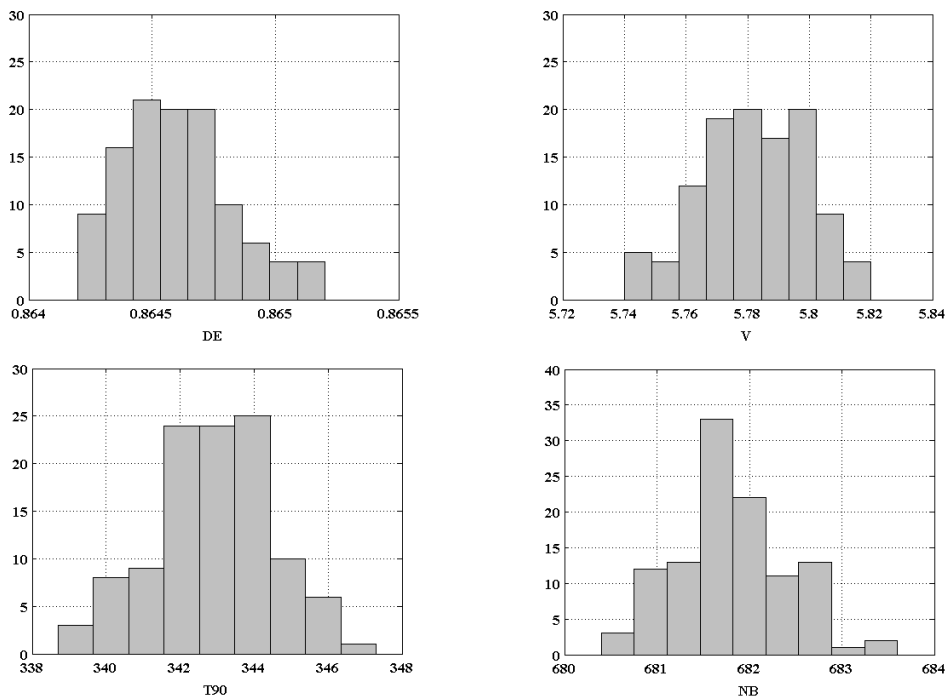


Figura AV.2: Histogramas das macro-propriedades das cargas CA<sub>3</sub>.

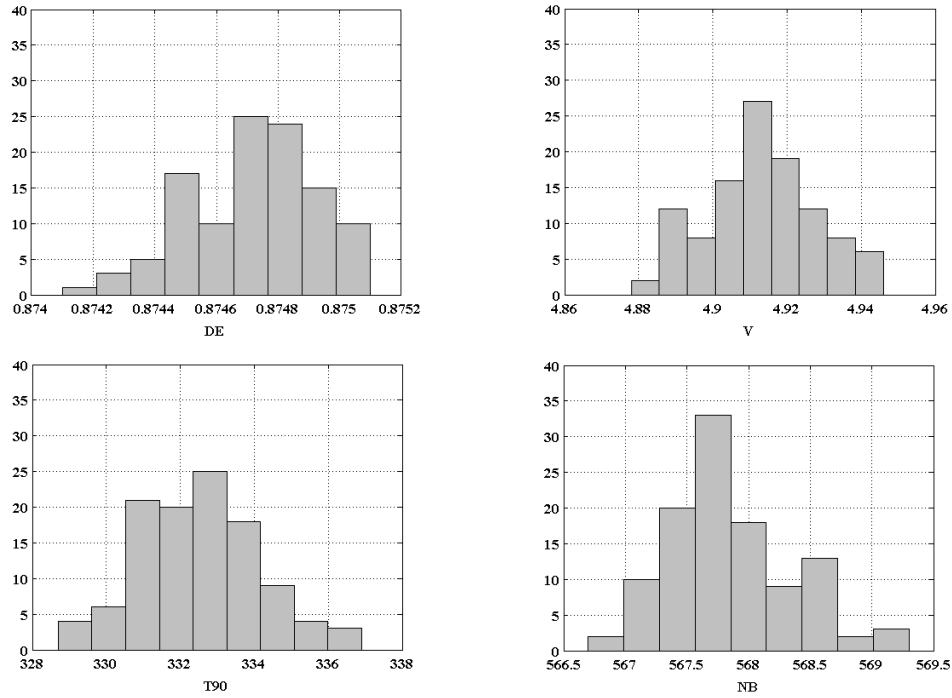


Figura AV.3: Histogramas das macro-propriedades das cargas CA<sub>4</sub>.

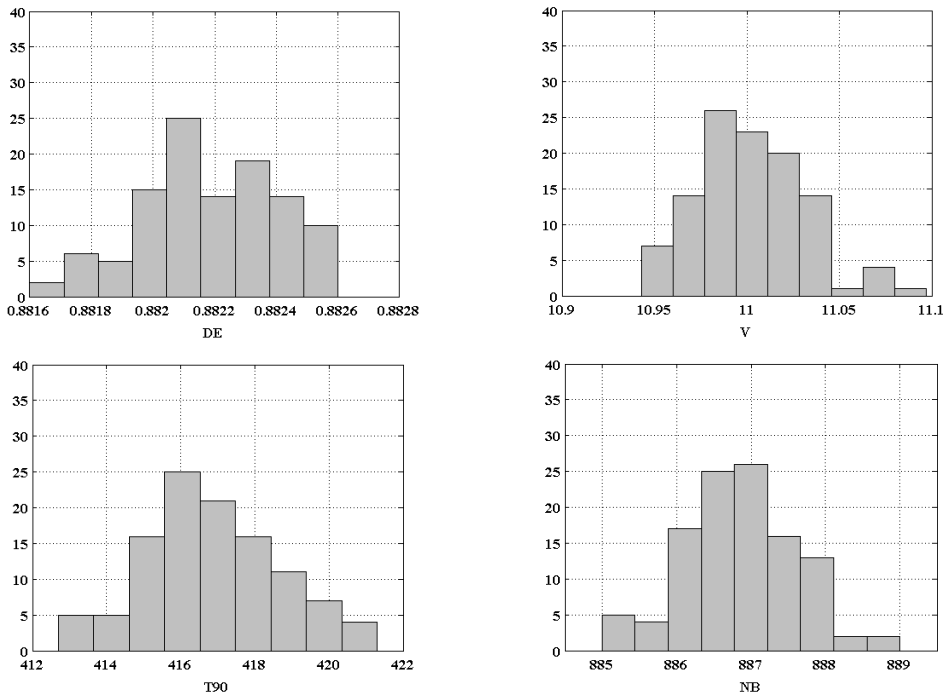


Figura AV.4: Histogramas das macro-propriedades da carga CA<sub>5</sub>.

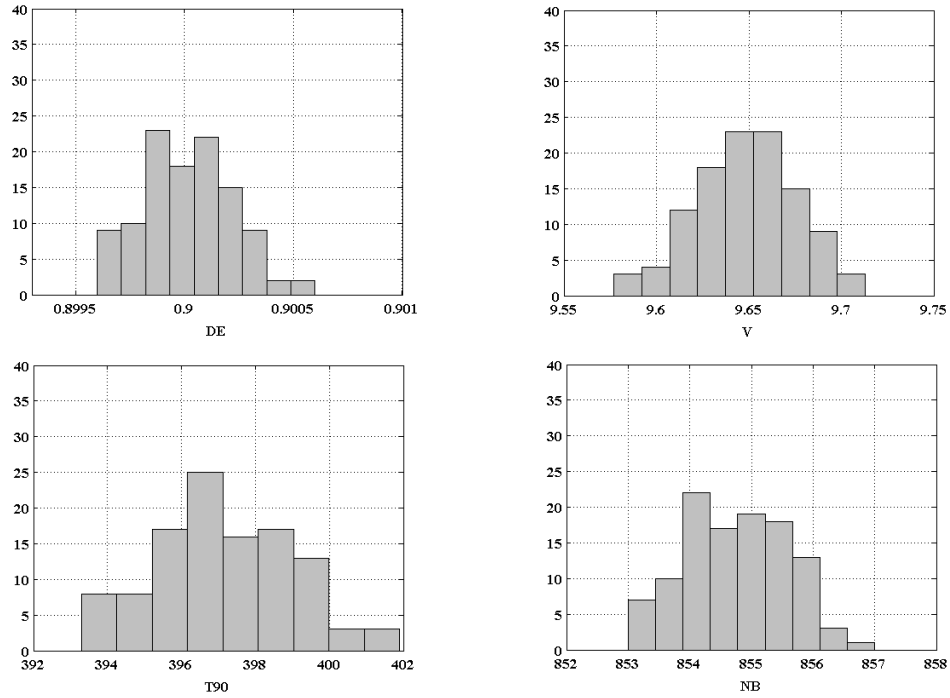


Figura AV.5: Histogramas das macro-propriedades das cargas CA<sub>6</sub>.

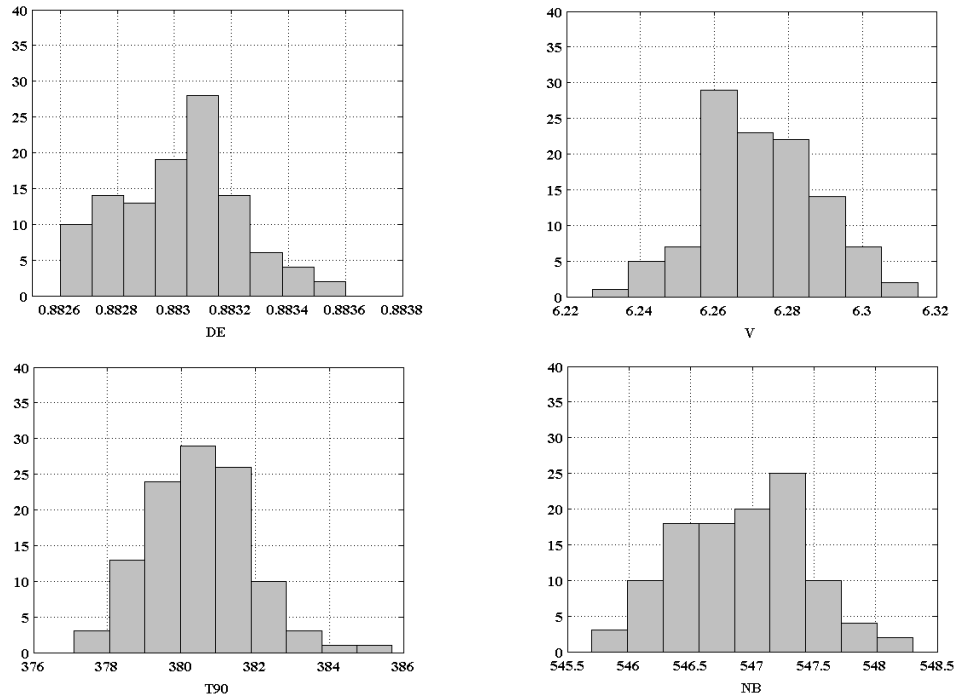


Figura AV.6: Histogramas das macro-propriedades das cargas CA<sub>7</sub>.



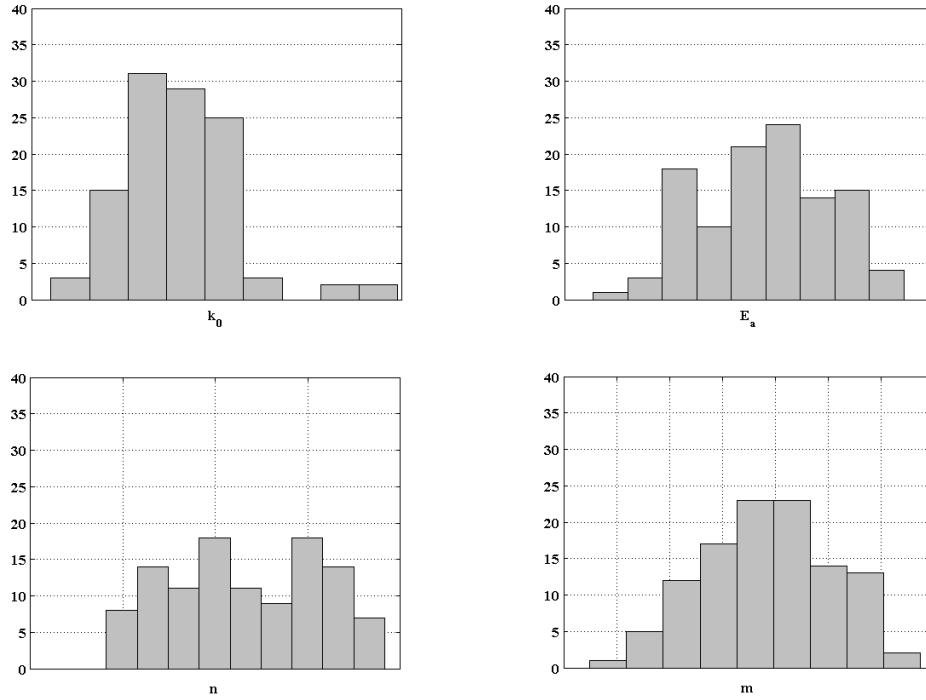


Figura AV.7: Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas CA<sub>2</sub><sub>p=2...110</sub>.

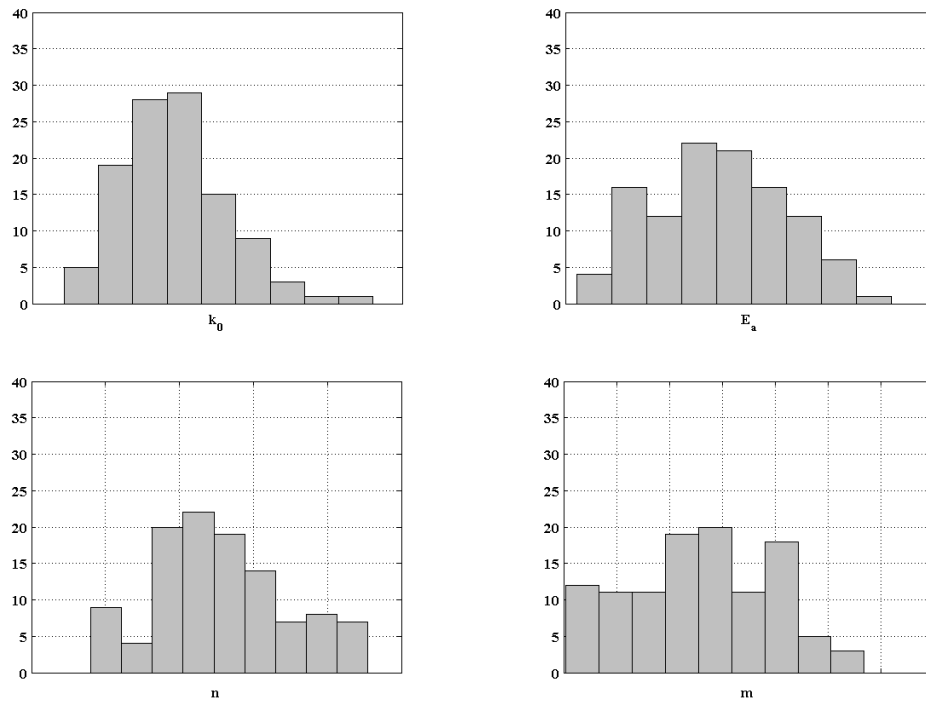
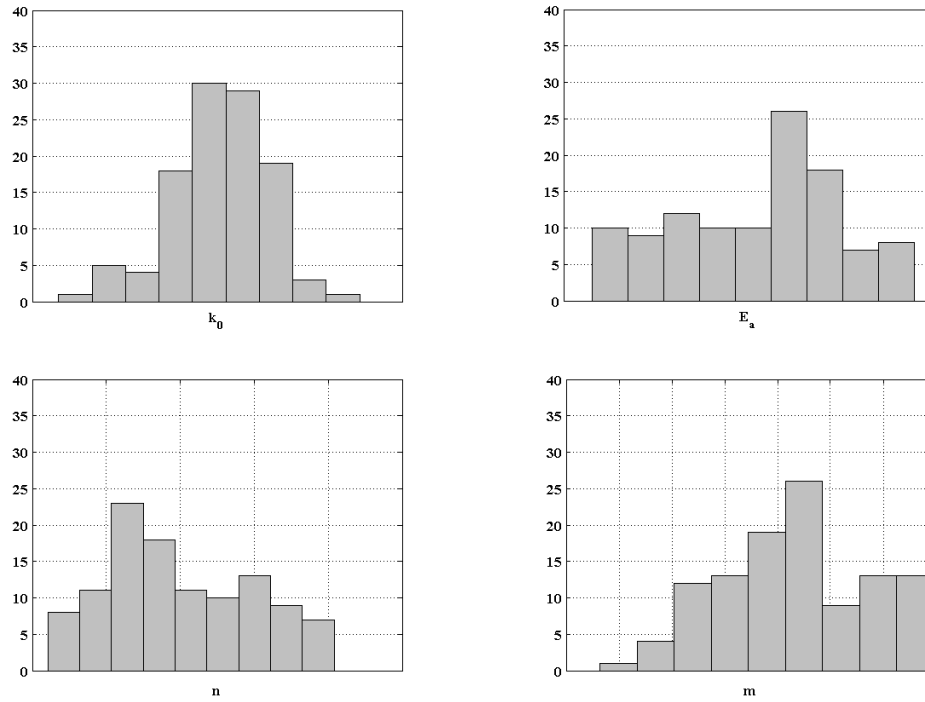
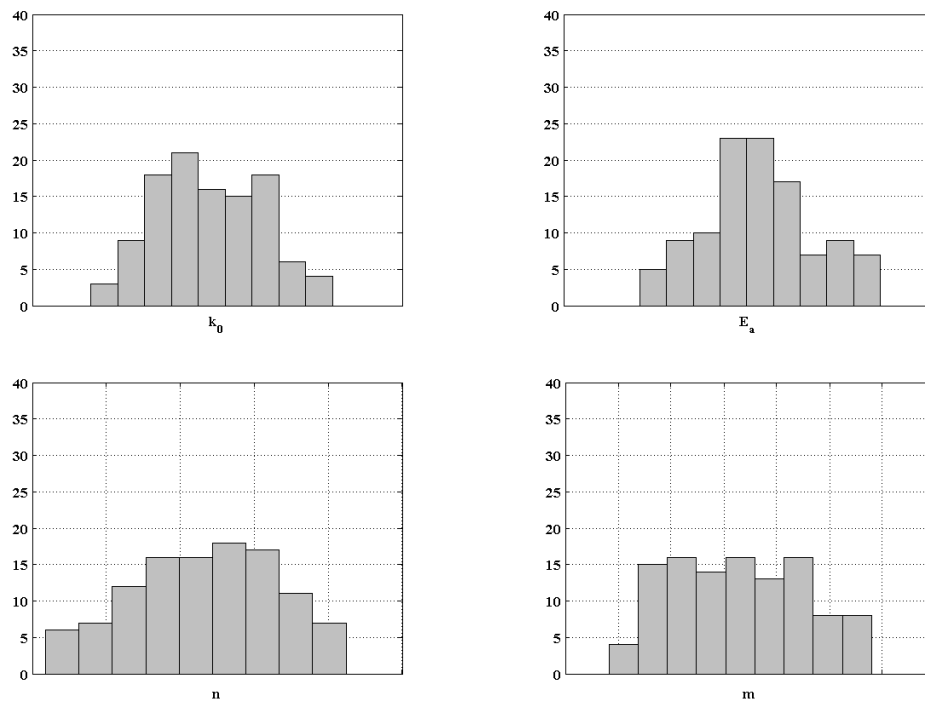


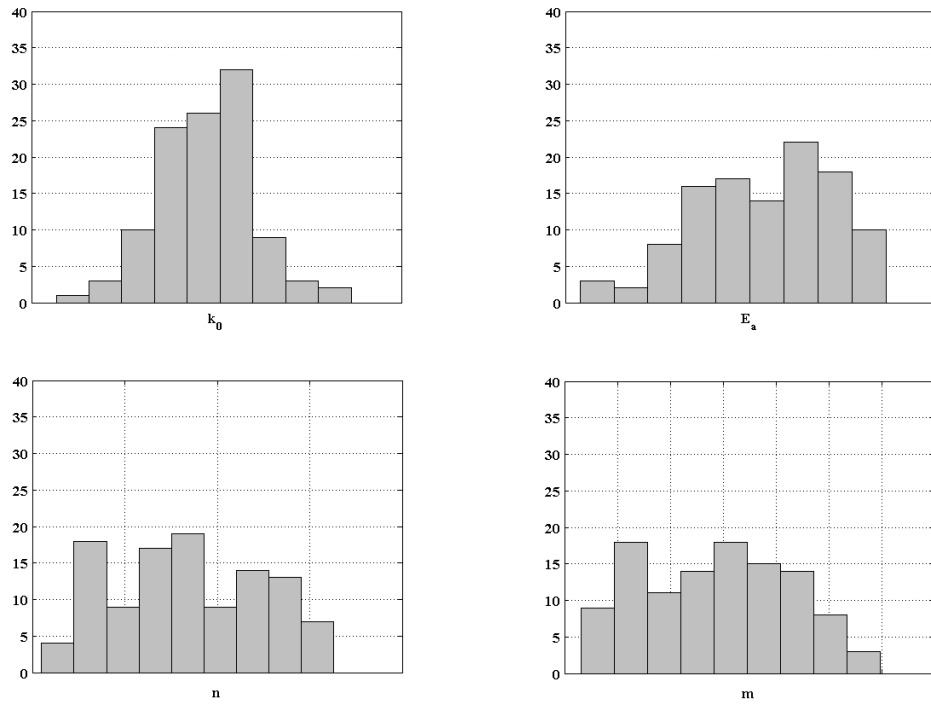
Figura AV.8: Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas CA<sub>3</sub><sub>p=2...110</sub>.



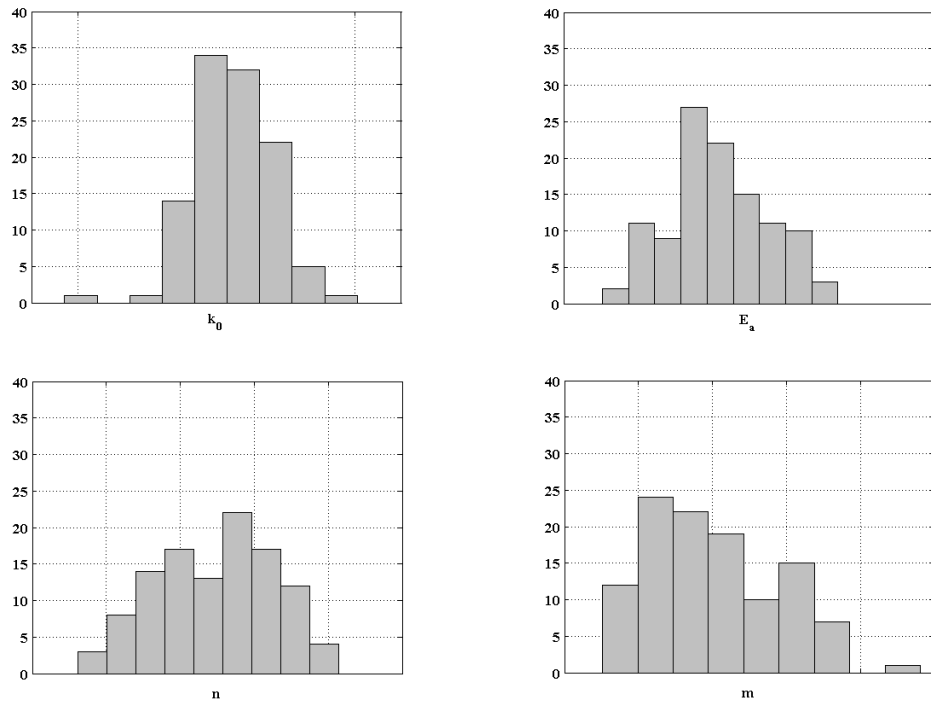
**Figura AV.9:** Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas CA<sub>4</sub><sub>p=2...110</sub>.



**Figura AV.10:** Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas CA<sub>5</sub><sub>p=2...110</sub>.



**Figura AV.11:** Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas  $CA_{6p=2...110}$ .



**Figura AV.12:** Histogramas dos parâmetros cinéticos das cargas  $CA_{7p=2...110}$ .

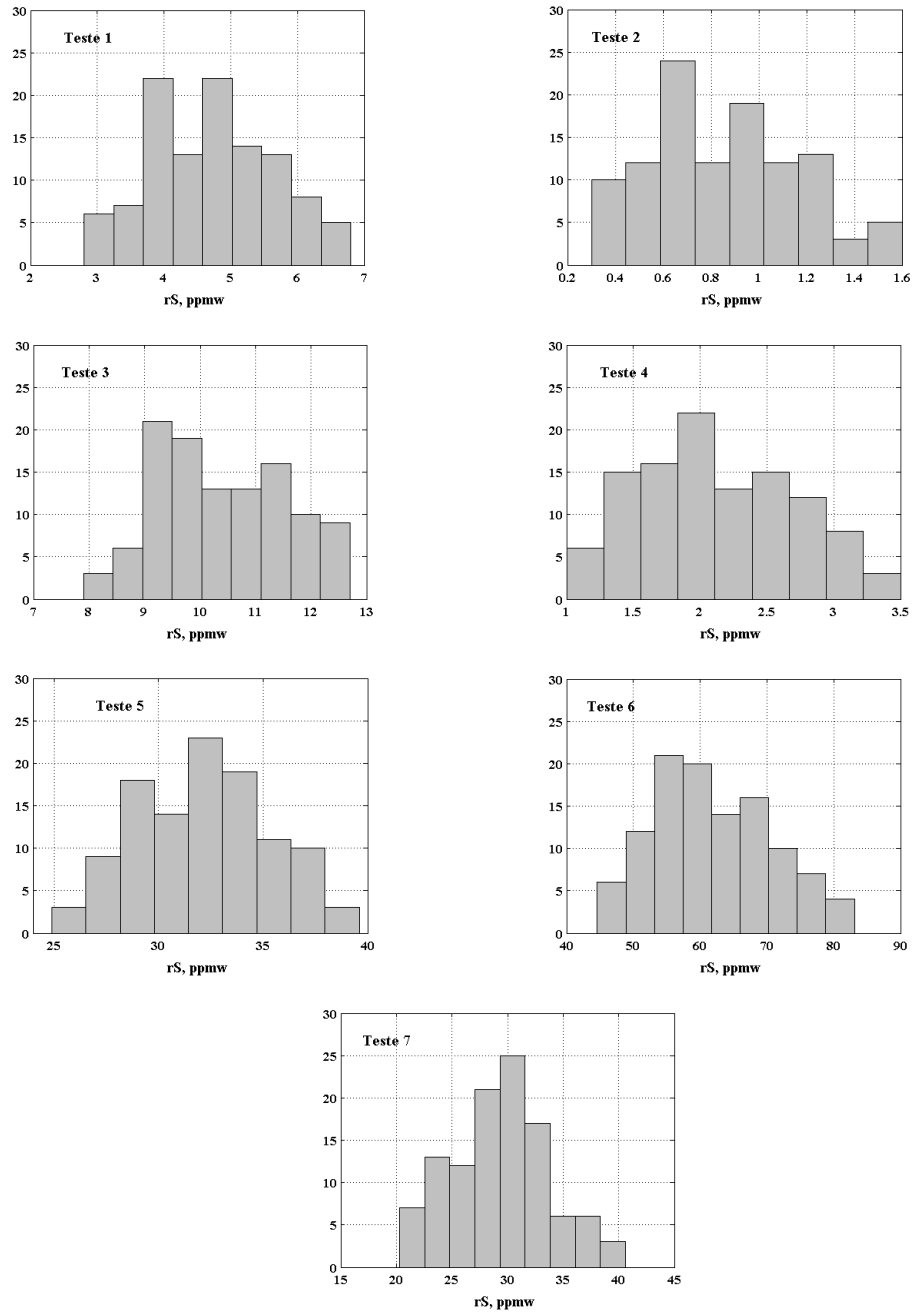


Figura AV.13 Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para a carga  $C_1$ .

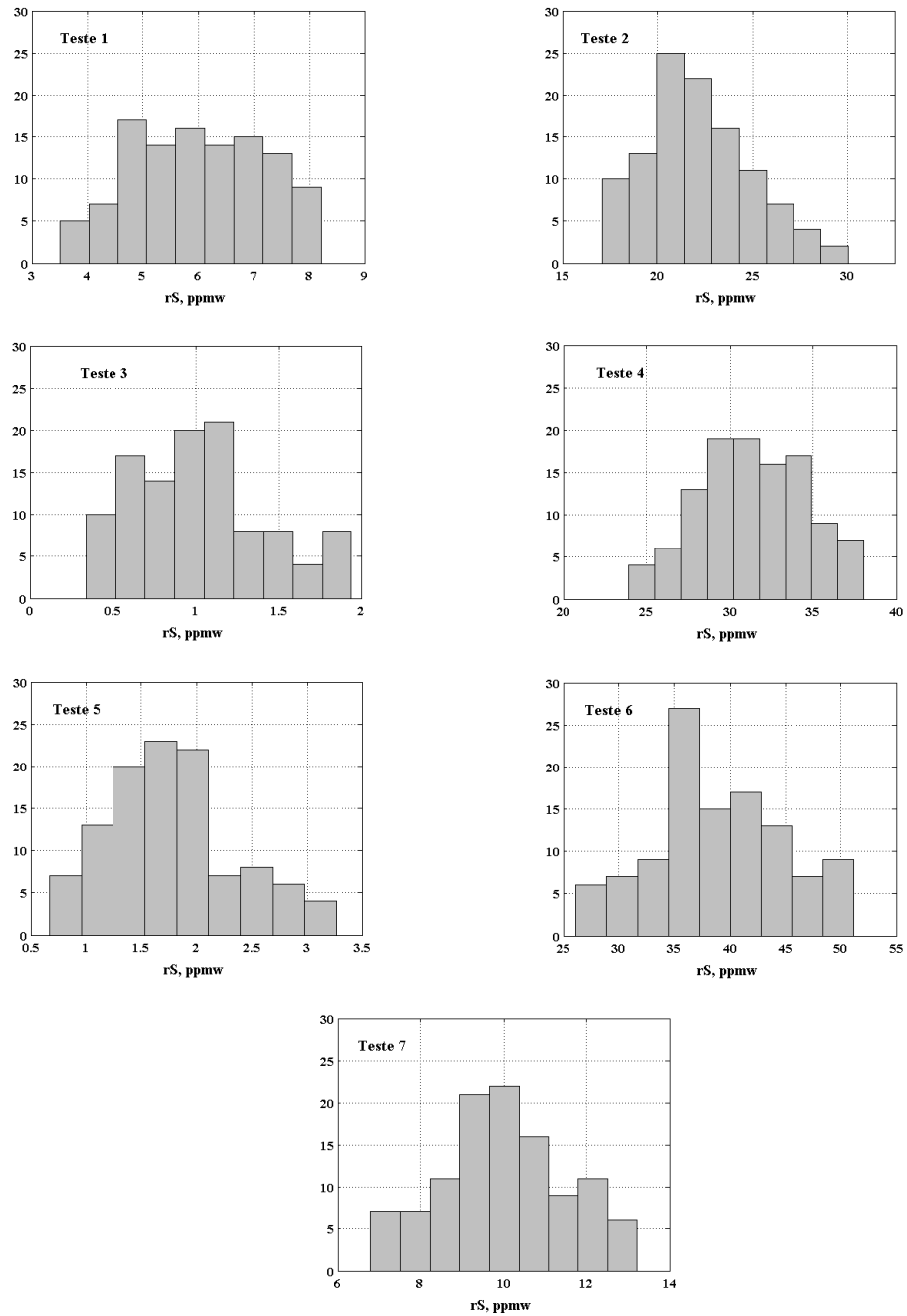


Figura AV.14: Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para a carga  $C_3$ .

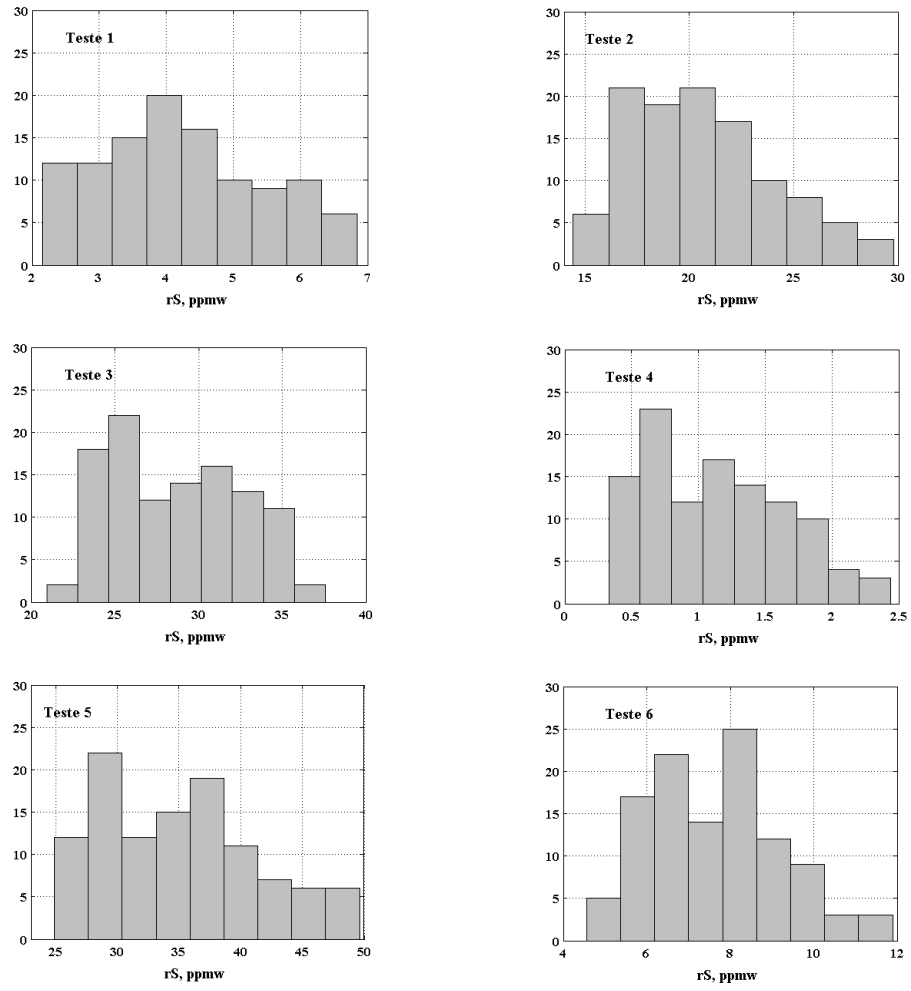


Figura AV.15: Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para a carga C<sub>4</sub>.

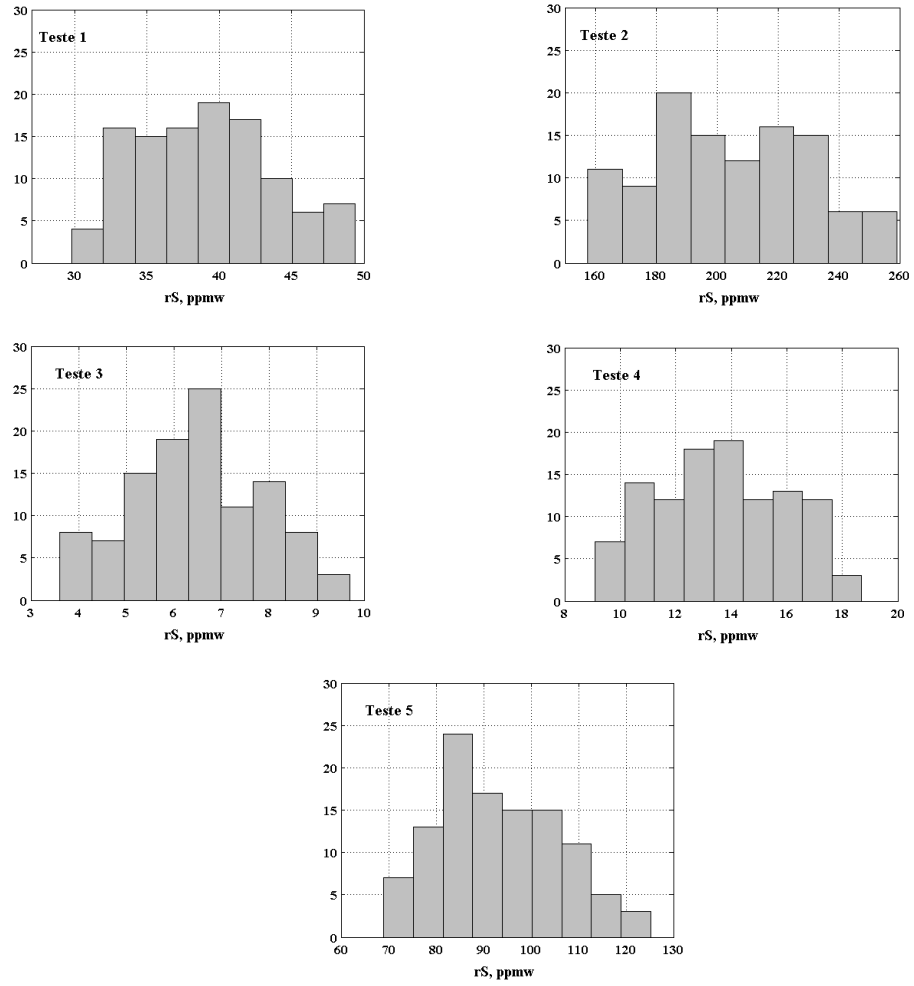


Figura AV.16: Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para a carga  $C_5$ .

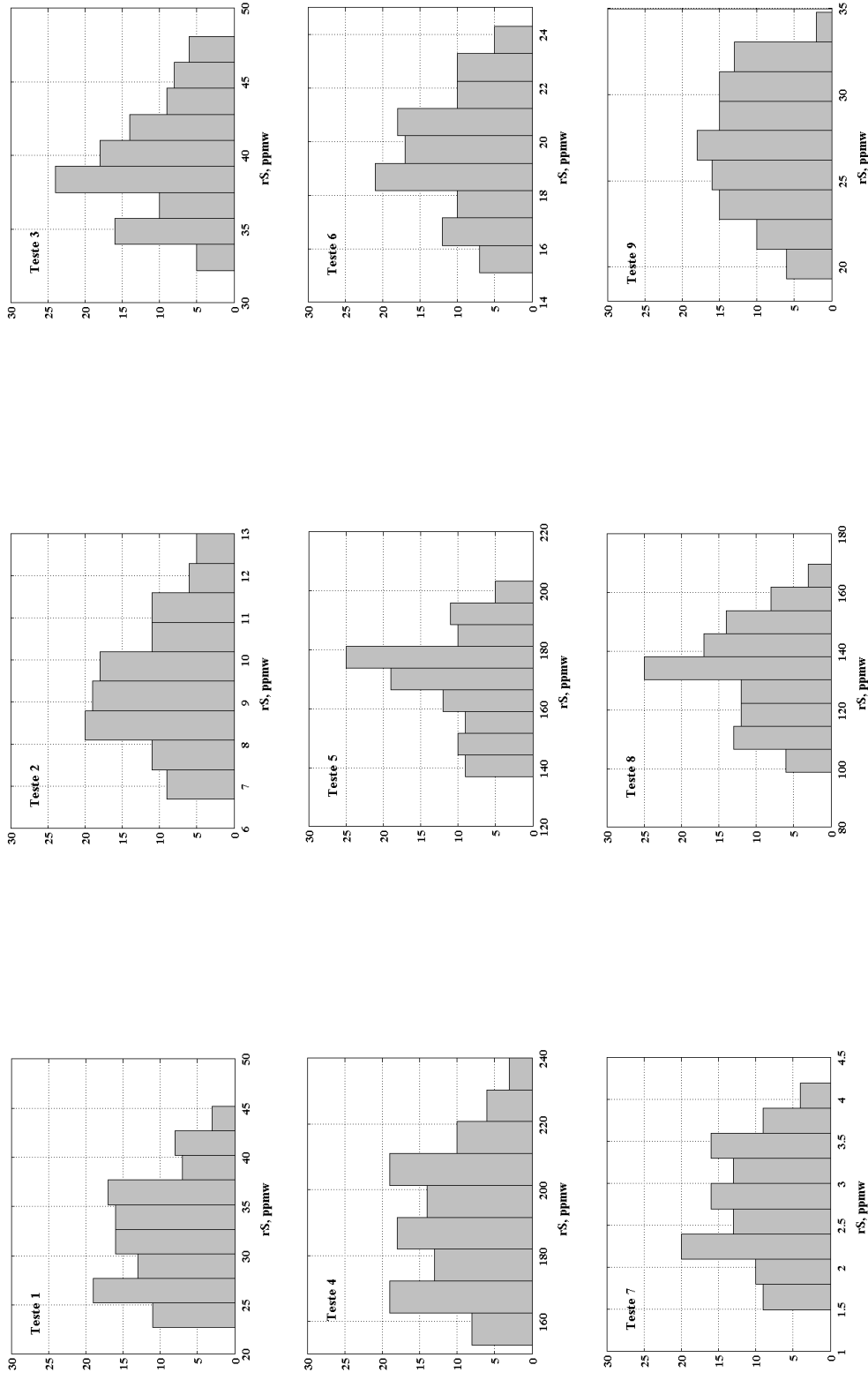


Figura AV.17: Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para a carga C<sub>6</sub>.



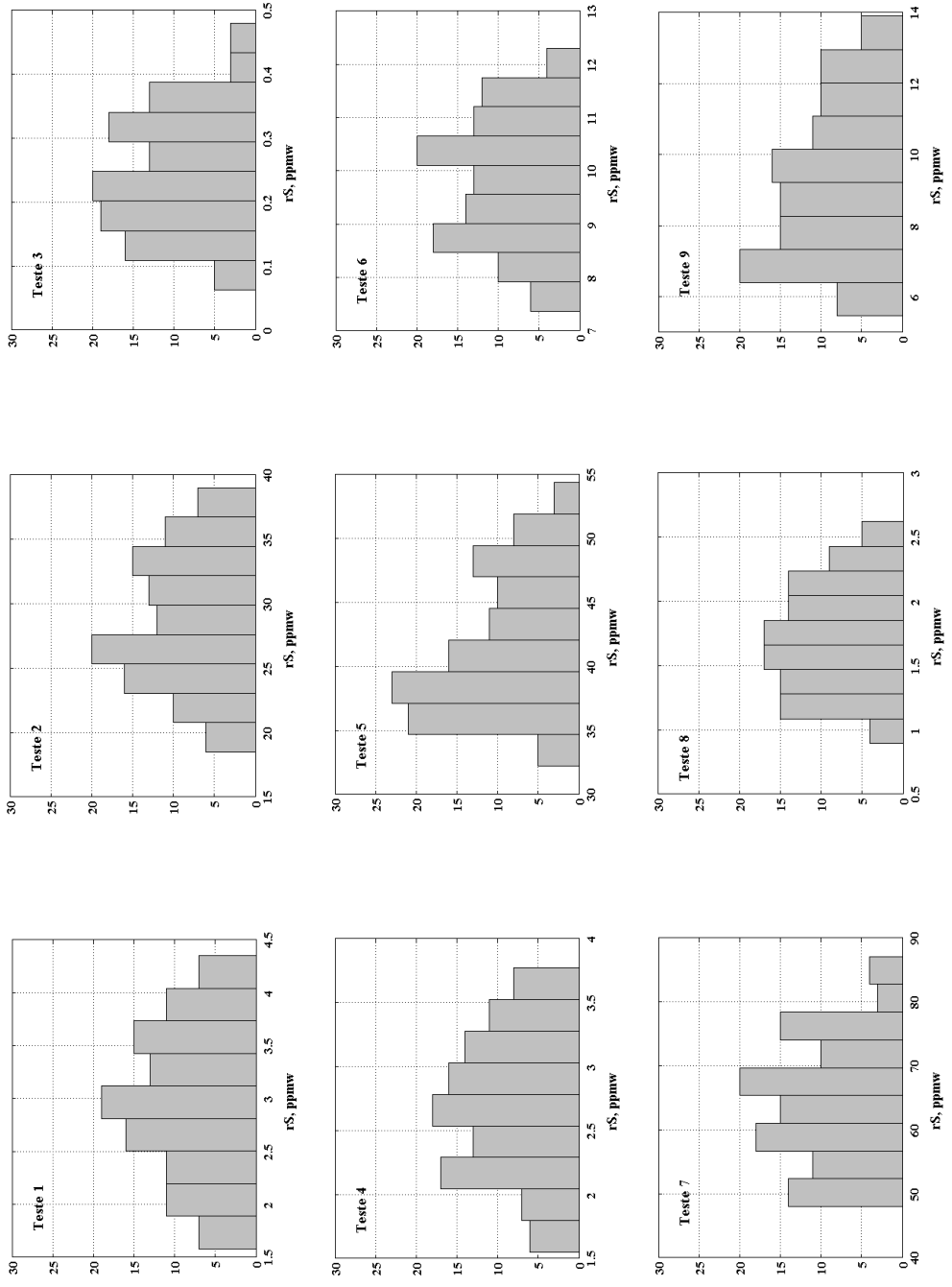


Figura AV.18: Distribuição do enxofre residual calculado com os parâmetros artificiais para a carga C<sub>7</sub>.

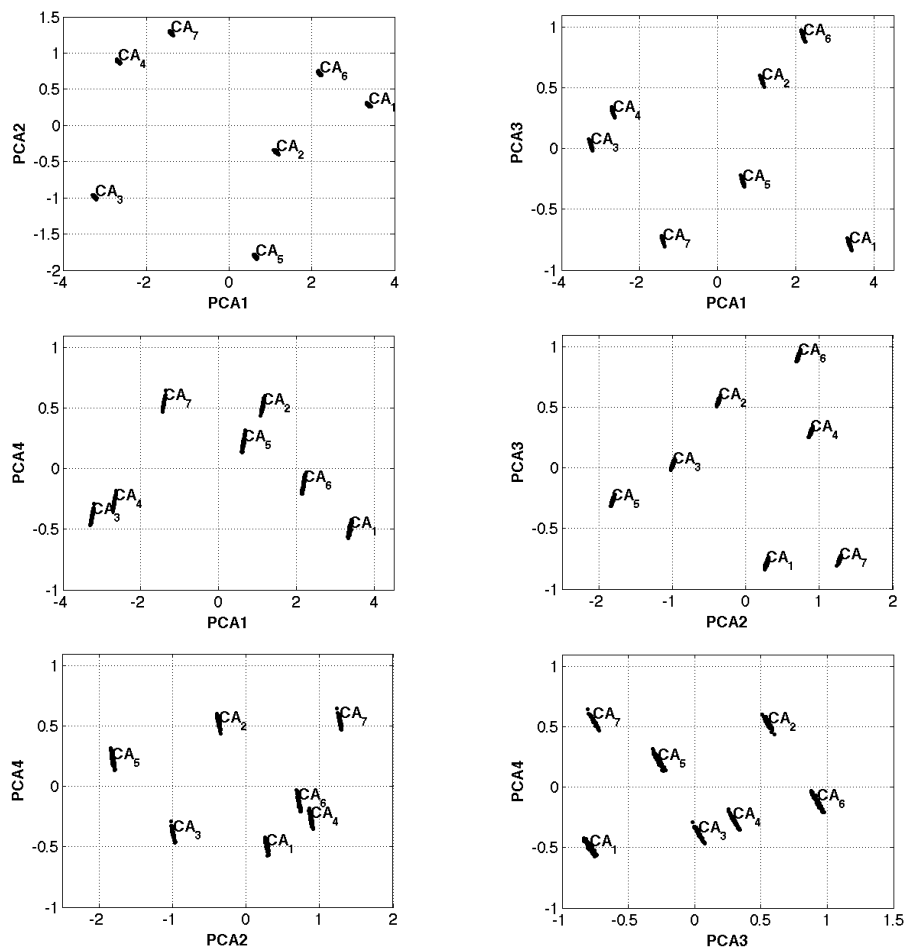


Figura AV.19: Principais componentes das cargas artificiais.

Tabela AV.1: Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga C<sub>1</sub><sup>1</sup>.

Teste	rSexp	rSexp mínimo <sup>2</sup>	rSexp máximo <sup>2</sup>	rScale <sup>3</sup>	rScale mínimo <sup>4</sup>	rScale máximo <sup>4</sup>
1	3,5	2,0	5,0	4,8	2,8	6,8
2	2,2	1,1	3,2	0,9	0,3	1,6
3	10,0	6,7	13,3	10,8	7,9	12,7
4	2,9	1,6	4,2	2,2	1,0	3,5
5	37,0	28,3	45,7	32,9	24,9	39,6
6	67,0	53,4	80,6	62,4	44,6	83,1
7	27,5	20,5	34,5	30,1	20,3	40,6

<sup>1</sup> Todos os valores estão em ppmw

<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos possíveis para o valor experimental considerando a reprodutibilidade.

<sup>3</sup> Valores calculados com os parâmetros reais.

<sup>4</sup> Valores mínimos e máximos calculados com os conjuntos de parâmetros artificiais.

**Tabela AV.2:** Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga C<sub>3</sub><sup>1</sup>.

Teste	rSexp	rSexp mínimo <sup>2</sup>	rSexp máximo <sup>2</sup>	rScale <sup>3</sup>	rScale mínimo <sup>4</sup>	rScale máximo <sup>4</sup>
1	5,6	3,7	7,5	4,9	3,5	8,2
2	27,2	21,0	33,4	23,2	17,1	30,0
3	1,3	-0,1	2,7	0,6	0,3	1,9
4	28,2	20,7	35,8	33,8	24,0	38,0
5	2,0	0,7	3,4	1,1	0,7	3,3
6	43,4	33,4	53,5	43,3	26,2	51,1
7	8,7	6,0	11,4	8,8	6,8	13,2

<sup>1</sup> Todos os valores estão em ppmw<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos possíveis para o valor experimental considerando a reprodutibilidade.<sup>3</sup> Valores calculados com os parâmetros reais.<sup>4</sup> Valores mínimos e máximos calculados com os conjuntos de parâmetros artificiais.**Tabela AV.3:** Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga C<sub>4</sub><sup>1</sup>.

Teste	rSexp	rSexp mínimo <sup>2</sup>	rSexp máximo <sup>2</sup>	rScale <sup>3</sup>	rScale mínimo <sup>4</sup>	rScale máximo <sup>4</sup>
1	4,2	2,5	5,9	3,8	2,1	6,8
2	25,1	18,6	31,6	21,5	14,4	29,8
3	25,1	18,6	31,6	30,6	20,9	37,6
4	3,4	1,9	4,9	0,9	0,3	2,4
5	42,3	32,7	51,9	38,0	24,9	49,6
6	6,5	4,1	8,9	7,5	4,6	11,9

<sup>1</sup> Todos os valores estão em ppmw<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos possíveis para o valor experimental considerando a reprodutibilidade.<sup>3</sup> Valores calculados com os parâmetros reais.<sup>4</sup> Valores mínimos e máximos calculados com os conjuntos de parâmetros artificiais.**Tabela AV.4:** Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga C<sub>5</sub><sup>1</sup>.

Teste	rSexp	rSexp mínimo <sup>2</sup>	rSexp máximo <sup>2</sup>	rScale <sup>3</sup>	rScale mínimo <sup>4</sup>	rScale máximo <sup>4</sup>
1	50,0	39,1	60,9	46,5	29,8	49,4
2	202,0	170,9	233,1	201,6	157,5	259,1
3	5,4	3,3	7,4	6,2	3,6	9,7
4	13,9	9,7	18,1	12,1	9,1	18,7
5	95,0	77,4	112,6	99,1	69,0	125,2

<sup>1</sup> Todos os valores estão em ppmw<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos possíveis para o valor experimental considerando a reprodutibilidade.<sup>3</sup> Valores calculados com os parâmetros reais.<sup>4</sup> Valores mínimos e máximos calculados com os conjuntos de parâmetros artificiais.

**Tabela AV.5:** Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga C<sub>6</sub><sup>1</sup>.

Teste	rSexp	rSexp mínimo <sup>2</sup>	rSexp máximo <sup>2</sup>	rScale <sup>3</sup>	rScale mínimo <sup>4</sup>	rScale máximo <sup>4</sup>
1	47,0	36,6	57,4	34,0	22,7	45,2
2	9,3	6,2	12,4	9,8	6,7	13,0
3	42,3	32,7	51,9	41,0	32,2	48,1
4	172,0	144,5	199,5	196,4	152,9	240,1
5	178,0	149,8	206,2	171,8	136,9	203,4
6	17,5	12,5	22,5	19,7	15,1	24,3
7	2,5	1,3	3,6	2,8	1,5	4,2
8	145,0	120,8	169,2	131,0	98,7	169,7
9	26,4	19,6	33,1	26,5	19,3	34,8

<sup>1</sup> Todos os valores estão em ppmw<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos possíveis para o valor experimental considerando a reprodutibilidade.<sup>3</sup> Valores calculados com os parâmetros reais.<sup>4</sup> Valores mínimos e máximos calculados com os conjuntos de parâmetros artificiais.**Tabela AV.6:** Desempenho dos conjuntos de parâmetros cinéticos artificiais para a carga C<sub>7</sub><sup>1</sup>.

Teste	rSexp	rSexp mínimo <sup>2</sup>	rSexp máximo <sup>2</sup>	rScale <sup>3</sup>	rScale mínimo <sup>4</sup>	rScale máximo <sup>4</sup>
1	3,3	1,9	4,7	3,1	1,6	4,3
2	27,7	20,7	34,7	26,6	18,5	39,0
3	1,1	0,5	1,8	0,3	0,1	0,5
4	2,2	1,1	3,2	2,4	1,5	3,8
5	47,6	37,1	58,1	46,7	32,2	54,4
6	10,5	7,1	13,9	11,3	7,4	12,3
7	62,2	49,4	75,0	64,2	48,0	87,1
8	1,3	0,6	2,0	1,7	0,9	2,6
9	11,2	7,7	14,7	8,6	5,5	13,9

<sup>1</sup> Todos os valores estão em ppmw<sup>2</sup> Valores mínimos e máximos possíveis para o valor experimental considerando a reprodutibilidade.<sup>3</sup> Valores calculados com os parâmetros reais.<sup>4</sup> Valores mínimos e máximos calculados com os conjuntos de parâmetros artificiais.